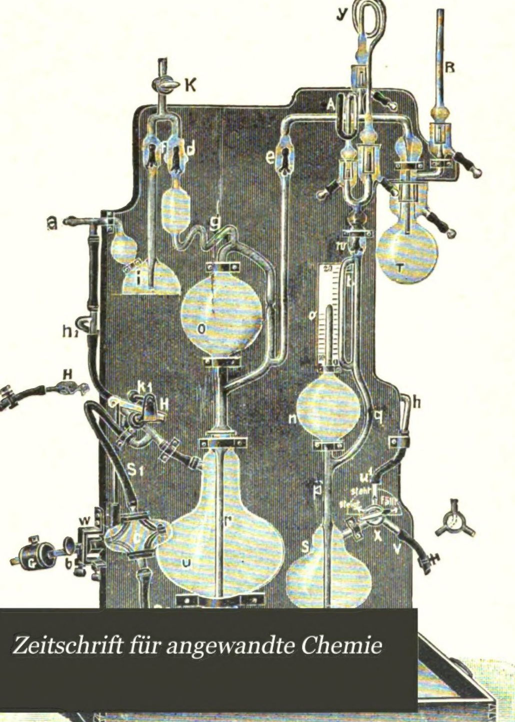


Zeitschrift für angewandte Chemie

Digitized by Google

ARTES VERITAS SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR

Digitized by Google

Chem. Lib
TP
1
.A62

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des

Vereins deutscher Chemiker.

Im Auftrage des Vereins deutscher Chemiker

herausgegeben von

Professor Dr. Berthold Rassow.

19. Jahrgang 1906.

I.

Heft 1—26 (Seite 1—1216).

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1906.

Digitized by Google

Chem.
Harr.
7-28-24
10522

Inhalt.

Seite

H. Precht, Die Entwicklung der Kaliindustrie . . . 1
E. Jänecke, Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser 7
M. Bodenstein, Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft . . . 14
G. Lunge u. R. Stierlin, Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen . . . 21
Fr. Krull, Die Goldgewinnung in den letzten zwanzig Jahren . . . 28
Bekanntmachung betr. Sammlung chemischer Analysen von Gesteinen, Bodenarten und Grundwässern . . . 30
Gewinnung von Salpetersäure und Nitraten aus Luft nach Birkeland u. Eyde. 37
Dr. Leidel, Über Metallfärbung . . . 46
Dr. Busch, Eine neue Synthese von Endiminotriazolen . . . 46
Dr. Henrich, Über Marckwalds Radiotellur . . . 46
C. W. Stachow, Über Wißventile . . . 48
J. H. Vogel, Über Carbid und Acetylen in der Technik und im Laboratorium . . . 49
Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses 1906 . . . 57
H. H. Niedenführ, Zur Frage der zweckmäßigsten Plazierung des Ventilators beim Schwefelsäurekammerverfahren . . . 61
W. C. Heraeus, Schmelzpunktsbestimmungen feuerfester keramischer Produkte 65
H. Ditz, Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat . . . 66
E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne . . . 72
Schury, Über den gegenwärtigen Stand der Abwasserfrage in Stuttgart . . . 79
Dr. Hesse, Über Yohimbin. . . . 80
— Lecanor- und Erythrinsäure . . . 80
Dr. Häußermann, Über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs . . . 80
Dr. Bujard, Über Knallfix . . . 80
C. Schwalbe, Alte und neue Zeugdruckverfahren . . . 81
R. Bernard, Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide . . . 86
D. Aufhäuser, Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittels der Bombe . . . 89

Seite

E. Basch, Zur Deutung technischer Wasseranalysen . . . 92
Neues Vakuumfilter für Laboratoriums- und Hausgebrauch mit Reinigung des Filterkörpers nach ganz neuem Prinzip . . . 95
Die Mineralienproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika . . . 113
K. Fischer, Gewinnung und Verfälschung der wichtigsten Nahrungsmittel . . . 126
G. Keppeler, Strahlungsgesetze und ihre Verwendung zur Messung hoher Temperaturen . . . 127
Dr. Stadlmayr, Neuere Reagenzien . . 127
H. Vieth, Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und medizinischer Wirkung in der Gruppe der Balsamika . . . 128
Die Kontrolle der Nahrungsmitteleinfuhr in den Vereinigten Staaten von Amerika . . 129
E. Hartmann u. F. Benker, Über die Stellung des Ventilators und über einige neue Fortschritte beim Bleikammerprozeß 132
V. Haßreidter, Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen? . . . 137, 522
E. Rüst, Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen) 138
F. Weigand, Essigsaure Gold-Doppelsalze 139
— Kristallisiertes Aurylhydroxyd-Baryum . 139
H. Angenot, Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerales . . . 140
C. Ipsen, Über den Nachweis von Atropin 141
Niederstadt, Die rauchfreie Verbrennung, deren Mittel und Wege zur Abhilfe der Rauchfrage . . . 142
Der deutsche Drogen- und Chemikalienhandel im Jahre 1905 . . . 165
Ad. Engelbrecht † . . . 175
B. Walter, Über Ionen und Elektronen . 175
Dr. Jordis, Was entsteht bei der Auflösung eines Neutralsalzes in der Lösung? 176
Schlegel, Schwarzer Niederschlag auf Wassermessern . . . 176
W. Massot, Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit . . . 177, 233
R. Seldis, Der Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation . . . 181
C. Bender, Zur Verkokungsprobe. . . . 183
L. Schucht, Analytisches aus der Superphosphatindustrie . . . 183

Digitized by Google

	Seite
E. Wöhler, Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812 187,	571
Die Edelmetallproduktion der Welt	210
Die Konsolidierung der kanadischen Chemikalien- und Drogenindustrie.	212
Dr. Plath, Eine neue Dichtungsart für Steinzeugrohre	224
G. Dettmar, Die Vorschriften, Normalien und Leitsätze des Verbandes deutscher Elektrotechniker	225
W. Küster, Bildung und Zersetzung des Blutfarbstoffs	229
A. Voigt, Über Stabilität des Zelluloids .	237
F. Winteler, Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses	237
R. Messel, Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses	238
Hamburger Verein für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung: Brief an die Redaktion	239
Die Kapitalien der amerikanischen Industrie	260
Kampferindustrie von Formosa und Japan.	261
H. Kauffmann, Über die Umwandlung der radioaktiven Elemente	270
Dr. Seel, Desinfektionsmittel mit besonderer Berücksichtigung neuerer Präparate . . .	271
Robert Haaß †	272
L. M. Wohlgemuth, Zur Begründung einer chemischen Reichsanstalt	273
H. Reckleben u. G. Lockemann, Über Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Arsenwasserstoff	275
G. Lunge, Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen.	283
Dr. Engel, Über die Baudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen	283
K. Voigt, Über die Stabilität des Zelluloids	286
Die Goldproduktion der Welt im Jahre 1905	304
Das Warenzeichengesetz in den Vereinigten Staaten	304
Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten	311
Generalversammlung des Verbandes und Vereins deutscher Spiritusfabrikanten	311
Tagung des Vereins für Ton-, Zement- und Kalkindustrie	312
A. Gutbier, Über das Atomgewicht des Palladiums	318
M. Busch, Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Benzylidenbasen der aliphatischen Amine	319
Dr. Plath, Über neue Messungen an Zentrifugalpumpen	319
Dr. Arthur Urbanczyk †	320
F. Flury, Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1905 321,	377
P. Rohland, Über die Hydratation des Portlandzementes	327
F. Raschig, Schwefelbestimmung im Pyrit	331
— Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser	334
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses	334
Verein der Zellstoff- und Papierchemiker .	360
F. Raschig, Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins	367
Dr. Bredig, Chemische Kinetik in konz. Schwefelsäure und Bestimmung sehr kleiner Wassermengen in derselben	367
E. Mohr, Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Aminopyrazole	367
A. Lottermoser, Die Kolloide in Wissenschaft und Technik	369
Chr. Rudolph, Über die Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin . .	384
W. Fahrion, Zur Analyse der Seifen .	385
Amerikanische Mineralienproduktion 1905 .	403
54. ordentliche Generalversammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland	407
1. Generalversammlung des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten . .	408
24. Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland . . .	408
Begründung einer chemischen Reichsanstalt.	409
R. Hansa, Strom- und Kanalsysteme in ihrer geographisch-wirtschaftlichen Bedeutung	415
H. Bauer, H. Cavendish, Dr. Seel, Milchanalyse nach Bordas u. Touplain	416
K. Goldschmidt, Der Diebstahl von Fabrikgeheimnissen.	417
A. Stutzer, Zur Begründung einer chemischen Reichsanstalt	419
G. Schulze-Pillot, Versuche an Steinzeug-Zentrifugalpumpen der deutschen Ton- und Steinzeug-Werke A.-G.	420
Chemische Gesellschaft zu Heidelberg . . .	456
Dr. Kühn, Die Schwefelsäure und die chemische Düngerindustrie	461
Dr. Laves, Verfeinerung analytischer Methoden in der Entwicklung der Nahrungsmittelchemie.	463
Wilhelm Schroers †	464
F. M. Feldhaus, Zur ältesten Geschichte des Schießpulvers in Europa	465
F. Krull, Ein neues Milchpräparat . . .	467
R. Bensemann, Analyse des Salpeters	471
Ed. Donath, Zur Trennung von Wolfram und Zinn	473
E. Rüst, Zur Untersuchung von Formaldehydpastillen	474
M. Neumann, Das Niedenführsche Intensivsystem II	474
Gestaltung des Außenhandels im Jahre 1905	499
Außenhandel der Vereinigten Staaten . . .	499
Die Mineralienproduktion von Peru	501
Hüttenbetriebe in Colorado	501
Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte E. V.	505
Gottlieb Beckmann †	506
Dr. Eichengrün, Umgehung von Patent- und Wortschutz in der Schweiz	511
P. Diergart, Wie soll Geschichte der Naturwissenschaften, insonderheit der Chemie, betrieben werden?	512
J. Ephraim, Die Wortzeichen für pharmazeutische Produkte	513
M. Dennstedt, Über die vereinfachte Elementaranalyse für technische Zwecke II	517
P. Gerlinger, Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers	520
Th. Meyer, Die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozeß	523
M. Wohlgemuth, Über die Giftarten in chemischen Fabriken	525
Über die Trusts in Amerika	547
Der Außenhandel Österreich-Ungarns in Waren der chemischen Industrie im Jahre 1905 .	549
Verein der Kalksandsteinfabriken	556

Digitized by Google

Seite
Der Verband deutscher Färbereien und chemischen Waschanstalten 558
C. Otto, Elektrische Stahlerzeugung . . . 561
E. Hartmann u. F. Benker, Über Konzentration von Schwefelsäure . . . 564
W. Massot, Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit (Nachtrag) 566
O. Mohr, Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905 . . . 566, 619
M. Wohlgemuth, Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen 569
Magnesitablagerungen in Kalifornien . . . 596
Die chemische Industrie der Schweiz im Jahre 1904 597
Der Handel mit natürlichen Farben in Rußland 597
Ausfuhr von Naphtaprodukten aus Batum im Jahre 1905 598
H. Ost, Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren . 609
D. Stavorinus, Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung 615
P. Friedländer, Über Schwefelfarbstoffe 615
S. Duckworth, Anwendung von elektrolytischem Chlor bei der Textilbleiche . . 624
Produktion von Phosphaten in den Vereinigten Staaten 642
Konsolidierungen und Trusts 643
Tätigkeit des Reichsversicherungsamtes im Jahre 1905 645
E. Glinzer, Technische Heizwertbestimmung fester, flüssiger und luftförmiger Brennstoffe 655
Philip, Neuerungen auf dem Gebiete der Gerberei 655
E. Donath, Die fossilen Kohlen 657
O. Pohl, Über den Alkoholgehalt des Brotes 668
G. Heller, Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure 669
G. Schliebs, Nochmals zur Ventilatorfrage im Schwefelsäurekammerbetrieb . . 671
Englands Außenhandel im Jahre 1905 . . . 692
Londoner Bericht über Terpentinöl und Kolophonium 1905 694
Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das IV. Quartal 1905 und das I. Quartal 1906 694
Dr. Ephraim, Arzneimittel und Wortmarkenschutz 703
C. Weigelt, Ein deutsches Wasserbuch und kleinere Beiträge zur Frage der chemischen Selbstgesundung der natürlichen Gewässer 703
R. Heinz, Füllmaterial für Schwefelsäuretürme 705
H. Rabe, Winkelkörper für Reaktionstürme (Berichtigung) 708
A. Eichengrün, Umgehung des Wortschutzes für pharmazeutische Präparate in der Schweiz 708
W. Grillo, Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 712
Der Außenhandel Italiens. 727
Der Außenhandel Bulgariens im Jahre 1905 727
Bergbau in Frankreich und Algerien. . . . 727
Mineralienproduktion in Großbritannien im Jahre 1905 728
Außenhandel der Schweiz im Jahre 1905. . 728
Kupfererzeugung im Jahre 1905 729
W. Massot, Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1905 737
J. H. Vogel, Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker 748
L. Ubbelohde, 1. Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua 753
2. Neuartiges, abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum in Verbindung mit zwei Formen des abgekürzten Kompressionsmessers 756
— Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen 756
K. Beck, Apparat zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf 758
Die Kupferproduktion der Welt 775
Die Produktion von Platin 775
Der Außenhandel Japans 775
Außenhandel Spaniens im Jahre 1905 . . . 776
Die Zinkgewinnung Polens im Jahre 1905 . 776
VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom am 26. April bis 3. Mai 1906
Allgemeiner Bericht 786, 833, 894
Abteilungssitzungen 788, 845, 895
Lunge u. Berl, Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß 807, 857, 881
Die Roheisenerzeugung 819
Indigokultur in British-Indien 819
Die Gesamtausbeute an Gold 819
Stahlerzeugung in den Vereinigten Staaten 820
Stahlerzeugung in Großbritannien 820
Spaniens Eisenindustrie 1905 820
Bergbau in Holländisch-Ostindien 820
Wie lange reichen unsere Eisenerzlager noch? 821
Steinkohlengewinnung Polens 822
Eine chemische Reichsanstalt? 869
Arbeiterausschüsse in Preußen 869
Mineralienproduktion Queenslands im Jahre 1905 870
Adolph Emmerling † 879
Dr. Hirschstein, Erste Hilfe bei Unfällen im chemischen Laboratorium . . . 880
Die Werke der Neu-Jersey Zinc. Co. zu Palmerton 932
Der Außenhandel Frankreichs 934
Internationaler Verein der Lederindustrie-Chemiker 937
H. Claaßen, Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1905 945
L. Michaelis, Über das Ultramikroskop und seine Anwendung in der Chemie . . 948
E. Hartmann u. F. Benker, Der Niedenführsche Intensivbetrieb nach dem D. R. P. 140 825 953
H. Angenot, Über die Trennung des Wolframs vom Zinn 956
Wohlgemuth, Die Rechtsverhältnisse der höheren industriellen Angestellten 957
Die rumänische Petroleumindustrie im Jahre 1905 968
Der internationale Ausschuß für Carbid und Acetylen 972
H. von Jüptner, Einige Fragen aus der Chemie des Eisens 972
Generalversammlung des Papierindustrie-Vereins 973
A. Neuburger, Die Apparate zur Verwertung des Luftstickstoffs 977
W. Fahrion, Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905 . . . . 985, 1045

Digitized by Google

Seite
H. Ost, Studien über Zelluloseacetate . . 993
Der Chemikalienmarkt in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1905 . . 1000
Seifenfabrikation in Japan 1012
XIII. Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft zu Dresden 1016
Dr. Hinrichsen, Theorie der Lösungen 1024
W. Ostwald, Die chemische Reichsanstalt 1025
C. Duisberg, Über den chemischen Hochschulunterricht für Lehramtskandidaten . 1027
S. Littmann, Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe 1029, 1081
E. Erdmann, p-Phenylendiamin als Kosmetikum und „Eugatol“ als sein Ersatz . 1053
Bakuer Naphtaindustrie 1062
Fuchs, Technische Stickstoffassimilation 1071
Donath, Die Fortschritte der drahtlosen Telegraphie 1072
von Bolton, Das Tantal und die Tantallampe 1072
Bericht über die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg am 6.—9. Juni 1906 1073
J. Hoffmann, Studien über das Knappsche Borultramarin. 1089
F. Michel, Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan . . 1095
Die Eisenindustrie Indiens 1111
Hort, Die Wärmeausnützung in unseren Kraftmaschinen 1120
Lange, Mercerisieren, Seidenfinish, Nitrozellulose, Ätzmittel (Hyraldit und Rongalyt) 1120
E. Strauß u. B. Gschwendner, Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe . . 1221
G. Lunge, Füllmaterial für Schwefelsäuretürme. 1125
E. Hartmann u. F. Benker, Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß 1125, 1188
Bergbau in Neusüdwales im Jahre 1905 . . 1143
Die japanische Glasfabrikation 1144
V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Nürnberg 1148
Der zweite deutsche Kalitag 1158
van't Hoff, F. Rinne, Schreiber, und Zimmermann, Die wissenschaftliche Erforschung der Kalilager . . 1159
Gräßner, Die Chemie im Dienste des Kalisyndikats 1165
H. Bucherer, Die Teerfarbenchemie in den Jahren 1904 und 1905 . . . . 1169, 1221
S. Littmann, Praktische Beiträge zur Bleikammertheorie 1177
H. Weil, Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen . . . 1195
H. Ost, Zur Geschichte der Strontianentzuckerung 1196
H. Mastbaum, Über die Beurteilung der Branntweine 1197
Fichter, Über elektrolytische Reduktionen 1210
– Über Schwefelfarbstoffe 1210
Rudolf Knietsch † 1217
M. Simonis u. R. Rieke, Elektrische Versuchsöfen mit kleinstückiger Kohlewiderstandsmasse 1231
F. Krull, Der Hydrolith 1233
Fortmann, Über die chemisch-technische Reichsanstalt 1248
J. Meyer, Über die Eisenkohlenstoffverbindungen 1248
E. Wedekind, Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1905 . . . . 1249, 1293
K. Winkelblech, Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen 1260
H. Thiele u. R. Calberla, Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzgemischen bei Temperaturen, die den Siedepunkt der gesättigten Lösung wesentlich überschreiten 1263
Produktion der Bergwerke, Salinen und Hütten im deutschen Reiche und in Luxemburg während des Jahres 1905 1273
Der deutsche Außenhandel im Jahre 1905 . 1273
Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie 1275
Zum fünfzigjährigen Jubiläum der Teerfarbenindustrie 1281
Das erste Patent der Teerfarbenindustrie. . 1282
W. H. Perkin, Zur Geschichte des ersten Anilinfarbstoffs 1282
A. v. Baeyer, Über Anilinfarben . . . 1287
H. Schreib, Zur Frage der Flußwasserreinigung 1302
Die rheinische Braunkohlenindustrie 1904/05 1303
Bauxit- und Aluminiumindustrie 1305
Th. Meyer, Das Gasfilter in der chemischen Industrie 1313
M. Klar, Neuerungen auf dem Gebiete der Holzverkohlung 1319
Th. Fischer, Der Erstarrungsgrad von Paraffin 1323
F. Henrich, Versuche mit frisch geflossener Vesuvlava, ein Beitrag zur Kenntnis der Fumarolentätigkeit 1326
M. Busch, Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Nitrozellulose . 1329
L. Deutsch, Zuschrift an die Redaktion 1329
Die Gewerbeinspektion in Preußen im Jahre 1905 1335
Erkrankungsverhältnisse in einigen chemischen Betrieben 1336
Die Kohlenförderung in Rußland 1338
A. Werner, Zur Valenzfrage 1345
E. Abel, Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1905 1352
G. Lockemann, Über die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparate . . 1362
J. Hoffmann, Gewinnung des Borsulfides aus Ferrobor 1362
Rau, Über „Technik einst und jetzt“ . . 1376
W. Will, Untersuchungen über Zelluloid . 1377
W. Bruno, Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird. 1387
R. Cohn, Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphtaleïnlösung durch Alkohol 1389
Bericht über die Fortschritte in der Düngerindustrie für das Jahr 1905 1390
Bericht des deutschen Braunkohlenindustrie-Vereins über das Geschäftsjahr vom 1./4. 1905—31./3. 1906 1398
Bericht des Reichsschatzamtes über Arbeiten auf dem Gebiete der Branntweinsteuerbefreiungsordnung für die Zeit vom 1./10. 1904 bis 30./9. 1905 1400
Kupfergewinnung und -verbrauch in den Vereinigten Staaten von Amerika im letzten Jahrzehnt 1400
Schweizerische chem. Industrie und Farbenfabrikation im Jahre 1905 1401

Digitized by Google

Seite
H. P. Weidig † 1407
Hanauer, Über die Bedeutung einer Welthilfssprache für den Chemiker 1480
E. Kloeppel, Der Entwurf des neuen schweizerischen Patentgesetzes 1409
A. Eichengrün, Ein neues Formaldehyd-Desinfektionsverfahren, das Autanverfahren 1412
A. Binz, Über die Addition von Alkali an Indigo 1415
F. Haber, Optische Analyse der Industriegase 1418
E. Glinzer, Die Heizwertbestimmung flüssiger Brennstoffe mit dem Junkersschen Kalorimeter 1422
H. Leiser, Neuerungen in Laboratoriumsapparaten 1426
G. P. Droßbach & Co., Zuschrift an die Redaktion 1427
Lage der chemischen Industrie 1431
Galizische Petroleumindustrie im Jahre 1905 1432
Die Eisenerzeugung der Welt 1432
R. Hase † 1439
Loevy, Die analytische Betriebskontrolle der Goldbergwerke 1440
Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg am 6.—9. Juni 1906
1. Sitzung des Gesamtvorstandes 1441
2. Festsitzung 1468
3. Geschäftliche Sitzung 1489
Der auswärtige Handel Rußlands 1480
Die Einfuhr und Ausfuhr Griechenlands im Jahre 1905 1481
Westaustraliens Produktion von Mineralien im Jahre 1905 1482
Bergbau und Mineralienindustrie von Rhodesia 1482
E. Pescheck, Eine Abänderung des O. Foersterschen Fettextraktionapparates . . 1513
Der Zoll auf Kunstseide in den Vereinigten Staaten 1527
Die Mineraliengewinnung in Kanada . . . 1528
Der Außenhandel Japans 1528
Neuer kubanisch-amerikanischer Handelsvertrag 1529
Monazit in Transvaal 1529
Dankschreiben von Prof. van 't Hoff . . 1536
W. v. Bolton, Das Tantal und die Tantallampe 1537
E. Seligmann, Über den Nachweis stattgehabter Erhitzung von Milch . . . 1540
R. Jürgensen, Über die Extraktion der Oliventrester durch Schwefelkohlenstoff oder durch Tetrachlorkohlenstoff 1546
A. Wiesler, Beitrag zur Zuckerbestimmung im Harn 1547
Der heutige Stand der chemischen Industrie in Belgien 1560
Die Jahresberichte der bayerischen Fabriken- und Gewerbeinspektoren für 1905 1562
Die Bergbauindustrie von Japan 1562
Petroleumproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika 1562
N. Caro, Über einheimische Stickstoffquellen 1569
Lehner, Die Kunstseide 1581
O. Röhm, Aus der Fabrikation des Leuchtgases 1585
G. Neumann, Großindustrie und Patentgesetz. 1587
Natürliche Soda in Mexiko 1594
Die Aluminiumindustrie Britisch-Indiens . . 1594
Herstellung von Cordit und Schießbaumwolle in Japan 1594
O. Silberrad, H. A. Phillips und H. J. Merriman, Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit . . . 1601
Holde, Über aktuelle Fragen der Fettchemie 1604
E. Schmidt, Essig, sein hygienischer Wert und die Methoden der Unterscheidung des Alkoholessigs von der Essigessenzlösung . 1610
Englische Rübenzuckerindustrie 1623
Chemische Großindustrie Österreichs 1624
Verwendung von Farben und gesundheitsschädlichen Stoffen in Österreich 1624
Die Bergwerksproduktion Österreichs im Jahre 1905 1625
78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart:
Allgemeiner Bericht 1633
Abteilungssitzungen . 1627, 1641, 1670, 1687
H. H. Niedenführ † 1631
Stockmeier, Über die Explosionen in der Aluminiumbronzefarbenindustrie . . . 1665
M. Dennstedt u. F. Haßler, Zur Schwefelbestimmung im Pyrit 1668
H. Haehn, Vakuumdestillierapparat für feste Stoffe 1669
S. Littmann, Zuschrift an die Redaktion 1670
Besuch des American Institute of Mining Engineers in Hannover am 18./8. 1906 . 1695
E. Jordis, Zur Chemie der Silikate . . 1697
M. Neumann, Zur Theorie des Gloverturmprozesses und über die Herstellung der Schwefelsäure in Türmen 1702
L. Schucht, Beiträge zur Titration der Phosphorsäure 1708
A. Kleine, Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung. 1711
M. Hankel, Membranfilterpresse 1712
Flury, Chemie auf der bayerischen Landesausstellung 1713
Kochsalzindustrie Rußlands 1735
Mineralproduktion von Norwegen 1735
Englands Alkali- usw. Werke im Jahre 1905 1735
C. Duisberg, Wanderungen und Wandelungen der Teerfarbenindustrie 1745
F. Raschig, Gedanken über Katalyse . 1748
G. Lockemann, Beleuchtungstabellen . 1763
Die chemische Industrie auf der Weltausstellung in Mailand 1764
11. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger Chemiker in Dessau am 23. bis 25. September 1906 1769
Internationaler Verein der Leder-Industrie-Chemiker („I. V. L. I. C.") 1769
Opiumhandel in China 1781
Zukunft der Le Blanc-Sodawerke 1782
Produktion von Brom in den Vereinigt. Staat. 1783
Aluminiumproduktion der Vereinigten Staaten 1784
Eisenhandel und -produktion Schwedens im Jahre 1905 1784
Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie 1785
K. Kraut, Über die Verbreitung des Nickels und Kobalts in der Natur 1793
A. Wiesler, Über den Goldgehalt des Meerwassers 1795
E. J. Constam u. R. Rougeot, Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen . . 1796
J. M. Liebig, Über Turmfüllungen . . . 1806
A. Müller, Bemerkungen über Glühkörper aus Kunstseide, sog. „Kupferzelluloseglühkörper" 1810

Digitized by Google

Seite

„Society of Chemical Industry“: Generalversammlung in Manchester 1812
Deutschlands Spiritusmarkt im Jahre 1905 . 1826
Wiskonsiner Zinkdistrikt 1826
Bergbau in der Türkei 1828
Außenhandel Portugals im Jahre 1905 . . 1829
Der neue deutsch-schwedische Handelsvertrag 1829
Wertverzollung von Teerfarbstoffen in Österreich-Ungarn 1829
Der Salinenbetrieb Österreichs im Jahre 1905 1830
Sanitätskongreß 1834
E. Laves, Dr. Rudolf Hase † 1841
F. Foerster, Quantitative Metallbestimmungen durch Elektrolyse 1842, 1889
G. Lunge u. A. Rittener, Bestimmung der Kohlensäure für sich oder in Gemischen mit anderen, durch Alkalilaugen absorbierbaren Gasen (Schwefelwasserstoff, Chlor) 1849
G. Lunge, Zur Schwefelbestimmung im Pyrit 1854
L. Ubbelohde, Abhängigkeit der Siedepunkte der Erdöldestillate vom Barometerstande 1855
R. Fanto, Über Säurezahlen 1856
A. Müller, Nichtrostender Sandbadbrenner 1857
Die Oktobertagung der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei 1858
Die Lage der Schwefelindustrie 1875
Zinkindustrie Amerikas im Jahre 1905 . . 1876
Handel und Industrie der Niederlande im Jahre 1905 1877
Erdölindustrie des Elsaß 1879
Rohland, Über die Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksodafabrik 1895
Die Eisenerzgewinnung der Vereinigten Staaten von Amerika 1910
Die rumänische Großindustrie 1910
Der neue spanische Zolltarif 1912
A. Werner, Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen 1913
Mitteilung des Vorstandes über die Verschmelzung von Redaktion und Geschäftsstelle . 1919
Oskar von Grueber † 1919
Ephraim, Karsten u. Wiegand, Zum Entwurf eines neuen schweizerischen Patentgesetzes, nebst einer Resolution des Märkischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker 1921
F. Rochussen, Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle 1926, 1955
G. Lunge, Über die Vorgänge im Gloverturm und in den Bleikammern 1931
V. Versammlung der internat. Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in Bern 1906 1933
Säurefabrikation in den Vereinigten Staaten 1944
Einfuhr von chemischen Erzeugnissen usw. nach Brasilien 1944, 1945
Vanadiumerz in Peru 1945
Rückvergütung der Steuer für Alkohol usw. zu gewerblichen Zwecken in Japan . . . 1945
Eisenindustrie in England 1945
Schwefelproduktion und -ausfuhr Siziliens im Jahre 1905 1946
Österreichs Eisenproduktion 1946
K. Winkelblech, Ein Beitrag zur Chemie der Kolloide 1953
G. Neumann, Die Handhabung des deutschen Patentgesetzes 1961

Seite

G. Lunge u. H. Großmann, Zur Bestimmung von Verbrennungswärmen nach Parr 1963
E. J. Constam, Berichtigung 1963
Farbenindustrie, Düngemittelindustrie und Paraffinindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika 1975, 1976
Glasfabrikation in Japan 1976
Die Industrie Dänemarks im Jahre 1905 . 1977
Handel Norwegens 1905 1977
Stahlkartell in Wales 1980
Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie 1980
G. Bredig, Bemerkungen zu Raschigs „Gedanken über Katalyse“ 1985
v. Cochenhausen, Die Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen . . . 1987, 2023
R. Heinz, Über Turmfüllungen 1993
Handel Chinas im Jahre 1905 2004
Kautschukkultur Indiens im Jahre 1905 . . 2004
Das Heskett-Mooresche Verfahren zur Behandlung von Eisenerzen 2004
Der Bergbau Norwegens 1905 2006
Die chemische Industrie in Italien während des III. Quartals 1906 2007
Der Arbeitsmarkt im September 1906 . . . 2009
Zanner, Über verlorene Wärme bei der Schwefelsäurefabrikation und ihre Nutzbarmachung 2016
A. Eichengrün, Das Schweizer Patentgesetz und die Schweizer Contrefaçons . . 2017
Amtliche Bestimmungen über Nahrungs- und Genußmittel in den Vereinigten Staaten von Amerika 2038
Über ein neues Vorkommen von Vanadium in Peru 2040
Zinnproduktion und -verbrauch Indiens . . 2041
Mitteilung des Vorstandes 2049
R. Luther, Über Katalyse und Verwandtes 2049
G. Lunge, Zur Kenntnis der Kollodionwolle 2051
O. Lutz, Friedrich Beilstein † 2058
Hauptversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 2060
Der deutsche Außenhandel mit Großbritannien 2072
Mineralproduktion Australiens 2072
Die industrielle Tätigkeit in Norwegen im Jahre 1905 2072
C. Duisberg, Wichtige Entscheidung der Vertreter der chemischen Industrie über die Konkurrenzklausel 2081
F. Raschig, Über Katalyse. (Entgegnung an die Herren Bredig und Luther 2083
A. Genthe, Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses 2087
Feigensohn, Zuschrift an die Redaktion: „Über Turmfüllungen“ 2099
Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker 2101
Bakuer Naphtaindustrie 2103
Die russische Naphtaindustrie 1905 2103
Handel Spaniens mit Mineralien und Metallen im Jahre 1905 2103
Änderung der Anlage B zur Eisenbahn-Verkehrsordnung 2104
Dr. Goose, Moderne Kontrolle von Feuerungsanlagen 2112
F. Riedel, Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darstellung 2113

Digitized by Google

	Seite
E. Kochs, Weitere Beiträge zur Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades tonerdehaltiger Silikate	2122
Vaubel & Scheuer, Zur Frage der Bestimmung der Gerbsäure in Gerbstoffen	2130
J. Hoffmann, Gewinnung von Borsulfid aus Manganborid	2133
Verhandlungen der 46. Jahresversammlung des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Bremen 1906	2134
Marktbericht über Kampfer und ätherische Öle	2135
Bergbau und Hüttenwesen in Schweden	2136
E. H. Miller †	2141
Nemes, Bestimmung des Fluors in Blenden und Röstgasen	2142
C. R. Böhm, Berichtigung	2142

Referate.

Literatur- und Patentreferate:

I. Angewandte Chemie:

1. Allgemeines 336, 577, 759, 1897.
2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren: 96, 482, 762, 1198, 1363, 1513, 1900
3. Pharmazeutische Chemie: 190, 388, 577, 959, 1097, 1134, 1392, 1994.
4. Agrikulturchemie: 145, 715, 1331.
5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 32, 287, 672, 1004, 1204, 1334, 1548, 1863.
7. Gerichtliche Chemie: 2001.
8. Elektrochemie: 297, 681, 1589, 2029.
9. Photochemie: 585, 2002.

II. Technische Chemie:

1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit): 194, 338, 489, 586, 960, 1135, 1518, 1720, 1901, 2061.
2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung: 35, 102, 239, 528, 625, 1011, 1551, 1613.
3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben): 339, 925, 1104, 1934.
4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien: 430, 2064.
5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung: 348, 769, 1904, 1964.
6. Explosivstoffe, Zündstoffe: 151, 252, 353, 590, 1054, 1234, 1429, 1972.
7. Mineralöle, Asphalt: 592, 1057.
8. Kautschuk und Guttapercha: 537, 1058, 1430.
9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel: 253, 684.
10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin: 542, 685, 1264.
11. Ätherische Öle und Riechstoffe: 199, 1723.
12. Zuckerindustrie: 255, 593, 1771.
13. Stärke und Stärkezucker: 397, 1235.
14. Gärungsgewerbe: 491, 719, 1236.
15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide): 203, 302, 496, 688, 1266.
16. Teerdestillation, organische Präparate und Halbfabrikate: 432, 1059, 1774.
17. Farbenchemie: 66, 163, 398, 498, 634, 720, 1523.
18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck: 159, 258, 1473, 1813.
19. Natürliche Farbstoffe: 259, 1819.
20. Gerbstoffe und Leder, Holzkonservierung: 206, 401, 637, 1819.

III. Rechts- und Patentwesen: 402, 691, 2031.

Sitzungsberichte.

72, 119, 120, 311, 360, 407, 408, 409, 456, 505, 556, 937, 972, 1016, 1148, 1153, 1210, 1329, 1339, 1369, 1428, 1627, 1633, 1641, 1670, 1687, 1766, 1769, 1788, 1812, 1834, 1858, 1913, 1933, 2060, 2101, 2134.

Internationaler Kongreß für angewandte Chemie: 170, 555, 786, 788, 833, 845, 894, 895.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: 37, 69, 113, 162, 210, 260, 304, 357, 403, 451, 499, 547, 596, 642, 692, 727, 775, 819, 869, 932, 968, 1012, 1062, 1111, 1143, 1207, 1241, 1273, 1303, 1335, 1367, 1398, 1431, 1480, 1527, 1560, 1593, 1623, 1689, 1735, 1781, 1826, 1875, 1909, 1944, 1975, 2002, 2038, 2073, 2102, 2135.

Bücherbesprechungen.

41, 75, 121, 171, 218, 266, 312, 361, 410, 456, 507, 557, 649, 700, 732, 779, 825, 873, 938, 974, 1020, 1066, 1115, 1154, 1211, 1243, 1276, 1307, 1340, 1373, 1403, 1435, 1485, 1532, 1565, 1598, 1628, 1659, 1691, 1789, 1835, 1882, 1949, 1980, 2011, 2045, 2076, 2108 2138.

Digitized by Google

Verein deutscher Chemiker.

Mitteilungen des Vorstandes: 461, 464, 879, 1248, 1407, 1439, 1536, 1631, 1919, 2016, 2049, 2079.

Hauptversammlung: 608, 656, 704, 736, 784, 831, 944, 1024, 1073, 1158, 1280, 1441, 1468, 1489.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine:

Aachen 464.
Belgien 48, 270, 654, 1023, 1376, 1664, 2142.
Berlin 270.
Frankfurt a. M. 270, 1408.
Hamburg 175, 368, 415, 655, 879, 1312.
Hannover 174, 318, 461, 654, 1158, 1695, 1792, 1841, 1886.
Märkischer Bezirksverein 126, 224, 319, 512, 703, 1072, 1440, 1888, 2079.
Mittelfranken 46, 176, 224, 318, 608.
Mittel- und Niederschlesien 126, 270, 1439.
Neu-York 272, 512, 2141.
Oberrhein 127, 272, 366, 704, 1071.
Oberschlesien 176, 270, 320, 1248, 1919.
Rheinland 368, 511, 656, 1792.
Rheinland-Westfalen 126, 1120, 1312, 1744, 2112.
Saar 270, 2079.
Sachsen-Anhalt 1887.
Sachsen-Thüringen 223, 1279.
Württemberg 79, 270, 416, 655, 1886, 2080.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 1.** **5. Januar 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., **und Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Precht: Die Entwicklung der Kaliindustrie 1.
E. Jänecke: Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser 7.
M. Bodenstein: Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft 14.
G. Lunge und R. Stierlin: Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen 21.
Fr. Krull: Die Goldgewinnung in den letzten zwanzig Jahren 28.
Bekanntmachung betr. Sammlung chemischer Analysen von Gesteinen, Bodenarten und Grundwässern 30.

Referate:

Anordnung der Referate 31; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 32; — Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 35.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Kristiania: Gewinnung von Salpetersäure und Nitraten aus Luft nach Birkeland und Eyde 37; — Wien; — Berlin; — Hamburg; — Wittenberg; — Königsberg; — Handelsnotizen 39; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 40; — Bücherbesprechungen: A. v. Baeyers gesammelte Werke 41; — Patentlisten 42.

Verein deutscher Chemiker:

Mittelfränkischer Bezirksverein: Dr. Leidel: Über Metallfärbung; — Prof. Dr. Busch: Eine neue Synthese von Endiminotriazolen; — Dr. Henrich: Über Marckwalds Radiotellur 46; — Bezirksverein Belgien: C. W. Stachow: Über Wißventile 48.

Die Entwicklung der Kaliindustrie.

Zur Erinnerung an die vor 50 Jahren erfolgte bergmännische Erschließung des Staßfurter Kalisalzlagers.

Von H. Precht-Neustaßfurt.

(Eingeg. d. 9. 12. 1905.)

Vor etwa 4 Jahren veranstaltete die Königlich-preußische Berginspektion zu Staßfurt im Auftrage Seiner Exzellenz des Herrn Ministers für Handel und Gewerbe aus Anlaß des fünfzigjährigen Bestehens des Staßfurter Salzbergbaues eine Feier, bei welcher die Vertreter der verschiedenen Behörden und sämtlicher Kaliwerke anwesend waren. Diese Feier galt der Erinnerung an den Tag St. Barbara (Schutzpatronin des Bergbaues), den 4. Dezember, an welchem im Jahre 1851 das Abteufen des ersten Schachtes in der Stadt Staßfurt in der Nähe der Bode begonnen und derselbe zu Ehren des Handelsministers von der Heydt auf dessen Namen getauft wurde. Es waren etwa 4 Jahre erforderlich, um den Schacht bis an das Kalisalzlager abzuteufen. Bei einer Teufe von $122^1/_4$ Lachtern = 255,5 m erreichte man Anfang Januar 1856 unter dem Salztone das Kalisalzlager, und zur Erinnerung an dieses Ereignis, welches man wohl als das wichtigste in der Geschichte des deutschen Kalisalzbergbaues betrachten kann, erlaube ich mir, den Vereinsmitgliedern und Freunden des Vereins zum 50jährigen Jubiläum der Erschließung des Kalisalzlagers folgendes Gedenkblatt zu widmen.

Im ersten Vierteljahre 1856 wurde der Schacht v. d. Heydt durch das Kalisalzlager bis zu dem darunter liegenden Steinsalz weiter abgeteuft und dabei ca. 6000 dz Kali als wertloser Abraum auf die Halde gestürzt. Das Ziel, welches damals von der Bergwerksverwaltung verfolgt wurde, war auf die Gewinnung des Steinsalzes gerichtet, und daher bemühte man sich, im Steinsalzlager so schnell wie möglich einen Bergbau zu betreiben. Auch trug man sowohl bei der Berg- und Salineninspektion wie bei dem Oberbergamte Bedenken, die leicht löslichen Kalisalze durch Bergbau zu gewinnen; erst die Bemühungen des damaligen Chefs der preußischen Bergverwaltung, Krug von Nidda, erwirkten die Ermächtigung des Handelsministers (Erlaß vom 13. November 1858), die Abraumsalze durch einen Querschlag aufzuschließen. Als man jedoch in diesem Querschlage eine gesättigte Lauge und Schlagwetter antraf, stellte man den Betrieb wieder ein, und dadurch wurden die Aufschlußarbeiten um etwa $1^1/_2$ Jahre hinaus-

Digitized by Google

geschoben. Nachdem die Laugenzuflüsse sich nach und nach verlaufen hatten, entschloß man sich im März 1860 dazu, den angefangenen Querschlag fortzusetzen und die Kalisalzlagerstätte näher zu untersuchen. Diese Arbeit lieferte eine große Menge explosiver Gase.

Inzwischen waren mit dem im Jahre 1856 beim Abteufen des Schachtes gewonnenen Kalisalze Versuche angestellt, dasselbe sowohl zur Fabrikation als auch in der Landwirtschaft zu verwenden. Besonders zeigte der Oberberghauptmann Krug von Nidda Interesse für die Nutzbarmachung der Kalisalze und auch der damalige Chemiker der Zuckerfabrik in Staßfurt, Dr. Adolf Frank, bemühte sich sehr um die Verwertung des Carnallits zur Darstellung von Chlorkalium, aber erst im Jahre 1861 gelang es ihm, von einem Hamburger Hause, Philippi & Speier, das für eine Fabrikanlage erforderliche Kapital zu erhalten. Er begann mit dem Bau der Fabrikanlage im Mai 1861 und eröffnete den Betrieb am 1. Oktober desselben Jahres. Gleichzeitig befaßte sich auch die Firma Vorster & Grüneberg in Köln, die in Kalk bereits eine Fabrik für Kalisalpeter und Pottasche besaß, mit dem Bau einer in größerem Maßstabe angelegten Fabrik, welche im Januar 1862 unter Michels in Betrieb kam. In demselben Jahre wurden noch zwei weitere Fabriken in Staßfurt begründet, welche sämtlich aus Kalirohsalz, einem Gemenge von Carnallit, Kieserit und Steinsalz, Chlorkalium darstellten.

Die weitere Entwicklung der Chlorkaliumfabrikation fand vorzugsweise in unmittelbarer Nähe von Staßfurt im Herzogtum Anhalt statt, wo die anhaltische Regierung infolge der auf preußischer Seite erzielten günstigen Aufschlüsse zwei Schächte abteufen ließ und dadurch die Begründung der Gemeinde „Leopoldshall" herbeiführte. Der Ausgangspunkt für diese beiden Schächte, deren Bau am 1. Juli 1858 auf freiem Felde, etwa 2000 m südöstlich von den Staßfurter Schächten begonnen wurde, war so glücklich gewählt, daß man in verhältnismäßig kurzer Zeit das Salzlager erreichte. In der Umgegend dieser Schächte wurden in wenigen Jahren zahlreiche Fabriken erbaut, und bereits 1870 hatte die Fabrikation von Chlorkalium eine solche Ausdehnung angenommen, daß damit der Bedarf für die Industrie zur Darstellung von Kalisalpeter und Pottasche sowie anderer Kalisalze vollkommen gedeckt werden konnte. Bis 1870 stieg die Zahl der Fabriken auf etwa 30, von denen mehrere unter Bildung von Aktiengesellschaften vereinigt wurden.

Das gewonnene Chlorkalium wurde fast ausschließlich für die Weiterverarbeitung in anderen chemischen Fabriken verwendet, denn gleichzeitig mit dem Bau der Staßfurter Chlorkaliumfabriken wurden an der unteren Elbe und am Rhein Salpeterfabriken begründet, und auch die Darstellung der Pottasche nach dem Le Blancschen Prozeß wurde bereits in dieser Zeit in verschiedenen Gegenden Deutschlands aufgenommen. Der Absatz von Kalisalzen für landwirtschaftliche Zwecke machte dagegen nur sehr langsame Fortschritte. Die Chlorkaliumfabriken versuchten zwar, die Abfallprodukte der Chlorkaliumfabrikation zu trocknen und als gemahlenes Kalidüngesalz in den Handel zu bringen, aber die Einführung desselben in die Landwirtschaft ging nur sehr langsam von statten. Besonders bemühte sich Dr. A. Frank, die Kalidüngung einzuführen, und hatte sich zu diesem Zwecke auch an den Altmeister der Chemie, Justus von Liebig, gewandt. In einem Briefe, den Liebig am 26. Februar 1865 von München aus an Dr. Frank in Staßfurt schrieb, heißt es: „Das Kalisalzlager in Staßfurt ist ein großes Glück für unsere Landwirte und Rübenbauer".

Im Jahre 1865 wurde im anhaltinischen Bergwerke zu Leopoldshall das neue Mineral, der Kainit, in ausgedehnter Lagerstätte entdeckt, und es zeigte sich, daß dasselbe für landwirtschaftliche Zwecke besser verwendbar war, als das in Fabriken aus Abfallprodukten dargestellte Düngesalz. Die Gewinnung von Kainit entwickelte sich in den ersten Jahren derartig, daß 1871 ca. 326 000 dz gefördert wurden; die Förderung zeigte aber alsdann wieder einen erheblichen Rückgang, und erst durch die Aufschließung dieses Minerals im Salzbergwerk Neu-Staßfurt nahm die Verwendung des Kainits als Düngemittel einen erneuten Aufschwung. Durch eine geschickte kaufmännische Tätigkeit und durch eine neue Untersuchungsmethode, welche gestattete, den Kaligehalt im Kainit schnell zu bestimmen und somit eine scharfe Kontrolle über die geförderten Produkte auszuüben, stieg der Absatz sehr rasch. Im dritten Jahre der Kainitförderung (1880) betrug der Absatz in Neu-Staßfurt bereits 822 000 dz. Ich habe diesen Aufschwung in der Kalidüngung miterlebt und noch in freudiger Erinnerung.

Die Kalidüngung nahm jetzt mit Riesenschritten zu. Sie wurde wesentlich gefördert durch zwei hervorragende Landwirte in der Altmark, Rimpau in Cunrau und Schultz in Lupitz. Rimpau, der Begründer der Moorkultur, erzielte auf den Moordämmen

Digitized by Google

und Schultz auf leichtem Sandboden die großartigsten Resultate durch die Kainitdüngung. Beide erhielten infolge ihrer Verdienste für die Landwirtschaft die goldene Medaille. Durch scharfsinnige Beobachtungen in seinem landwirtschaftlichen Betriebe kam Schultz-Lupitz zu der Ansicht, daß die Pflanzen, insbesondere die Leguminosen, durch eine intensive Düngung mit Kainit und Phosphorsäure den Luftstickstoff aufnehmen und für das Pflanzenwachstum nutzbar machen können. Er berichtete über seine Beobachtungen zuerst am 3. Februar 1882 im landwirtschaftlichen Verein zu Gardelegen und veröffentlichte sie in einer Schrift: „Die Kalidüngung auf leichtem Boden, ein Wort der Erfahrung an seine Berufsgenossen", welche 1884 bereits in dritter Auflage erschien. Aus dieser Schrift möchte ich hier an dieser Stelle zwei Sätze mitteilen, um zu zeigen, mit welcher Schärfe Schultz-Lupitz die Bedeutung der Kalidüngung erkannte. Es heißt Seite 25: „Der Kainit ist das Hauptmittel, um den Stickstoff, diesen vagabondierenden Luftstoff und großen Lebensträger, festzuhalten und für das Pflanzenwachstum nutzbar zu machen", und Seite 81: „Die Kalifrage ist heute nicht mehr allein eine Frage des Ersatzes des Kalistoffes im Boden, sondern sie ist im eminenten Sinne heute eine Stickstofffrage, eine Frage geworden, wie man überall, in jeglicher Wirtschaft, sich diesen teuersten aller Pflanzennährstoffe, diesen Lebensträger, selbst erarbeiten und zu Rate zu halten vermag". Das von Schultz-Lupitz verfolgte Wirtschaftssystem wurde aber von seiten der Agrikulturchemiker stark angegriffen; z. B. veröffentlichte der Direktor des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Göttingen, Prof. Dr. G. Drechsler, über das Wirtschaftssystem in Lupitz 1884 eine umfangreiche Schrift, in welcher dasselbe angegriffen und für die Dauer als nicht anwendbar bezeichnet wurde. Er hielt an der damals allgemein gültigen Ansicht fest, daß Pflanzen Luftstickstoff nicht aufzunehmen vermögen. Aber nur wenige Jahre vergingen, bis die Erfahrungen von Schultz-Lupitz in seiner praktischen Landwirtschaft durch die Vertreter der Wissenschaft bestätigt wurden, denn im Jahre 1886 veröffentlichte Prof. Dr. Hellriegel in Bernburg auf der Naturforscherversammlung in Berlin seine epochemachende Forschung der Assimilation von Luftstickstoff durch die Knöllchen der Leguminosen. Die Hellriegelschen Untersuchungen fanden unter den Agrikulturchemikern bald Anerkennung, und wenige Monate nach der Naturforscherversammlung veröffentlichte Prof. Dr. J. König in Münster i. Westf. seine preisgekrönte Arbeit über die Frage: „Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren?", in welcher er auf Seite 43—50 über die Hellriegelschen Versuche berichtete. Er schließt diesen Bericht mit folgenden Worten: „Aus diesen höchst interessanten und bedeutsamen Versuchen Hellriegels ergaben sich folgende Schlußfolgerungen:

Die Papilionaceen sind mit ihrem Bezug an Stickstoffnahrung nicht einzig auf den Boden angewiesen; die Stickstoffquellen, welche die Atmosphäre bietet, haben für diese Pflanzenfamilie die allerhöchste Bedeutung; sie können allein schon genügen, dieselbe zu einer normalen und üppigen Entwicklung zu bringen.

In der geringen Menge gebundenen Stickstoffes, welche sich in der Luft vorfindet, ist die Nährquelle nicht — oder wenigstens bei weitem nicht allein — zu suchen. Die Papilionaceen besitzen vielmehr die Fähigkeit, sich den freien Stickstoff der Luft für ihre Lebenszwecke nutzbar zu machen, und bestehen die sog. Leguminosenknöllchen und die dieselben bewohnenden Mikroorganismen zu der Ernährung der Papilionaceen, insbesondere zu der Assimilation des Stickstoffes in enger, tätiger Beziehung".

Das Wirtschaftssystem von Schultz-Lupitz, welches darin besteht, daß man nur mit Kali und Phosphorsäure düngt und künstlichen Stickstoffdünger nicht verwendet, ist also durch Hellriegel wissenschaftlich bestätigt worden und hat zur Ausdehnung der Kalidüngung auf leichtem Boden erheblich beigetragen. Für den Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker dürfte es wohl angemessen sein, daß man sich Anfang Oktober 1911 des 25jährigen Jubiläums der Hellriegelschen Veröffentlichungen erinnert und damit gleichzeitig auch das 50jährige Jubiläum der Inbetriebsetzung der ersten Kalifabrik verbindet.

Trotz der Assimilation des freien Stickstoffes aus der Luft durch die Pflanzen behält die künstliche Düngung mittels Salpeter, Ammoniaksalz, Kalkstickstoff und anderer stickstoffhaltiger Düngemittel seine volle Bedeutung, und die Kaliindustrie wird jede neue Erfindung zur Überführung des atmosphärischen Stickstoffes in Stickstoffverbindungen mit Freuden begrüßen, wenn es gelingt, den künstlichen Stickstoffdünger zu billigem Preise herzustellen. Ebenso ist es selbstverständlich, daß jede Zunahme der

Digitized by Google

Düngung mittels Phosphorsäure für die Kalidüngung fördernd wirkt. Die Kalidüngung würde nicht die Bedeutung erlangt haben, wenn nicht die Phosphorsäuredüngung erhebliche Fortschritte gemacht hätte, und die Berichte über die Feier des 25jährigen Bestehens des Vereins deutscher Düngerfabrikanten am 26. Januar 1905 gaben ein getreues Bild über die Zunahme der Superphosphatfabrikation in den letzten 25 Jahren. Ferner hat die großartige Erfindung der Entphosphorung des Eisens zur Entwicklung der Kalidüngung erheblich beigetragen, denn das Thomasphosphatmehl ist diejenige Phosphorsäurequelle, welche bei der Kalidüngung am meisten verwendet wird.

Von 1861—1880 wurde die Produktion der Kalibergwerke und Kalifabriken in freier Konkurrenz verkauft. Als aber neben den beiden fiskalischen zwei Privat-Bergwerke, Douglashall bei Westeregeln und Neu-Staßfurt, in Betrieb gekommen waren, stellte sich die Notwendigkeit heraus, die Absatz- und Preisverhältnisse durch ein Syndikat zu regeln, um einer Preisschleuderung mit dem wertvollen Naturprodukte, worüber nur Deutschland verfügt, vorzubeugen. Es wurden verschiedene Syndikate, 1880 auf 4, 1884 auf 5, 1888 auf 10, 1899 auf 3, 1902 auf 3 und 1905 auf 5 Jahre abgeschlossen. Durch die Bildung der Syndikate war die Rentabilität der Kaliwerke bisher eine günstige und immer weitere Kreise der Kapitalisten und Spekulanten befaßten sich mit der Gründung neuer Bergwerke. Die Anzahl der Kaliwerke ist rapide gewachsen, und es mußte daher vom Kalisyndikat stets für erneuten Absatz gesorgt werden. Da die Anwendung der Kalisalze in der Industrie beschränkt ist und, wie schon hervorgehoben, der Bedarf durch die Ende der 70er Jahre bestehenden Fabriken bereits gedeckt werden konnte, so mußte ein erhöhter Absatz in der Landwirtschaft gesucht werden. Die Verwendung des Chlorkaliums für die Darstellung von Pottasche und Kalihydrat hat zwar in den letzten 10 Jahren zugenommen, aber dagegen ist der Absatz für andere Produkte, wie z. B. Kalisalpeter, Kaliumchromat usw. zurückgegangen, so daß die Industrie nur einen mäßigen Mehrverbrauch an Kalisalzen zu verzeichnen hat. Der landwirtschaftliche Konsum stieg dagegen bedeutend, wie aus den jährlich mitgeteilten Zahlen des Kalisyndikats (diese Z. 1905, S. 875) zu ersehen ist. Vergleicht man den Absatz aller Kaliprodukte nach ihrem Gehalt an reinem Kali, so ergibt sich, daß etwa 80% in der Landwirtschaft und 20% in der Industrie verbraucht werden. Der absoluten Menge nach aber finden mehr als 90% für landwirtschaftliche Zwecke Verwendung, da man erhebliche Mengen Kalirohsalze mit niedrigerem Kaligehalt als Kalidünger ausstreut. Dieser große Aufschwung in dem Verbrauch an Kali als Pflanzennährstoff ist außer den bereits erwähnten Umständen zurückzuführen auf die Tätigkeit der Agrikulturabteilung des Kalisyndikats in Verbindung mit den landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Die hervorragendsten Agrikulturchemiker (ich nenne nur die Namen Hellriegel, Maercker, Fleischer und Wagner) haben mit großem Erfolge die Wirkung des Kalidüngers auf die Kulturgewächse studiert und ihre Beobachtungen in zahlreichen Schriften veröffentlicht. Auch der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft gebührt ein großes Verdienst an der Einführung und dem Vertrieb der Kalisalze, wodurch sie erhebliche Einnahmen erzielte, welche für Düngungsversuche und für die großen landwirtschaftlichen Wanderausstellungen Verwendung fanden. In der Agrikulturabteilung des Kalisyndikates sind viele Agrikulturchemiker tätig, welche in allen Ländern die erzielten Resultate der Düngungsversuche zusammenstellen und in den Sprachen der meisten Kulturländer veröffentlichen. Es sind bis jetzt 1034 Schriften bearbeitet und zum größten Teil mit vorzüglichen Abbildungen über die Wirkung der Kalisalze ausgestattet worden, die zur Belehrung der Landwirte dienen.

Nachdem ich in vorstehendem die Grundlagen für die Entwicklung der Kaliindustrie dargelegt habe, komme ich jetzt auf die weitere Entstehung der Kaliwerke zurück. Von der ursprünglichen Kalifundstätte ging man zur weiteren Aufschließung der Kalisalzlager am Nordrande des Harzes entlang. 1883 kam das Kalisalzbergwerk Aschersleben in Betrieb, und 1886 wurde zuerst in der Provinz Hannover bei Vienenburg von der Gewerkschaft Hercynia Kalisalz gefördert. Die deutschen Solvaywerke errichteten im Herzogtum Anhalt ein neues Kalisalzbergwerk, welches sie 1889 fertig stellten, und 1891 wurde im Herzogtum Braunschweig das erste Kalisalzbergwerk Thiederhall bei Wolfenbüttel betriebsfertig. Die weiteren Begründungen der Kaliwerke fanden vorzugsweise nördlich und westlich vom Harze statt, und südlich vom Harze wurde zu jener Zeit, vor 10 Jahren, nur ein Werk betriebsfertig, die Gewerkschaft Glückauf bei Sondershausen, und zwar in einem Gebiete, wo sich in neuester Zeit eine rapide Entwicklung der Kaliindustrie gezeigt hat. Auch südwestlich vom Thüringer Walde, an

Digitized by Google

der Werra, wurden Kalisalze erbohrt und eine Anzahl Werke begründet, die aber erst in diesem Jahrhundert den Betrieb eröffnet haben. Das Gebiet der Kalisalzablagerungen hat sich somit als ein sehr umfangreiches erwiesen und erstreckt sich gegenwärtig von der Werra bis Mecklenburg, wo neben dem Kalisalzbergwerk in Jessenitz ein zweites Werk in Lübtheen in Betrieb gekommen ist. Die nebenstehende Tabelle gibt an, in welcher Reihenfolge die gegenwärtig zum Kalisyndikat gehörenden Werke demselben beigetreten sind, und die mit den laufenden Nummern versehene Karte zeigt die geographische Lage der 28 ältesten Kaliwerke.

1. Königl.-preußisches Salzbergwerk zu Staßfurt und Bleicherode.
2. Herzogl.-anhaltisch. Salzbergwerk zu Leopoldshall.
3. Aktiengesellschaft konsol. Alkaliwerke z. Westeregeln.
4. Gewerkschaft Neu-Staßfurt bei Staßfurt.
5. Aktien-Ges. Kaliwerke Aschersleben zu Aschersleben.
6. Gewerkschaft Ludwig II zu Staßfurt.
7. Gewerkschaft Hercynia zu Vienenburg.
8. Aktiengesellschaft Deutsche Solvaywerke zu Bernburg.
9. Aktiengesellschaft Thiederhall zu Thiede.
10. Gewerkschaft Wilhelmshall zu Anderbeck.
11. Gewerkschaft Glückauf bei Sondershausen.
12. Gewerkschaft Hedwigsburg bei Hedwigsburg.
13. Gewerkschaft Burbach zu Beendorf bei Helmstedt.
14. Gewerkschaft Carlsfund zu Groß-Rhüden.
15. Gewerkschaft Beienrode bei Königslutter.
16. Gewerkschaft Kalisalzbergwerk Asse zu Wittmar.
17. Aktiengesellschaft Kaliwerke Salzdetfurth zu Salzdetfurth.
18. Aktiengesellschaft Mecklenburgische Kali-Salzwerke Jessenitz zu Jessenitz.
19. Gewerkschaft Hohenzollern bei Freden.
20. Gewerksch. Justus I zu Volpriehausen.
21. Gewerkschaft Kaiseroda zu Tiefenort.
22. Gewerkschaft Einigkeit zu Ehmen.
23. Gewerkschaft Hohenfels zu Hohenfels.
24. Kalisalzbergwerk der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft.
25. Gewerkschaft Alexandershall zu Berka a. d. Werra.
26. Gewerkschaft Wintershall zu Heringen a. d. Werra.
27. Gewerkschaft Johannashall bei Beesenstedt.
28. Gewerkschaft Heldburg b. Salzungen.

Digitized by Google

Gegenwärtig herrscht in der Kaliindustrie eine solche Gründerperiode, wie sie in anderen Industriezweigen wohl kaum vorgekommen ist, und wenn auch durch die Gründungen bereits manches verfehlte Unternehmen entstanden ist und noch entstehen wird, so kann man aber schon jetzt annehmen, daß die Anzahl der Kaliwerke innerhalb 10 Jahren sich mindestens verdoppelt. Schon jetzt sind mehrere Werke betriebsfertig, die die Förderung im nächsten Jahre aufnehmen werden. Es ist wohl kaum denkbar, daß der Verbrauch der Kalisalze in der Landwirtschaft in gleichem Maße steigt, und wenn die Förderung der einzelnen Werke so gering wird, daß sich der Betrieb kaum lohnt, und eine Verständigung bei der größeren Anzahl der Werke immer schwieriger wird, so ist wohl die Befürchtung vorhanden, daß eine freie Konkurrenz eintreten und damit vielleicht der Ruin der Kaliindustrie herbeigeführt wird. In welcher Weise dann die Entwicklung der Kaliindustrie verlaufen wird, läßt sich gegenwärtig noch nicht übersehen.

Das bei dem ersten Aufschluß der Kalisalze im Jahre 1856 geförderte Rohsalz, der Carnallit, ist auch gegenwärtig noch das Hauptprodukt der meisten Kaliwerke, und nur in wenigen Bergwerken sind die durch Zersetzung des Carnallits entstandenen sekundären Salze ausschließlich vorhanden. Der Carnallit bildet seit Anfang der Kaliindustrie das hauptsächlichste Rohmaterial für die Verarbeitung der Kalisalze zu reineren Produkten, und nur in einigen Fabriken wird das sekundäre Hartsalz verarbeitet. Das gemahlene Rohsalz, welches ohne chemische Verarbeitung für die Landwirtschaft in einer Menge von jährlich etwa 18 000 000dz in den Handel kommt, besteht gegenwärtig zum größten Teil aus Hartsalz, während der in den früheren Jahren ausschließlich gelieferte Kainit, welcher an dem Ausgehenden der Kalisalzlagerstätten vorkommt, jetzt in geringerer Menge abgebaut wird. Der Kainit ist nur mit Steinsalz verunreinigt, während das Hartsalz aus drei Mineralien, Sylvin, Kieserit und Steinsalz besteht. Der Kaligehalt ist in den meisten Fällen der gleiche, etwa $12^1/_2$% reines Kali. In der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die beiden Produkte nur im Wasser- und Chlornatriumgehalt. Der Wassergehalt im Kainit ist etwa 10% höher als im Hartsalz; dafür hat das Hartsalz einen um 10% höheren Chlornatriumgehalt. Außer dem Kalirohsalz wird selbstverständlich für die Landwirtschaft eine große Menge fabrikatorisch gewonnener hochprozentiger Kalisalze geliefert. Es kommen Düngesalze mit 20, 30 und 40% Kali in den Handel, und ferner werden in erheblichem Umfange Chlorkalium, Kaliummagnesiumsulfat und Kaliumsulfat verwendet. Die Agrikulturabteilung des Kalisyndikates gibt darüber Aufschluß, welches von den genannten Kalidüngesalzen am besten Verwendung findet, wobei die Art der Kulturpflanzen, die Bodenverhältnisse, Preise und Transportkosten zu berücksichtigen sind.

Der gemahlene Carnallit wird infolge seines hohen Chlormagnesiumgehaltes und der hygroskopischen Eigenschaften als Düngesalz nur wenig verwendet. Da er im Vergleich zum Kainit und Hartsalz als minderwertig betrachtet wird, so ist im Syndikatsvertrage vorgesehen, wann ein Salzgemisch als Carnallitsalz oder als Nichtcarnallitsalz anzusprechen ist. Zu diesem Zweck ist in den Syndikatsverträgen seit 1899 eine Untersuchungsmethode vorgeschrieben, die ich bereits 1879 in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlicht hatte, und die darauf begründet ist, daß man das Chlormagnesium des Carnallits in absolutem Alkohol lösen kann, während sämtliche in den Handel kommende Nichtkarnallitsalze kein in Alkohol lösliches Chlormagnesium enthalten. Durch Titrierung des in Alkohol löslichen Chlors läßt sich diese durch das Syndikat vorgeschriebene Untersuchungsmethode rasch ausführen. Für die Bestimmung des Kaligehaltes gibt es bisher keine Titriermethode, sondern sämtliche Kalibestimmungen müssen gewichtsanalytisch ausgeführt werden. Man verwendet aber gegenwärtig zur Fällung des Kalis in den meisten Fällen Überchlorsäure an Stelle des früher verwendeten Platinchlorids.

Für die Verarbeitung der Kalisalze sind die chemischen Grundlagen seit 1861 kaum verändert worden, und nur die dazu verwendeten mechanischen Einrichtungen zeigen gegenwärtig ein ganz anderes Bild als die der von 1860—1870 erbauten Chlorkaliumfabriken. Es würde aber zu weit führen, die Einzelheiten an dieser Stelle zu beschreiben. Das Kaliumsulfat, welches jetzt zu Düngungszwecken in erheblichem Maße verwendet wird, stellt man ausschliesßlich durch Wechselzersetzung von Chlorkalium mit Magnesiumsulfat in wässeriger Lösung dar, während es früher in den nach dem Le Blancschen Prozeß arbeitenden Pottaschefabriken durch Zersetzung des Chlorkaliums mittels Schwefelsäure gewonnen wurde. Die in mehreren Fabriken betriebene Pottaschefabrikation nach dem Le Blancschen Prozeß ist fast vollständig eingestellt worden und dafür der Magnesia-Pottasche-Prozeß des Salzberg-

Digitized by Google

werkes Neu-Staßfurt an die Stelle getreten, welcher es ermöglicht, das Kaliumcarbonat direkt aus Chlorkalium in wässeriger Lösung in großer Reinheit darzustellen.

Von den wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Kaliindustrie sind die umfangreichen Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff, welche in den Sitzungsberichten der Königlich preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin veröffentlicht wurden, an erster Stelle zu erwähnen. van 't Hoff begann diese Arbeiten 1896, und das erste Heft erschien am 11. Februar 1897, Seite 69 der genannten Berichte. Von dieser Arbeit wurden von 1897—1905 42 Hefte veröffentlicht. Die Untersuchungen, bei denen Herr Prof. van 't Hoff von einer größeren Anzahl seiner Schüler, insbesondere von Herrn Prof. Dr. W. Meyerhoffer unterstützt wurde, werden etwa noch $1^1/_2$ Jahre fortgesetzt. Der erste Teil derselben ist in dem Werke: „Die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen von J. H. van 't Hoff, Braunschweig 1905", zusammenhängend erschienen, und die Fortsetzung wird im zweiten Bande veröffentlicht, in welchem auch die Kalksalze und borsauren Salze berücksichtigt werden. Ein eingehender Bericht über die van 't Hoffschen Arbeiten würde hier zu weit führen. Auch werden diese Untersuchungen voraussichtlich in einem Referate über den Vortrag: „Die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser", den Herr Privatdozent Dr. Ernst Jaenecke in dem Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher Chemiker am 10. Dezember gehalten hat, berücksichtigt. Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die Mitglieder des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt bereits die Freude hatten, den ersten Teil der umfangreichen Untersuchungen von Herrn Prof. van 't Hoff selbst durch einen Vortrag in Staßfurt am 17. März 1901 zu hören.

Neustaßfurt, den 12. Dezbr. 1905.

Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser.

Vortrag, gehalten am 10. 12. 1905.

Von Dr. Ernst Jänecke, Privatdozent.

(Eingeg. d. 16./12. 1905.)

Meine Herren! Es ist mir der sehr ehrenvolle Auftrag zu teil geworden, hier über das Entstehen der Kalilager aus dem Meerwasser zu berichten. Es steht wohl außer allem Zweifel, daß die Salzlager wirklich durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind. Die Salzmenge jedoch, welche im Meerwasser enthalten ist, ist verhältnismäßig so gering, daß es nicht möglich erscheint, daß die Salzlager durch einfaches Austrocknen der Meere entstanden sind. Ein Meer von 5000 m Tiefe würde beispielsweise durch Austrocknen zu einem Salzlager von noch nicht 100 m Mächtigkeit Veranlassung geben. Man erklärt sich daher die Bildung der Salzlager nach Ochsenius so, daß in Buchten ein stärkeres Verdunsten vor sich ging, und diesen Buchten durch das Meer stets neue Mengen Salz zugeführt wurden. Eine Barre verhinderte das Zurückfließen der konzentrierten Laugen in das Meer, und dadurch war es möglich, daß sich derartig große Salzlager haben bilden können, wie wir sie jetzt vorfinden. Einen ähnlichen Vorgang kann man noch jetzt an der Bucht Karabugas im Kaspischen Meere beobachten. Nach Berechnung von v. Baer werden dieser täglich 350000 t Salze zugeführt. Ich möchte nun aber mehr den inneren Vorgang beim Verdunsten betrachten und meine Aufgabe zunächst dahin formulieren: wie ist es möglich, daß aus einer Lösung, welche auf 1000 g 27 g Kochsalz 0,7 g Chlorkalium, 3,4 g Chlormagnesium, 2,5 g schwefelsaures Magnesium und 1,4 g schwefelsauren Kalk enthält, beim Verdunsten bei 25° Salzlager haben entstehen können, und welcher Art sind dieselben? Ich lasse also die anderen Salze, welche in noch geringerem Maße im Meerwasser enthalten sind, wie beispielsweise die borsauren Salze und die Bromide, außer acht, besonders auch deshalb, weil die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen sind. Ich möchte die Untersuchung derart durchführen, daß ich nacheinander das Verhalten von Lösungen untersuche, welche zunächst nur Kochsalz enthalten, darauf solche, welche auch Chlorkalium, dann diejenigen, welche Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten, schließlich nehme ich das schwefelsaure Magnesium hinzu und endlich auch den schwefelsauren Kalk. Man kann zunächst die Zusammensetzung des Meerwassers nach dem Beispiele von van 't Hoff etwas anders ausdrücken, nämlich derartig, daß man dieselbe auf 1000 g-Mol., d. i. auf 1000 × 18 g Wasser bezieht. Man erhält für das Meerwasser alsdann eine Formel der Zusammensetzung 1000 H_2O, 4,33 Na_2Cl_2, 0,10 K_2Cl_2, 0,67 $MgCl_2$, 0,37 $MgSO_4$, 0,19 $CaSO_4$. Setzt man an Stelle von Na_2Cl_2 117 g, K_2Cl_2 149 g, $MgCl_2$ 95 g, $MgSO_4$ 120 g, $CaSO_4$ 138 g dieser Salze, so berechnet sich dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Betrachtet man zu-

Digitized by Google

nächst eine Lösung von 1000 H_2O, 4,33 Na_2Cl_2, so wird dieselbe beim Eindunsten bei 25° sich an Kochsalz bereichern. Die Lösung wird konzentrierter, bis bei einem gewissen Gehalt Sättigung erreicht ist. Dunstet die Lösung noch weiter ein, so scheidet sich jetzt nach Maßgabe des verdunstenden Wassers Kochsalz aus. Dieses Verhalten kann man graphisch darstellen, wenn man auf einer Linie A—O von O aus die Anzahl Grammoleküle, welche im Wasser gelöst sind, aufträgt. Man erhält dann schließlich einen Punkt A, welcher für diese Temperatur die Sättigung angibt. Die Punkte auf der Linie O-A, welche zwischen O und A liegen, stellen verdünnte Lösungen dar, während sich Punkte, welche über A hinausliegen, als Mischungen von festem Salz und konzentrierter Lösung A auffassen lassen. Der Punkt A liegt für 25° bei 55 Grammmolekülen Na_2Cl_2.

Wie verhält sich nun eine Lösung von Kochsalz, wenn derselben Chlorkalium hinzugefügt wird, beim Verdunsten? Hat man eine Lösung, welche auf viel Kochsalz verhälnismäßig wenig Chlorkalium enthält, wie dieses ja für das Meerwasser der Fall ist, und bringt man dieselbe zum Verdunsten, so kommt man wieder schließlich zu einer gesättigten Lösung, und zwar ist diese gesättigt an Kochsalz und nicht etwa auch an Chlorkalium. Beim weiteren Eindunsten scheidet sich also Kochsalz aus. Durch die Ausscheidung des Kochsalzes aber wird die Lösung im Verhältnis ärmer an Kochsalz und reicher an Chlorkalium. Setzt sich also die Ausscheidung des Kochsalzes immer weiter fort, so wird die Lösung schließlich auch an Chlorkalium gesättigt sein, und jetzt scheidet sich bei weiterem Eindunsten Chlorkalium und Kochsalz gemischt miteinander aus. Dieses Verhalten läßt sich graphisch darstellen, wenn man senkrecht zu der vorher angenommenen Achse O-A eine Achse O-C als Chlorkaliumachse annimmt (s. Fig I.). Ein jeder Punkt im Innern des so gebildeten Quadranten soll jetzt nach Maßgabe der Länge seiner Projektionen auf die Achsen einen Gehalt an beiden Salzen angeben. Die Lösung B enthält beispielsweise so viel Grammoleküle Chlornatrium in 1000 g Mol. Wasser gelöst, als der Länge G-B entspricht, und soviel Chlorkalium, als der Länge B-F entspricht. Das Verhalten der verdünnten Lösung 1000 H_2O, 4,33 Na_2Cl_2, 0,10 K_2Cl_2 ist also so, daß diese Lösung, welche in der graphischen Darstellung durch den Punkt D wiedergegeben wird, beim Eindunsten sich zunächst konzentriert, d. h. sie bewegt sich in ihrer Zusammensetzung auf der Linie O-D von O fort bis zu einem Punkte E, welcher in der Nähe von A liegt und die an Kochsalz gesättigte, gemischte Lösung darstellt. Bei weiterem Ausscheiden des Kochsalzes bewegt sich jetzt die Lösung auf der Linie A-B bis B. Hier beginnt die Ausscheidung des Gemisches von Kochsalz und Chlorkalium. Man erkennt sofort, daß Lösungen, welche viel Chlorkalium und wenig Chlornatrium enthalten, ein ähnliches Verhalten zeigen müssen, nur daß auf die Ausscheidung von Chlorkalium diejenige des Gemisches beider Salze folgen würde. Es ist besonders wichtig zu vermerken, daß es für eine bestimmte Temperatur also in diesem Fall für 25° nur eine einzige Lösung gibt, welche

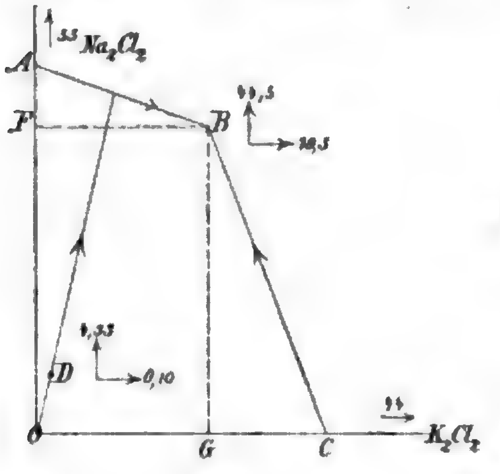


Fig. I.

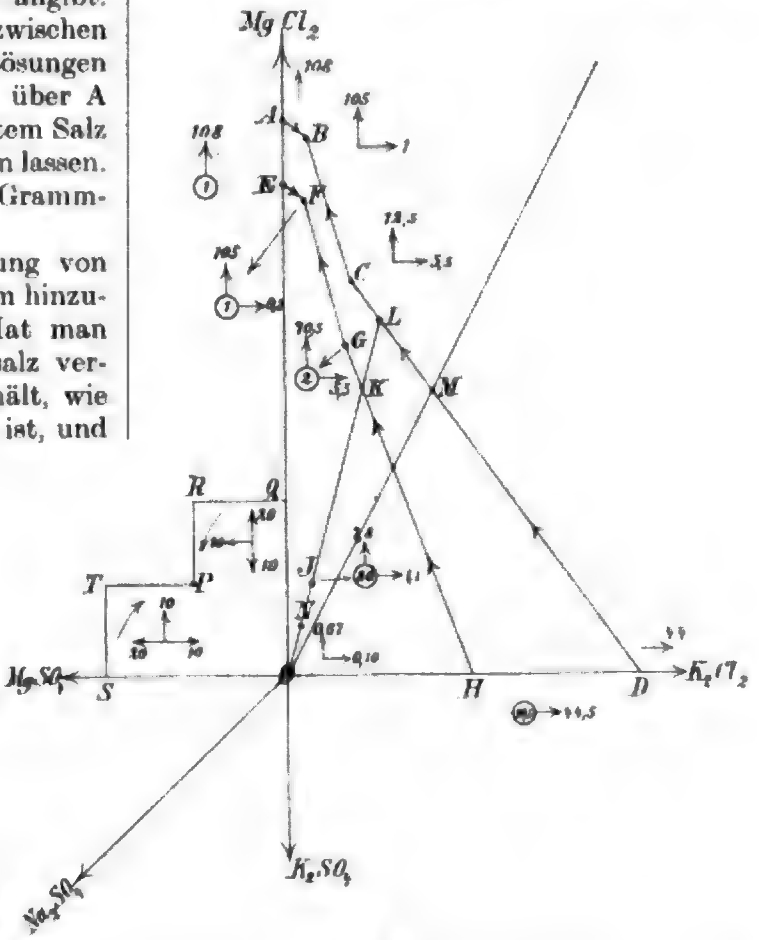


Fig. II.

gleichzeitig Kochsalz und Chlorkalium zur Ausscheidung bringt. Alle anderen gesättigten Lösungen sind nur an einem der Salze gesättigt. Hieraus folgt auch, daß nur eine ganz bestimmte Lösung gleichzeitig mit festem Kochsalz und Chlorkalium im Gleichgewicht sein kann, daß sich also beim Auflösen eines Gemisches von Kochsalz und Chlorkalium, solange beide im Überschuß vorhanden sind, immer ein und dieselbe Lösung herstellt, welche unabhängig ist von der Menge der vorhandenen, festen Salze. Auf diesem Verhalten beruht das jedem Chemiker geläufige Auswaschen und Aussalzen. Dieses vorher auseinandergesetzte Verhalten gilt für alle Salzpaare, welche wie diese beiden keine isomorphen Mischungen bilden, also nicht durcheinander kristallisieren und auch keine Doppelsalze bilden können.

Eine ähnliche Darstellungsform kann man benutzen, um das Verhalten von gemischten Lösungen zu untersuchen, wenn dieselben nur Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten. Die Betrachtung wird jetzt durch das Auftreten eines Doppelsalzes des Carnallits kompliziert. Man nimmt also wieder (s. Fig. II.) zwei Achsen an: O-D, die Chlorkaliumachse, und O-A, die Chlormagnesiumachse. Punkte innerhalb des Quadranten stellen also gemischte Lösungen dar. Diejenigen, welche Chlorkalium und Chlormagnesium im Verhältnis des Carnallits enthalten, werden dargestellt durch eine Gerade OM, welche unter 60° gegen die Chlorkaliumachse geneigt ist. Alle Lösungen, welche mehr Chlorkalium enthalten als der Zusammensetzung $KMgCl_3$ entspricht, liegen in dem Quadranten unterhalb dieser Geraden, alle Lösungen mit mehr Chlormagnesium liegen oberhalb derselben. Betrachte ich jetzt die Lösung 1000 H_2O, 0,10 K_2Cl_2, 0,67 $MgCl_2$, so liegt dieselbe in der graphischen Darstellung oberhalb der Linie O-M in N. Es hat der Versuch gezeigt, daß beim Eindunsten dieser Lösung, nachdem Sättigung in L erreicht ist, sich Chlorkalium ausscheidet. Hierdurch ändert sich die Lösung und wird reicher an Magnesiumchlorid, bis in einem Punkte C jetzt auch Sättigung an dem Doppelsalze Carnallit $KMgCl_3 . 6H_2O$ eingetreten ist. Das weitere Eindunsten gestaltet sich nun verschieden, je nachdem, ob das ausgeschiedene Chlorkalium in Berührung mit der verdunstenden Lösung bleibt oder nicht. Entfernt man das ausgeschiedene Chlorkalium von der Lösung und läßt dieselbe für sich weiter verdunsten, so scheidet sich jetzt das Doppelsalz aus. Die Zusammensetzung ändert sich weiter in Richtung nach B, und schließlich findet in B ein vollständiges Eintrocknen unter Ausscheidung eines Gemenges von Carnallit und Reichardtit, $MgCl_2 . 6H_2O$, statt. Das Verhalten der Lösung C bei weiterem Eindunsten ist jedoch ein anderes, wenn die Lösung hierbei mit dem Chlorkalium in Berührung bleibt. Dieses beruht darauf, daß nach phasentheoretischen Grundsätzen es nur eine ganz bestimmt zusammengesetzte Lösung, nämlich C gibt, welche bei 25° mit den Salzen Chlorkalium und Carnallit im Gleichgewicht sein kann, und daß aber andererseits diese Lösung sich nicht in seiner Formel 1000 H_2O, 5,5 K_2Cl_2, 72,5 $MgCl_2$ aus Wasser, Carnallit und Chlorkalium zusammensetzen läßt, da ja, wie schon erwähnt, alle Lösungen, welche eine Zusammensetzung haben, die in der Formel zwischen derjenigen des Carnallits und Chlorkaliums liegt, unterhalb der Linie O-M zu liegen kommen. Wenn also die Lösung C mit dem zuerst ausgeschiedenen Chlorkalium in Berührung bleibt und weiter verdunstet, so findet eine Bildung von Carnallit statt. Durch diese Ausscheidung würde sich die Lösung, wenn das Chlorkalium nicht mit an der Reaktion teilnähme, in der Richtung nach B entfernen müssen. Man hätte also eine andere Lösung als C gleichzeitig mit Chlorkalium und Carnallit in Berührung. Dieses ist, wie erwähnt, unmöglich. Die Ausscheidung von Carnallit bei weiterem Eindunsten der Lösung C in Gegenwart von Chlorkalium kann also nur derart vor sich gehen, daß das Chlorkalium allmählich verschwindet und in Carnallit verwandelt wird. Erst wenn alles Chlorkalium verschwunden ist, ändert sich bei weiterem Ausscheiden von Carnallit die Lösung in ihrer Zusammensetzung, um schließlich die Zusammensetzung des Punktes B zu erreichen. Die Lösung C wird eine inkongruent gesättigte Lösung genannt. Derartige Lösungen bieten gerade ein besonderes Interesse, denn aus dem vorher Gesagten geht hervor, daß der Carnallit beim Auflösen in Wasser bei 25° so lange festes Chlorkalium zum Ausscheiden bringen muß, als überhaupt noch nicht aller Carnallit gelöst ist, wobei sich also eine Lösung der Zusammensetzung C herstellt. Erst wenn aller Carnallit gelöst ist, löst sich das gebildete Chlorkalium wieder auf, wobei sich gesättigte Lösungen C-M herstellen. Bei weiterem Zusatz von Wasser würde man dann verdünnte Lösungen erhalten, welche durch Punkte der Linie O-M dargestellt werden. Das Verhalten des Carnallits beim Zusammentreten mit Wasser ist wichtig für die Entstehung der Sylvinlager, da wohl fast alle derartigen Lager auf diese sekundäre Bildungsweise zurückzuführen sind.

Durch einen geringen Kunstgriff ist es möglich, auch das Kochsalz mit in diese Be-

Digitized by Google

trachtung hineinzuziehen. In dem Meerwasser ist das Kochsalz wie die angegebenen Zahlen zeigen, in derartig überwiegender Menge enthalten, daß dieses beim Eindunsten zunächst immer erst an Kochsalz gesättigt wird, ehe Sättigung für andere Salze eintritt. Die ganze vorige Betrachtungsweise über das Verhalten von den gemischten Lösungen des Chlorkaliums und Chlormagnesiums kann man daher in der Weise ändern, daß man diese Salze nicht als gelöst in Wasser ansieht, sondern als gelöst in gesättigter Kochsalzlösung. Der Koordinatenanfangspunkt stellt alsdann eine Lösung dar, welche nur gesättigt an Kochsalz ist. Jeder andere Punkt des Quadranten stellt eine Lösung dar, gesättigt an Kochsalz und mit einem so großen Gehalt an den Salzen Chlorkalium und Chlormagnesium, als dieses seiner Lage in dem Quadranten entspricht. Das Verhalten dieser Lösungen ist nun, was die qualitative Seite angeht, eine ganz ähnliches wie vorher, nur der Gehalt an den anderen Salzen, besonders an Chlorkalium, ist bei der Sättigung wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins von Kochsalz zurückgegangen. Der Kristallisationsvorgang wird jetzt durch den Linienzug H-K-G-F-E wiedergegeben. Wenn die Lösung, welche sich aus dem Meerwasser durch Verdunsten bis zur Sättigung an Kochsalz gebildet hat, die Zusammensetzung 1000 H_2O, 50 Na_2Cl_2, 1,1 K_2Cl_2, 7,8 $MgCl_2$, 3,8 $MgSO_4$, 1,4 $CaSO_4$ hat, so kann man annehmen, daß auch die Lösung 1000 H_2O, 50 Na_2Cl_2, 1,1 K_2Cl_2, 7,8 $MgCl_2$ angenähert eine gesättigte Kochsalzlösung darstellt. Dieselbe sei in der vorigen Darstellung durch den Punkt J wiedergegeben. Bei weiterem Eindunsten scheidet sich Kochsalz aus, wodurch der relative Gehalt der übrigen Salze steigt, bis die Lösung in K auch gesättigt an Chlorkalium wird. Es folgt dann die Ausscheidung von Chlorkalium bis G. Bei weiterem Eindunsten wird jetzt das Chlorkalium unter Bildung von Carnallit wieder verzehrt, und alsdann folgt die Ausscheidung von Carnallit, bis sich hieran in F diejenige von Magnesiumchlorid anschließt. Sämtliche Ausscheidungen werden durch gleichzeitige Ausscheidung von Kochsalz begleitet. Auch quantitativ läßt sich der Kristallisationsweg verfolgen, wenn man den Gehalt der Lösungen K,G und F kennt. Der Salzgehalt ist in der Figur in der gezeichneten Art durch Zahlen und Pfeile vermerkt. Die Zahl im Schnittpunkt der Pfeile soll den Gehalt an Grammmolekülen Na_2Cl_2 angeben. Der Gehalt der Lösungen G und F wurde bestimmt zu 1000 H_2O, 2 Na_2Cl_2, 5,5 K_2Cl_2, 70,5 $MgCl_2$ und 1000 H_2O, 1 Na_2Cl_2, 0,5 K_2Cl_2, 105 $MgCl_2$. Der Gehalt von K wurde durch Interpolation aus den Lösungen G und H zu 1000 H_2O, 10 Na_2Cl_2, 8 K_2Cl_2, 56 $MgCl_2$ berechnet. Bezeichnet man diese Lösungen kurz durch die Buchstaben K, G und F, so kann man in den folgenden Gleichungen das Verhalten der Lösung J beim Verdunsten quantitativ berechnen.

1) $100 J = 86200\,H_2O + 4862\,Na_2Cl_2 + 13{,}8\,K.$

2) $13{,}8\,K = 2700\,H_2O + 11{,}1\,G + 49\,K_2Cl_2 + 116\,Na_2Cl_2.$

3) $11{,}1\,G + 49\,K_2Cl_2 = 992\,H_2O + 9{,}4\,G + 118\,KMgCl_3 . 6H_2O + 3{,}4\,Na_2Cl_2.$

4) $9{,}4\,G = 3418\,H_2O + 5{,}4\,F + 97\,KMgCl_3 . 6H_2O + 13{,}4\,Na_2Cl_2.$

5) $5{,}4\,F = 1996\,H_2O + 5{,}4\,Na_2Cl_2 + 5{,}4\,KMgCl_3 . 6\,H_2O + 56\,2\,MgCl_2 . 6\,H_2O.$

Die erste Gleichung zeigt den Übergang der Lösung J in die Lösung K unter starker Kochsalzausscheidung. Gleichung 2 gibt den Übergang der Lösung K in die Lösung G unter Ausscheidung von Chlorkalium. Gleichung 3 die Umwandlung des ausgeschiedenen Chlorkaliums in Carnallit bei weiterem Eindunsten der Lösung G; die Zusammensetzung der Lösung selbst wird hierbei, wie die Gleichung auch zeigt, nicht geändert. Gleichung 4 gibt die Ausscheidung des Carnallits wieder auf der Linie G-F, und Gleichung 5 bezieht sich auf das vollständige Eintrocknen der Lösung F. Die Menge der verschiedenen Ausscheidungen sind aus den Formeln einfach abzulesen. Dieselben stehen auch im Verhältnis zu der Menge des gebildeten Wasserdampfes, und man erkennt, daß bei der ersten Ausscheidung des Kochsalzes die größte Menge Wasser verdunsten muß, während die Umwandlung des Chlorkaliums in Carnallit bei weiterem Eindunsten der Lösung G (Gleichung 3) die geringste Menge Wasser zur Verdunstung beansprucht.

Bis jetzt ist das Verhalten von Lösungen untersucht, welche nur die Chloride von Kalium und Magnesium und Natrium enthalten. Wie stellt sich nun die Untersuchung, wenn auch die schwefelsauren Salze hinzutreten? Wenn man zunächst die vorige Darstellung derartig ergänzt, daß man gegenüber der Chlorkaliumachse eine Magnesiumsulfatachse und gegenüber der Magnesiumchloridachse eine Kaliumsulfatachse annimmt, so kann man in den so enthaltenen drei neuen Quadranten gerade wie für Chlorkalium und Magnesiumchlorid das Verhalten der Lösungen untersuchen, welche sich aus je zwei der angegebenen Salze bilden lassen[1]).

[1]) Anm. In diesen Fällen jedoch nicht unter Mitberücksichtigung von Na_2Cl_2.

Digitized by Google

Man kann aber nicht hierdurch Lösungen zur Darstellung bringen, welche drei oder vier dieser Salze enthalten. Will man also eine Darstellungsform für solche Lösungen haben, so muß man von einer Darstellung in der Ebene zu einer solchen im Raume übergehen. Zunächst ist zu bemerken, daß alle Lösungen, welche sich aus den vier Salzen in irgend welcher Mischung herstellen lassen, auch aus höchstens drei Salzen herstellbar sind. Durch die Gleichung $K_2SO_4 + MgCl_2 = K_2Cl_2 + MgSO_4$ kann man nämlich ein jedes der vier Salze durch die drei anderen Salze ausdrücken. Beispielsweise würde eine Lösung 1000 H_2O, 20 $MgSO_4$, 10 $MgCl_2$, 10 K_2Cl_2 identisch sein mit einer Lösung 1000 H_2O, 20 $MgCl_2$, 10 $MgSO_4$ 10 K_2SO_4. Um nun derartige Lösungen aus drei Salzen räumlich darzustellen, muß man sich zunächst den Punkt aufsuchen, welcher der Lösung nach ihrer Formel in der Ebene zukommt, indem man von dem Koordinatenanfangspunkt ausgehend um die Anzahl der Mol. in Richtung der ihnen entsprechenden Achse fortschreitet. In dem so erhaltenen Punkt errichtet man ein Lot und trägt auf diesem die S u m m e d e r M o l. ab. Der so erhaltene Punkt stellt alsdann die verlangte Lösung eindeutig dar. Dieses kann man an dem gewählten Beispiel erkennen. Den Punkt in der Ebene erhält man bei Berücksichtigung der ersten Formel auf dem Wege OSTP, bei Berücksichtigung der zweiten Formel auf dem Wege OQRP. Wie die Figur zeigt, erhält man denselben Punkt P in der Ebene. Die Molekülsumme ist in beiden Fällen 40, also ist auch der Punkt im Raume derselbe. Andererseits stellt nun auch ein jeder Punkt im Raume eine, und nur eine Lösung dar, wie man aus folgendem Beispiele erkennt. Der Punkt im Raume liege in einer Höhe, welche 40 Mol. entspricht, oberhalb des Punktes P. Der Punkt P besagt nun zunächst, daß die so dargestellte Lösung 10 Mol. $MgSO_4$ und 10 $MgCl_2$ auf 1000 H_2O enthalten muß. Da die Molekülsumme 40 ist, so bleiben also noch 20 Mol. derart zu verteilen, daß dieser Punkt in der Projektion derselbe bleibt. Dieses geschieht entweder dadurch, daß man 10 K_2SO_4 und 10 $MgCl_2$ addiert oder 10 K_2Cl_2 und 10 $MgSO_4$. Die Lösung, die man so erhält, wird durch die Formel 1000 H_2O, 20 $MgCl_2$, 10 $MgSO_4$, 10 K_2SO_4 oder 1000 H_2O, 20 $MgSO_4$, 10 $MgCl_2$, 10 K_2Cl_2 ausgedrückt und diese beiden Lösungen, sind wie vorher auseinandergesetzt, identisch. Ein jeder Punkt im Raume stellt also eine ganz bestimmte Lösung dar und gerade wie in der Ebene gibt es Punkte im Raume, welche gesättigten Lösungen entsprechen, und zwar sind diese Lösungen gesättigt an den verschiedenen Salzen, welche beim Eindunsten der verschiedenartig zusammengesetzten Lösungen auftreten können. Diese Punkte schließen sich zu Flächen zusammen, welche also die Sättigungsflächen für die daraufvermerkten Salze bei 25° darstellen. Alle diese Sättigungsflächen sollen für Lösungen gelten, die gleichzeitig an Kochsalz gesättigt sind. Eine Komplikation tritt nun noch durch das Auftreten von schwefelsaurem Natrium hinzu, doch läßt sich dieses auch durch die Gleichung $Na_2SO_4 = Na_2Cl_2 + MgSO_4 - MgCl_2$ mit in die Betrachtung hineinziehen. Da das Kochsalz in dem Modell nicht berücksichtigt wird, so ist also das schwefelsaure Natrium aufzufassen als die Differenz vom Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid und ist daher

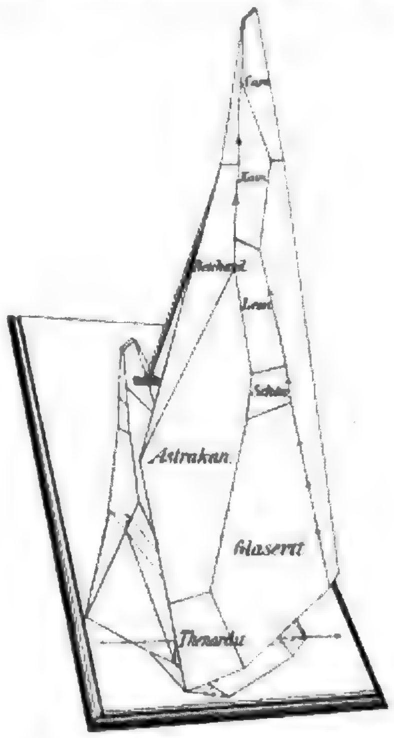


Fig. III.

auf einer Achse, welche sich vom Koordinatenanfangspunkt unter 45° nach unten erstreckt, abzutragen. Die Gleichung bedingt, daß das Natriumsulfat sich beim Aufsuchen der Punkte im Raume an der Molekülsumme nicht beteiligt. Wenn man nun die durch Versuche gefundenen Daten in der angegebenen Weise verwertet, so erhält man eine räumliche Kopie, wie es das Drahtmodell zeigt, welches von mir nach den Zahlenangaben von v a n ' t H o f f zusammengesetzt ist. Auf Veranlassung von Herrn Professor R i n n e ist danach für die technische Hochschule ein Holzmodell hergestellt (s. Fig. III) worden, in den beiden Tafeln (s. Fig. IV u. V) sind die Resultate in der Projektion angegeben. Die zweite Figur ist unter Beibehaltung sämtlicher Berührungslinien wiedergegeben, aber unter Abänderung der Feldform zu Recht-

Digitized by Google

ecken. Zu den früher schon erwähnten Salzen treten also jetzt noch verschiedene andere hinzu, an Doppelsalzen besonders der Schönit, Leonit und Kainit. Wie für den einfachen Fall von zwei Salzen lassen sich auch für diesen Fall Kristallisationsbahnen konstruieren, welche die Richtung angeben, in welcher

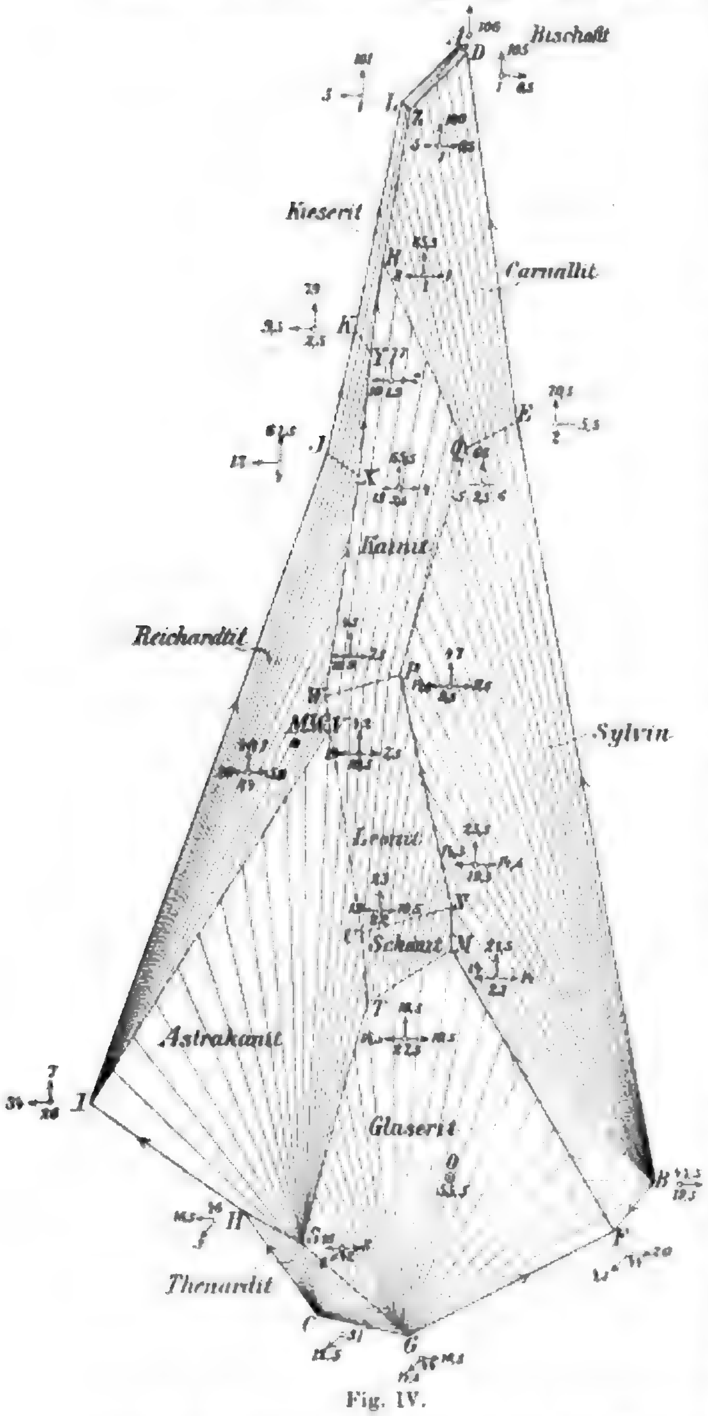


Fig. IV.

sich eine Lösung durch das Auskristallisieren eines Salzes in seiner Zusammensetzung ändert. Diese Kristallisationsbahnen sind in der ersten Tafel (s. Fig. IV) eingezeichnet. Man ersieht, daß dieselben alle dem Punkte Z also derselben Lösung, der Endlauge, zustreben. Die Kristallisationsbahnen verlaufen auch teilweise auf der berührenden Kante zweier Flächen; es bedeutet dies also, daß beim Eindunsten alsdann stets zwei Salze gemeinsam zur Ausscheidung kommen. Zu bemerken ist noch, daß sich die Eckpunkte, welche sich durch Durchschneiden mehrerer Flächen ergeben, stets nur auf drei solche Flächen beziehen. Es bedeutet dies also, daß eine Lösung höchstens mit drei Salzen in Gleichgewicht sein kann. Auch kann man nicht beliebig drei Salze annehmen, welche mit einer Lösung im Gleichgewichte sein sollen, wie man beispielsweise an den Salzen KCl, Carnallit und Kieserit sehen kann, da die bezüglichen Flächen nicht in einem Punkte zusammenstoßen. Wie verhält sich nun die Lösung 1000 H_2O, 50 Na_2Cl_2, 1,1 K_2Cl_2, 7,8 $MgCl_2$, 3,8 $MgSO_4$, welche sich aus der Lösung des Meerwassers beim Eindunsten bis zur Sättigung an Kochsalz ergibt, wenn dieselbe noch weiter verdunstet? Die Lösung ist zunächst an den Salzen des Kaliums und Magnesiums ungesättigt, und es scheidet sich daher so lange Kochsalz aus, bis für eines dieser Salze Sättigung erreicht ist. Es ist dies das Magnesiumsulfat. Die Lösung, welche jetzt eine Zusammensetzung hat, die durch den Punkt M.W. in dem Modell und der Tafel (s. Fig. IV) ausgedrückt wird, beginnt jetzt Magnesiumsulfat zur Ausscheidung zu bringen. Beim weiteren Eindunsten bewegt sich die Lösung in Richtung der Kristallisationsbahnen, es folgt also die Ausscheidung von Kainit, alsdann die von Carnallit, und wenn die Endlauge Z erreicht ist, schließt sich hieran auch die Ausscheidung von Bischofit an. Wenn man jetzt in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, den Verlauf quantitativ verfolgt, so erhält man folgende Regionen: 1. Steinsalzregion, 2. Magnesiumsulfatregion, 3. Carnallitregion und 4. Endlauge. Die Mengenverhältnisse, in welchen die verschiedenen Salze in diesen Regionen zur Ausscheidung kommen, sind in folgender kleiner Tabelle zusammengestellt.

	Steinsalz	Magnesiumsulfat	Kainit	Carnallit	Bischofit
1	47,7	—	—	—	—
2	2,21	1,05	2,02	—	—
3	0,01	0,35		0,10	—
4	0,08	0,38		0,08	7,62
Sa.	50,00	1,78	2,02	0,18	7,62

Na_2Cl_2 3,8 $MgSO_4$ 2,2 KCl = 1,1 K_2Cl_2 7,8 $MgCl_2$

Mit der Reihenfolge der natürlichen Salzausscheidung besteht insoweit Übereinstimmung, daß auf das ältere Steinsalz als erste Neubildung Magnesiumsulfat auftritt und alsdann Carnallit. Diese Übereinstimmung wird nun noch eine bessere, wenn auch jetzt noch die Kalksalze berücksichtigt werden. Da sich bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen der Kalk immer als schwefel-

Digitized by Google

saurer Kalk ausscheidet, und dieser in Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist, also auch die Löslichkeit anderer Salze wenig beeinflußt, so bleibt die räumliche Darstellung im ganzen dieselbe, wenn man jetzt die Kalksalze mit berücksichtigt und als Lösungsmittel für die anderen Salze eine gleichzeitig an Kochsalz und Calciumsulfat gesättigte Lauge auffaßt. Nun scheidet sich aber das Calciumsulfat nicht nur als solches aus, sondern auch in Form verschiedener Doppelsalze, und zwar mit Natriumsulfat als Glauberit $CaNa_2(SO_4)_2$ mit Kaliumsulfat als Syngenit $CaK_2(SO_4)_2H_2O$ mit schwefelsaurem Calcium und schwefelsaurem Magnesium zusammen als Polyhalit $Ca_2MgK_2(SO_4)_4 . 2\,H_2O$. Das Gebiet dieser verschiedenen Kalksalze läßt sich nun, wie dieses die Tafel (s. Fig. V) und auch das Holzmodell zeigt, in verschiedene Abschnitte zerlegen, die an Magnesiumchlorid reichen Laugen bringen Anhydrit zur

Über die Reihenfolge der Salze, welche dann zur Ausscheidung kommen, gibt ebenfalls das Modell qualitativ und quantitativ Antwort. Es ist beispielsweise höchst wahrscheinlich, daß die Salzlaugen, welche hier in Hannover die Salzbildung veranlaßt haben, bereits einen großen Teil der schwefelsauren Salze an anderer Stelle abgesetzt hatten, sodaß die Polyhalit- und Kieseritregion hier fast vollständig fehlt. Ferner ist es natürlich auch unwahrscheinlich, daß die Ausscheidung wirklich wie bisher angenommen bei 25° sich vollzogen hat. Den Einfluß, welchen andere Temperaturen auf die Salzausscheidung haben, ersieht man aus den Diagrammen der Tafeln (s. Fig. V, VI u. VII). Aus diesen Tafeln erkennt man, daß beispielsweise der Schönit, welcher bei 25° noch zur Ausscheidung kommt, bei 26° bereits verschwunden ist. Findet sich also Schönit in der Natur als primäre Ausscheidung, so deutet dies auf eine Maximaltemperatur von 26° hin. Bei der

25°

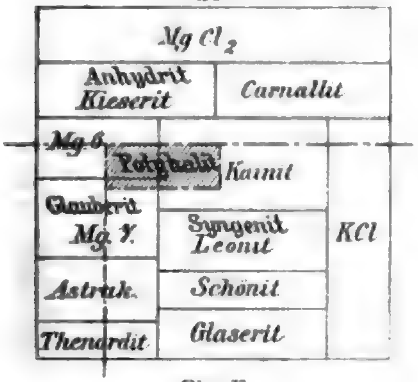


Fig. V.

25,5°

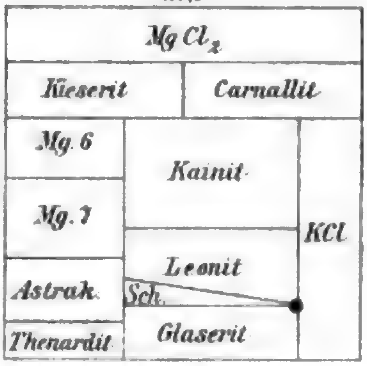


Fig. VI.

26°

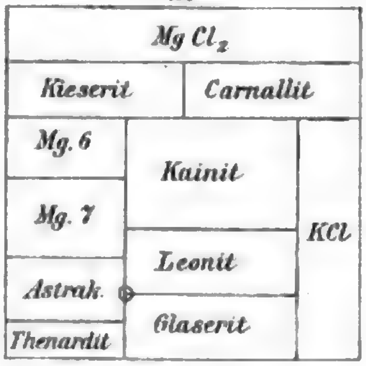


Fig. VII.

Ausscheidung, die Laugen mit Natriumsulfat Glauberit und die mit viel Kaliumsalzen Syngenit. Das Ausscheidungsgebiet des Polyhalits liegt bei der rechteckigen Form der Darstellung innerhalb des schraffierten Teiles. Was nun das Meerwasser anlangt, so hat dasselbe einen derartigen Gehalt an schwefelsaurem Kalk, daß die Reihenfolge der Ausscheidungen, welche vorher angegeben war, jetzt zu der folgenden wird: Steinsalz, Anhydrit — Polyhalit — Kieserit — Carnallit — Endlauge. Durch die Ausscheidung des Polyhalits wird die Ausscheidung des Kainits sehr zurückgedrängt, da ja auch der Polyhalit Kalium enthält. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit der natürlichen Ausscheidungsfolge, wie man sie besonders auch in Staßfurt vorfindet, ausgezeichnet.

Es bleiben nun noch die verschiedenen Umstände zu untersuchen, welche auf die Ausscheidung der Salze verändernd einwirken können. Zunächst kann wenigstens an einzelnen Stellen die Zusammensetzung der zur Salzbildung Veranlassung gebenden Lauge eine andere als die angegebene gewesen sein.

Temperatur von 25,5° tritt noch der sehr interessante Fall auf (s. Fig. VI), daß es eine Lösung gibt, welche gleichzeitig mit vier Salzen außer Kochsalz im Gleichgewicht sein kann. Dieser Fall ist nach Regeln der Phasenlehre immer auf ganz bestimmte Temperaturen beschränkt. Ein anderes Beispiel ist, wie man aus der Fig. VIII ersehen kann, welche die Beständigkeitsgrenzen der verschiedenen Salze bei den verschiedenen Temperaturen darstellt, der Langbeinit, welcher ja auch hier in Hannover gefunden wird. Derselbe deutet auf eine Minimumtemperatur von 37° hin. Es muß also zur Zeit der Ausscheidung, wie hieraus hervorgeht, zu jener Zeit in unseren Gegenden sehr viel wärmer gewesen sein als jetzt. Andere interessante Schlüsse, die sich sonst noch aus dem Vorkommen der verschiedenen Mineralien auf die Temperatur machen lassen, sind aus Fig. VIII direkt abzulesen.

Endlich können auch noch sekundäre Einwirkungen von großer Bedeutung für die Bildung von Salzlagern sein. Wie schon erwähnt, zerfällt der Carnallit bei Gegenwart von Wasser in Chlorkalium und eine mag-

Digitized by Google

nesiumreiche Lauge. Die Bildung der Sylvin- und Sylvinitlager ist wohl zum größten Teil auf derartige sekundäre Einwirkungen zurückzuführen. Auch andere Salze sind durch solche sekundäre Wirkungen entstanden. Von besonderem Interesse ist noch das Hart-

Beständigkeitsgrenzen d. Salze f. d. verschiedenen Temp. in Berührung mit gesättigten Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung derselben an NaCl.

1. Steinsalz NaCl
2. Glaserit (Na, K) SO_4, Na:K = 1:2
3. Sylvin KCl
4. Carnallit $KMgCl_3 . 6 H_2O$
5. Bischofit $MgCl_2 . 6 H_2O$
6. Astrakanit $Na_2Mg(SO_4)_2 . 4 H_2O$
7. Magnesiumsulfathexahydrat $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$
8. Thenardit Na_2SO_4
9. Glaubersalz $Na_2SO_4 . 10 H_2O$
10. Kieserit $MgSO_4 . H_2O$
11. Leonit Mg(K 1,5; Na 0,5)$(SO_4)_2 . 4 H_2O$
12. Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$
13. Reichardtit $MgSO_4 . 7 H_2O$
14. Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$
15. Loeweit $Mg_2Na_4(SO_4)_4 . 5 H_2O$
16. Vanthoffit $MgNa_6(SO_4)_4$
17. Kainit $KCl . MgSO_4 . 3 H_2O$

Temperatur

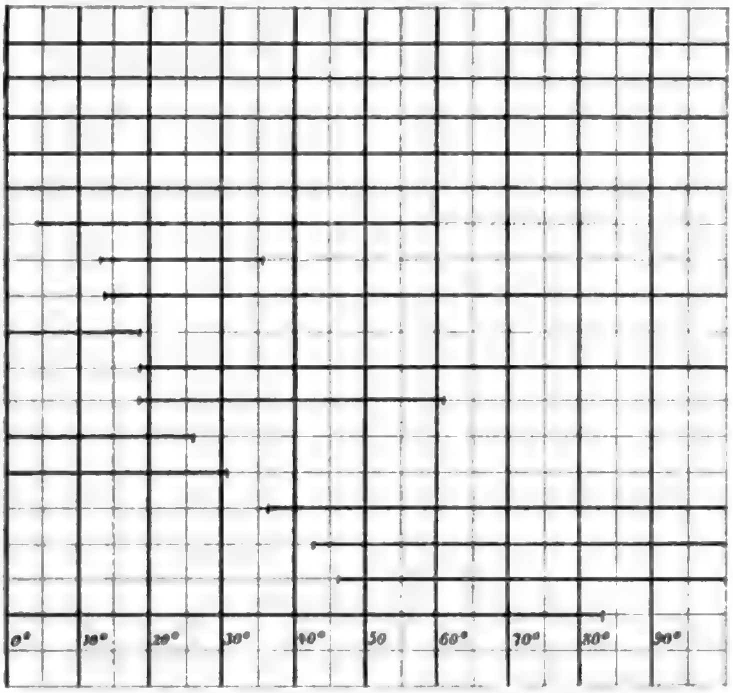


Fig. VIII.

salz. Dasselbe ist ein Gemisch von Kieserit, Chlorkalium und Kochsalz. Als primäre Ausscheidung würde dasselbe erst bei Temperaturen über 73° möglich sein. Wie man in der Figur V ersieht, sind die Gebiete des Kieserits und Sylvins durch das Kainitfeld bei 25° von einander getrennt, und erst oberhalb 73° kommen dieselben, wie die Untersuchungen gezeigt haben, zur Berührung. Diese hohe Temperatur bei Entstehung des Hartsalzes anzunehmen, ist immerhin unwahrscheinlich, und man stellt sich daher das Entstehen des Hartsalzes derartig vor, daß auf ein Gemenge von Kieserit und Carnallit kurze Zeit Wasser eingewirkt hat, wodurch sich die Mischung von Kieserit und Sylvin gebildet hat. Bei längerer Zeit der Einwirkung unterhalb 73° würde auch hierbei Kainit entstehen müssen, und für letzteren ist dieses auch in den meisten Fällen als die Entstehungsursache anzusehen. Wie man an diesem Beispiele erkennt, spielen also auch Verzögerungen und damit die Zeit beim Auftreten gewisser Salzkombinationen, welche sich bei längerer Einwirkung nicht bilden würden, eine Rolle bei Bildung der Mineralien. Auf die vielen anderen Schlußfolgerungen, welche man aus diesen Untersuchungen, besonders auch in bezug auf die Verarbeitung von Kaliumsalzen ziehen kann, ist hier nicht der Ort weiter einzugehen.

Meine Herren! Wenn man bedenkt, welche Fülle von Tatsachen und Summe von Arbeit in diesen Untersuchungen enthalten ist, und wie andererseits die Resultate sich durch das Modell in eleganter Einfachheit darstellen lassen, so muß man dem Schöpfer aller dieser Untersuchungen, dem Professor van't Hoff, seine aufrichtige Bewunderung darbringen.

Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft.

Vortrag, gehalten am 3./12. 1905 vor dem Bezirksverein Sachsen-Anhalt.

Von Max Bodenstein-Leipzig.

(Eingeg. den 5./12. 1905.)

M. H.! Als vor kurzem von Herrn Prof. Precht an mich die ehrenvolle Aufforderung erging, heute vor Ihnen einen Vortrag zu halten, schlug ich als Thema vor die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft, in der Annahme, damit einerseits einen Gegenstand gewählt zu haben, der ein schon heute sehr erhebliches praktisches Interesse besitzt, das sicherlich in der nächsten Zukunft noch stark sich steigern wird, wie auch andererseits ein Beispiel, das in hervorragendem Maße geeignet ist, die Anwendbarkeit der physikalisch-chemischen Gesetze auf solche technische Prozesse zu illustrieren. Nun stellte sich allerdings bald heraus, daß das gleiche Thema

Digitized by Google

in einem Aufsatze von Herrn Neuburger ebenfalls sehr ausführlich behandelt worden war, der sich druckfertig in den Händen der Redaktion dieser Zeitschrift befand, so daß die Gefahr nahe lag, ich würde Ihnen heute Dinge bringen, die Sie eben in der Vereinszeitschrift würden gelesen haben. Herr Prof. Rassow ließ mich in diesen Aufsatz[1]) Einsicht nehmen, und dadurch wurden unsere Bedenken zerstreut: Herr Neuburger hat zwar eine sehr gründliche Zusammenstellung der verschiedenen in Betracht kommenden Verfahren und Untersuchungen gebracht, aber die wissenschaftlichen Grundlagen nur in untergeordneter Weise behandelt, und da ich Ihnen gerade diese, als meinem Arbeitsgebiet angehörig, vorlegen wollte, so hoffte ich und hoffe noch heute, daß ich nicht mit Herrn Neuburger kollidieren werde, sondern daß meine Ausführungen vielleicht in mancher Hinsicht als Fortführung und Ergänzung zu seinem Aufsatze dienen können.

Über die unseren Betrachtungen zugrunde liegenden praktischen, oder wenn man das heute schon sagen darf, technischen Grundlagen kann ich mich daher sehr kurz fassen, indem ich einfach auf diesen Aufsatz verweise[2]), und nur eins muß ich betonen: Der Prozeß zerfällt in zwei Teile, die Herstellung nitroser Gase im Bogen und ihre Aufarbeitung zu Salpetersäure oder Nitraten; ich will nur den ersten behandeln, über den letzteren, wie es scheint heute technisch heikleren, liegen kaum irgend welche nennenswerten Publikationen vor. Auch hinsichtlich der wissenschaftlichen Seite der Angelegenheit kann ich an Herrn Neuburgers Abhandlung anknüpfen, allerdings in andeerer Weise: ich kann mich mit der dort vertretenen Ansicht nicht einverstanden erklären, daß in den einschlägigen Untersuchungen so viele und so tiefgehende Widersprüche vorhanden sind, „daß noch nicht einmal über eine Hauptfrage wie die,ob bei der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter der Einwirkung elektrischer Entladungen ein elektrischer oder ein rein thermischer oder ein aus beiden gemischter Vorgang sich abspielt, Klarheit herrscht". Diese Frage — und das ist in wissenschaftlicher Hinsicht nicht eine sondern die Hauptfrage — ist eindeutig entschieden durch die Arbeiten von Muthmann und Hofer[3]), von Nernst[4]) und von Brode[5]), von denen die mittlere Herrn Neuburger offenbar völlig entgangen ist, während er die letztgenannte nur nach einem kurzen Auszuge zitiert[6]). Die Entscheidung ist so ausgefallen, daß der Vorgang zweifellos ein rein thermischer ist: die elektrische Energie erhitzt die Gase auf sehr hohe Temperatur, und sie verbinden sich hier, wenn auch nur teilweise, genau so von selbst zu NO, wie das gebildete NO nachher mit weiterem Sauerstoff zu NO_2 zusammentritt. Dieses Ergebnis ist gewonnen durch systematische Anwendung der Begriffe des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit und ihrer Gesetze, und wie es gewonnen wurde, darüber möchte ich Ihnen referieren.

Was ein chemisches Gleichgewicht ist, brauche ich nicht eingehend auszuführen. In unserem Falle liegt die Sache so, daß Stickstoff und Sauerstoff sich miteinander zu Stickoxyd vereinigen können, daß aber diese Verbindung sehr unbeständig ist und sehr geneigt, in ihre Bestandteile wieder zu zerfallen. Beide Reaktionen finden bei denselben Bedingungen von Druck und Temperatur statt: gehen wir bei geeigneter Temperatur von reinem Stickoxyd aus, so zerfällt dieses zum Teil in seine Komponenten, benutzen wir, ohne sonst etwas zu ändern, ein Gemenge der letzteren als Versuchsobjekt, so findet Bildung der Verbindung statt. Beide Vorgänge müssen sich daher gegenseitig beschränken, der der Bildung des Stickoxydes macht halt, ehe Sauerstoff und Stickstoff aufgebraucht sind, der der Zersetzung, ehe alles Stickoxyd verschwunden ist: es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei dem eine gewisse Menge der Verbindung neben einer gewissen Menge der Komponenten vorhanden ist. Dies Gleichgewicht wird geregelt durch das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage, das speziell in seiner Anwendung auf Gasreaktionen zu den bestfundierten Naturgesetzen gehört. Es sagt in unserem Falle aus, daß

$$\frac{C^2_{NO}}{C_{O_2} \cdot C_{N_2}} = K,$$

[1]) Inzwischen erschienen. Diese Z. 18, 1761. 1810, 1843 (1905).

[2]) Im Vortrage selbst wurde das Prinzip des Verfahrens, und die Ausführungsformen desselben von Bradley und Lovejoy sowie von Birkeland und van Eyde kurz skizziert.

[3]) Berl. Berichte 36, 438 (1903).

[4]) Nachrichten der K. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen 1904, Heft 4.

[5]) Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle a. S. 1905. (im Buchhandel erst seit September d. J.).

[6]) Auch in Habers ausgezeichneter „Thermodynamik technischer Gasreaktionen" (München 1905, im Buchhandel seit Juni d. J.) ist unserem Problem eine ausführliche Darlegung gewidmet, die natürlich im gleichen Sinne wie die meinige gehalten ist.

Digitized by Google

daß die Konzentration (Masse in der Volumeneinheit) von Stickoxyd im Quadrat, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff gleich einer Konstanten ist, die ihrerseits nur mit der Temperatur veränderlich ist.

Die Gleichung erlaubt zunächst einen Schluß, der einigermaßem dem Gewohnten widerspricht. Ersetzen wir in ihr die C durch M/V, durch den Bruch Masse durch Volumen, so erhalten wir

$$\frac{M^2_{NO}}{M_{O_2} \cdot M_{N_2}} = K,$$

das heißt, das Gleichgewicht ist unabhängig vom Volumen, unabhängig von dem ihm reziproken Druck. Wir sind gewohnt zu sehen, daß der Dissoziationsgrad einer Verbindung zurückgeht, wenn wir den Druck erhöhen (Phosphorpentachlorid in den Lehrbüchern, Schwefeltrioxyd in der Entwicklung des Kontaktprozesses), hier fehlt solcher Einfluß des Druckes. Der Grund ist der, daß hier die Reaktion ohne Änderung des Volumens erfolgt

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

ebenso wie die Dissoziation der Halogenwasserstoffe, welche dieselbe Unabhängigkeit vom Druck aufweist, aber im Gegensatz zu den meisten anderen Dissoziationsphänomenen. Der hier und da gemachte Vorschlag, unter Druck zu arbeiten, hat also im vorliegenden Falle nicht einmal eine theoretische Berechtigung.

Was nun das vorteilhafteste Verhältnis der beiden Komponeten anlangt, so stehen sie beide in beliebiger Menge zu unserer Verfügung; es hat daher hier — anders als etwa bei der Kontaktschwefelsäure — keinen Sinn, den Sauerstoff durch einen Überschuß von Stickstoff möglichst weitgehend zu verwerten, oder umgekehrt. Es interessiert nur die Frage, wann die Menge des Stickoxydes am größten wird, und das muß nach:

$$C^2_{NO} = K \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2}$$

der Fall sein, wenn $C_{O_2} = C_{N_2}$ ist, weil dann ihr Produkt ein Maximum ist.

Nun enthält aber Luft nur 21% Sauerstoff neben 78% Stickstoff. Es scheint daher eine künstliche Anreicherung derselben mit Sauerstoff wünschenswert. Aber diese würde nur wenig bessern : von 5% NO, die man mit Luft etwa erreicht, würde die Ausbeute auf 6,3% hinaufgehen. Sie würde deswegen, auch wenn wir wirklich einmal über den von Raoul Pictet prognostizierten billigen Sauerstoff verfügen werden, zu gering sein, um praktisch in Betracht zu kommen.

Das Massenwirkungsgesetz ergibt uns daher für unsere Überlegungen im vorliegenden Falle nur eine sehr bescheidene Auskunft. Ganz anders wird dies aber, wenn wir die Veränderungen ins Auge fassen, welche die Konstante des Gesetzes durch Verschiebung der Temperatur erfährt, und es ist wohl nicht zu viel gesagt, daß hierin der Schlüssel zum Verständnis des ganzen Prozesses liegt. Dieser Zusammenhang zwischen K und T ist ein spezieller Fall eines sehr allgemeinen Naturgesetzes : wenn auf ein im Gleichgewicht befindliches System irgend ein Zwang ausgeübt wird, so werden dadurch in ihm Vorgänge ausgelöst, welche diesem Zwange entgegenwirken. In unserem Falle : führen wir einem im Gleichgewicht befindlichen System von NO einerseits und $O_2 + N_2$ andererseits Wärme zu — erhöhen wir seine Temperatur —, so findet diejenige Reaktion statt, welche Wärme verbraucht. Das ist nun hier die Bildung von Stickoxyd, die pro Mol. (30 g NO) 21 600 Kal. verbraucht. Also das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur in dem Sinne, daß mehr NO bei höherer Temperatur vorhanden ist als bei niederer.

Dies Ergebnis ist kein einzeln stehendes, es ist vielmehr die Eigenschaft aller endothermen Stoffe, und das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme ist eins der bekannteren Beispiele dafür. Immerhin ist es weitaus der seltenere Fall, wir sind durchaus gewohnt, daß die Dissoziation der Verbindungen mit steigender Temperatur zunimmt (Zerfall von Wasserdampf und Kohlensäure, von SO_3 in SO_2 und O, von N_2O_4 in $2NO_2$, von J_2 in 2J usw.); es sind eben weitaus die meisten Stoffe, mit denen wir arbeiten, exotherm aus ihren Komponenten entstanden. So sehr wir uns also etwa bei der Darstellung von SO_3 aus SO_2 und Luft vor Überhitzung der Gasmischung zu hüten haben, so sehr ist eine möglichst hohe Erwärmung in unserem Falle wünschenswert; denn je höher die Temperatur, um so höher ist die im Gleichgewicht befindliche Menge von Stickoxyd.

Aber diese allgemeine Erkenntnis ist, so wichtig sie prinzipiell ist, praktisch nur von untergeordneter Bedeutung, solange wir keinen Anhalt haben über die zahlenmäßigen Werte, welche die Gleichgewichtskonstante bei irgend einer Temperatur besitzt, und über die Verschiebung, die sie durch Temperaturveränderung erleidet. Die Kenntnis dieser Werte verdanken wir nun der erwähnten Arbeit von Nernst, die im vorigen Jahre publiziert wurde, und die als Grundlage unserer theroetischen Kenntnisse der Stickoxydbildung angesehen werden kann, trotz der mancherlei Ansätze, die hierfür früher

Digitized by Google

schon, insbesondere bei Muthmann und Hofer, vorhanden waren.

Nernst gewinnt für vier Temperaturen Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstante, und zwar auf sehr verschiedene Weise. Diese verschiedenen Methoden werden notwendig, weil die Geschwindigkeit der Reaktion bei den verschiedenen Wärmegraden außerordentlich verschiedene Werte besitzt. Bei Zimmertemperatur, ja selbst bei den höchsten Temperaturen, die wir mit den gewöhnlichen Laboratoriumsmitteln erzeugen können, ist keine Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickstoff zu bemerken. Blasen wir andererseits die Gase so schnell wie möglich durch die sehr viel heißere Hochspannungsflamme, so erhalten wir sehr erhebliche Mengen Stickoxyd, ein Beispiel für die ganz allgemein sich zeigende ungeheure Zunahme der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur. Aus Literaturangaben und eigenen Versuchen leitet Nernst ab, daß in unserem Falle die Zeiten, in denen sich aus Luft von Atmosphärendruck die Hälfte des möglichen Stickoxydes bildet, ungefähr betragen:

bei 1200° C sehr lange
„ 1538° C 97 Sekunden
„ 1737° C 3,5 Sekunden
„ 2600° C ca. 0,018 Sekunden.

Deswegen konnte nur bei mittleren Temperaturen — das sind hier 1760 und 1922°C — so gearbeitet werden, wie das bei derartigen Untersuchungen gebräuchlich ist: Luft wurde in mäßigem Strome durch ein Rohr geführt, das in der Mitte einen weiten erhitzten Teil besaß und beiderseits enge Zu- und Ableitungsröhren. Ist dann die Strömungsgeschwindigkeit nicht zu groß, so erfolgt in dem heißen Teile die Vereinigung der Gase bis zum Gleichgewicht, und in der sehr kurzen Zeit, welche das so erhaltene Gasgemenge braucht, um in dem engen Austrittsrohr sich abzukühlen bis in Gebiete mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit, kann keine erhebliche Verschiebung in der Zusammensetzung mehr eintreten. Diese Bedingung ist nötig, damit die natürlich nur an dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Gase ausführbare Analyse dem bei der hohen Temperatur herrschenden Gleichgewichtszustande entspricht; es ist aber klar, daß sie nicht erfüllt werden kann, wenn die Geschwindigkeit der in Frage kommenden Reaktionen so ungeheuer groß wird, daß selbst die recht große Schnelligkeit, mit der das Gas an den kühleren Wänden der Austrittskapillare sich abkühlt, nicht mehr ausreicht, um das Gleichgewicht unbeweglich zu machen oder, wie es Haber sehr treffend nennt, einfrieren zu lassen.

Ich muß es mir leider versagen, auf die Einzelheiten dieser äußerst interessanten Messungen einzugehen, ich will nur erwähnen, daß das Material der Gefäße reines Iridium war, dessen Bearbeitung bekanntlich die Firma W. C. Heraeus-Hanau seit einiger Zeit gelungen ist. Auch die Öfen waren von Iridium, in Gestalt von Rohren, die seitlich möglichst gut wärmeisoliert zwischen starken Kupferbacken montiert waren und von starken niedrig gespannten Wechselströmen durchflossen wurden und so bis etwa 2200° C erhitzt werden konnten. Die Messung der Temperatur geschah photometrisch, indem die Helligkeit eines Stückes des erhitzten Rohres mit der eines Nernstlampenbrenners verglichen wurde, für den die Beziehung zwischen Stromstärke und Helligkeit, bzw. der dieser letzteren entsprechenden Temperatur bis 1500° C mit Hilfe eines Thermoelements festgestellt worden war.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser Messungen will ich nachher im Zusammenhange mit den übrigen geben. Von diesen erwähnte ich schon, daß sie nicht nach derselben Methode gewonnen werden konnten. Denn die Langsamkeit, mit der die Gase bei niedrigeren Temperaturen durch die Öfen hätten geschickt werden müssen, hätte die verschiedensten Mißstände mit sich gebracht. Hier wandte Nernst einen Kunstgriff an: bei solchen Reaktionen, die zu meßbaren Gleichgewichtszuständen führen, läßt sich die Lage dieser letzteren auch durch eine Messung der Geschwindigkeiten ermitteln, welche die beiden entgegengesetzten Vorgänge zeigen. Denn wenn das Gleichgewicht eingetreten ist, so wird in der Minute — in unserem Falle — ebenso viel Stickoxyd gebildet wie zerfällt, das heißt die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge ist einander gleich geworden. Nun ist nach den Gesetzen der chemischen Kinetik die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional der Konzentration der reagierenden Stoffe, erhoben zu der Potenz, mit welcher sie in der chemischen Gleichung vorkommen. Das ergibt für die Reaktion $N_2 + O_2 = 2NO$ die Geschwindigkeit $k . C_{O_2} . C_{N_2}$ — wo k ein Proportionalitätsfaktor ist — und für die der entgegengesetzten $2NO = O_2 + N_2$ die Geschwindigkeit $k_1 . C^2_{NO}$. Im Gleichgewicht ist also:

$$k . C_{N_2} . C_{O_2} = k_1 . C^2_{NO}.$$

Das Massenwirkungsgesetz ergab uns aber für dasselbe Gleichgewicht:

$$K . C_{N_2} . C_{O_2} = C^2_{NO},$$

und daraus folgt, daß

$$K = k/k_1$$

die Konstante des Gleichgewichts gleich dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist.

Die Messung der beiden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ist nun leicht zu bewerkstelligen in demselben Apparat, der zu den Gleichgewichtsmessungen gedient hatte, ohne daß so unverhältnismäßige Versuchszeiten nötig wären, und so erhielt Nernst einen Wert für $k/k_1 = K$ auch für die „niedrige" Temperatur von 1538° C.

Wie nun aber für die höchsten Temperaturen? Hier ist jede derartige Durchströmungsmethode unbrauchbar, und zwar nicht nur wegen zu großer Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch aus dem höchst banalen Grunde, daß wir keine gasdichten Gefäße haben, die solche Hitze vertragen. Trotzdem läßt sich das Gleichgewicht auch hier ermitteln und, zwar auf Grund von Messungen, die von niemand geringerem als von Bunsen stammen. Bunsen hatte, um die Verläßlichkeit seiner eudiometrischen Methode kennen zu lernen, Knallgas unter Zusatz wechselnder Mengen Luft verpufft und dabei gefunden, daß mit Zunahme dieses Zusatzes zunehmende Mengen von Luft verschwanden. Dies Verschwinden beruht darauf, daß sich Stickoxyd bildet, das dann beim Abkühlen mit weiterem Sauerstoff zu Stickdioxyd zusammentritt. Aus der verschwundenen Luft kann man daher leicht die Menge gebildeten Stickoxyds berechnen. Ob im Moment der Explosion das Gleichgewicht sich einstellt, ob es während der wenn auch noch so kurzen Abkühlungszeit sich nicht verschiebt — das sind allerdings Fragen, die nicht ohne sehr eingehende Diskussion und nicht ohne Vergleich eines größeren Versuchsmaterials zu entscheiden sind. Bei einigen der Versuche von Bunsen sind offenbar diese Forderungen erfüllt, aus einem leitet Nernst einen weiteren Wert für unser Gleichgewicht ab, und die zu ihm gehörige Temperatur ist aus der bekannten Wärmetönung der Knallgasvereinigung und der ebenfalls sehr gut bekannten spezifischen Wärme der Reaktionsprodukte und der Luft leicht zu berechnen.

Das sind die Grundlagen, die Nernst zu seinen Zahlen der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion geführt haben. Eine gewisse Unsicherheit in ihnen ist zweifellos nicht zu verkennen, Präzisionsmessungen sind eben unter derart schwierigen Umständen nicht zu erhalten. Aber die brauchen wir vorderhand auch nicht, und daß die von ihm erhaltenen Werte sicherlich nicht weit von der Wahrheit abweichen, das ergibt sich aus einer Kontrollrechnung, welche sich auf Grund der früher schon erwähnten Beziehung zwischen dem Gleichgewicht und der Temperatur ausführen läßt. Diese Beziehung erhielten wir oben nur in qualitativer Form: mit steigender Temperatur werden die endotherm entstandenen Stoffe vorherrschend. Quantitativ wollen wir sie in der Form benutzen, die ihr van 't Hoff gegeben hat:

$$\frac{d \ln K}{d T} = -\frac{q}{R \cdot T^2}$$

Der Differentialquotient des natürlichen Logarithmus von K nach der Temperatur ist gleich der negativen Wärmetönung, dividiert durch die Gaskonstante (= rund 2 cal.) mal dem Quadrat der absoluten Temperatur.

Diese Gleichung läßt sich integrieren — in unserem Falle sogar sehr genau, weil q von T ganz unabhängig ist — und ergibt dann:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{2 \cdot q \cdot (T_1 - T_2)}{4.584 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

wo K_1 und T_1, bzw. K_2 und T_2 zusammengehörige Werte von K und T bedeuten. Da in ihr außer diesen Größen nur noch q vorkommt, die wohlbekannte Bildungswärme des Stickoxyds (— 21 600 cal.), so können wir mit ihrer Hilfe kontrollieren, ob die von Nernst experimentell gefundenen Werte von K bzw. des Stickoxydgehaltes der Gase, der zur Berechnung von K diente, sich mit der Temperatur wirklich so ändern, wie die Theorie verlangt. Diese Übereinstimmung ist nun in der Tat eine überraschende:

Temp.	% NO gef.	% NO ber.
1538° C	0,37	0,35
1760° C	0,64	0,67
1922° C	0,97	0,98
2927° C	ca. 5	4,4

Nernsts Messungen ergeben uns also einen recht zuverlässigen Überblick über das Stickoxydgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen. Nun sind alle diese Messungen aufgeführt, ohne daß die elektrische Energie andere Verwendung gefunden hätte als zur Heizung der Öfen oder zur Zündung des Knallgases. Die so erhaltenen Stickoxydausbeuten stimmen aber, wie wir gleich sehen werden, vollkommen mit denen überein, welche die elektrischen Verfahren ergeben, und daraus folgt mit Sicherheit, daß auch bei diesen die elektrische Energie nur als Heizmaterial fungiert, daß auch hier der Prozeß ein rein thermischer ist. Das wird noch deutlicher, wenn wir auf Grund der uns jetzt bekannten Größen des Gleichgewichtes

Digitized by Google

und der Geschwindigkeit des Vorganges uns ein Bild zu machen versuchen über die Art, wie er unter den bei dem elektrischen Verfahren üblichen Bedingungen abläuft.

Lassen wir, wie das bei Versuchen fast stets geschehen ist, einen Hochspannungsbogen in einem geschlossenen Luftraum brennen, oder, was auf dasselbe herauskommt, lassen wir durch diesen Raum Luft so langsam strömen, daß eine weitere Verlangsamung des Stromes keine Vermehrung der Stickoxydausbeute mehr hervorbringt, so stellt sich ein Zustand ein, der äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit einem chemischen Gleichgewicht hat, insofern er insbesondere von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig ist, der aber in Wahrheit nur ein stationärer Zustand ist: in der sehr heißen Flamme bildet sich Stickoxyd; die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier sehr groß, es wird daher auch bei noch so kurzem Verweilen der Gase in der Flamme der ihrer Temperatur entsprechende Gleichgewichtszustand erreicht. Der beträgt nach einer Schätzung, auf deren Richtigkeit es zunächst nicht ankommt, 10% NO. Dieses Gasgemenge gelangt nun in die kalten Teile des Raumes, indem seine Temperatur sinkt. Während des ersten Teiles dieses Temperaturfalles ist diese noch sehr hoch, die Reaktionsgeschwindigkeit daher noch sehr groß: das Gleichgewicht ändert sich deshalb, es entspricht in jedem Augenblick dem Momentanwerte der Temperatur. Aber bald kommen die Gase in Temperaturgebiete mit kleiner Reaktionsgeschwindigkeit: die Reaktion wird langsam und hört praktisch vollkommen auf, das Gleichgewicht ist „eingefroren“.

Wenn daher einmal die Flamme eine hinreichend hohe Temperatur hat, so daß in ihr eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit herrscht, so ist es gleichgültig, ob diese Temperatur noch 500 oder 1000° höher ist, oder nicht: wir erhalten n i c h t den Prozentsatz NO, der dem Gleichgewicht dieser Temperatur entspricht, sondern immer nur den, welcher der Temperatur zukommt, bei der das Gleichgewicht einfriert.

Jeder Versuch einer Erhöhung der Ausbeute, die bei den beschriebenen Bedingungen etwa 4—5% NO beträgt, muß daher sein Augenmerk auf eine Verkürzung der Abkühlungszeit richten. In diesem Sinne wirkt jede Veränderung des Bogens günstig, die relativ größere Abkühlungsflächen liefert, die mit ihr sicherlich eintretende Veringerung der Bogentemperatur schadet nicht. Der dicke Bogen der gewöhnlichen Niederspannungs-Bogenlampe gibt praktisch gar kein NO, obschon seiner Temperatur, die ziemlich einwandsfrei zu 3600° etwa bestimmt worden ist, eine Gleichgewichtskonzentration des NO von rund 8% entspricht. Es wird eben diese ganze Menge NO während der langsamen Abkühlung auf mäßige Temperatur wieder zersetzt. Verlängert man diesen Bogen durch Verwendung von Effektkohlen, und schafft ihm dadurch günstigere Abkühlungsgelegenheit, so treten hier schon nitrose Gase — allerdings nur als Störung — auf. Der Hochspannungsbogen ist sehr viel dünner, er hat die Form einer aus einem engen Schlitz brennenden Gasflamme, daher auch eine sehr viel größere Abkühlungsgeschwindigkeit. Aber auch hier machen sich noch die Größenunterschiede stark geltend: kleine Bögen geben bessere Ausbeuten als große (z. B. bei M u t h m a n n und H o f e r, l. c.), während andererseits eine Vermehrung der Stromstärke, die bei sonst ungeänderten Versuchsbedingungen nur eine Verdickung des Bogens hervorruft, die Ausbeute nicht vermehrt (M c. D o u g a l l und H o w l e s[7]).

In eigenartiger Weise erreichen die beiden technisch in Betracht gekommenen Verfahren die erwünschte schnelle Abkühlung, indem sie nicht die Gase aus dem Bogen entfernen, sondern die Bogen aus den Gasen. Die Atmospheric Products Company ließ viele parallel geschaltete Bögen mit kleiner Energie (0,003 Amp. $\times$ 10 000 Volt) an verschiedenen Stellen gleichzeitig entstehen, zog sie durch Bewegung der Elektroden der einen Seite in die Länge, bis sie abrissen, um gleich darauf an einer anderen Stelle wieder zu entbrennen, B i r k e l a n d und v a n E y d e erreichen genau dieselbe Dehnung und Zerreißung des Bogens mit Hilfe ihrer elektromagnetischen Vorrichtung.

Schließlich sind in der Arbeit von B r o d e eine ganze Reihe von Tatsachen mitgeteilt, welche den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit illustrieren: so geben kalte Elektroden (Platin in der Nähe seines Schmelzpunktes) höhere Ausbeuten als wärmere (N e r n s t-lampenstifte, hell weißglühend), so vermehrt schon ein kalter Tiegel oder ein Stab von Iridium, in die Abkühlungszone gebracht, den Stickoxydgehalt, ja selbst ein Drahtnetz von Platin, das, zwischen den Elektroden auf Weißglut gebracht, noch abkühlend wirkt. Als gar ein wasserdurchströmtes Quarzrohr quer zwischen die Elektroden gestellt wurde, gelang es B r o d e, die höchste bisher erreichte Stickoxydkonzentration zu erhalten, 8%, nach N e r n s t s Gleichung etwa einer Temperatur des Einfrierens von 3700° C entsprechend.

[7]) Cf. H a b e r l. c. Seite 255, 256.

Digitized by Google

Alle diese Tatsachen — und deren Zahl ließe sich noch erheblich vermehren — sprechen daher für die Auffassung des Prozesses als eines rein thermischen und speziell für die eben skizzierte Vorstellung, daß die Erwärmung auf die hohen Temperaturen stets starke Gehalte an Stickoxyd erzeugt, von denen sich indes immer nur ein Teil durch schnelle Abkühlung in das Gebiet niedriger Temperaturen hinüber retten läßt. Freilich ist man auch mit dieser Vorstellung noch nicht imstande, alle die zum Teil sehr widerspruchsvollen Versuchsergebnisse zu deuten, die sich in den zahlreichen Publikationen über die Luftverbrennung vorfinden. Das kann aber durchaus nicht überraschen. Denn die Versuchsbedingungen sind bei den verschiedenen Untersuchungen sehr verschiedene, bald wird hochgespannter Wechselstrom angewandt, bald die Entladungen eines Induktoriums, feuchte Gase und trockene wechseln miteinander, strömende mit ruhenden, Zusätze der verschiedenen Art werden gemacht u. dgl. m.

Je nach der Wahl dieser Versuchsbedingungen wird nun die Temperatur des Bogens verschieden ausfallen und in noch höherem Grade die noch maßgebendere Abkühlungsgeschwindigkeit. Es ist daher absolut unstatthaft, ohne Rücksicht hierauf, wie das vielfach geschehen ist, die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen miteinander zu vergleichen, und selbst innerhalb einer Untersuchung muß man mit dem Vergleich der Einflüsse, die einzelne Änderungen der Anordnung ergeben, sehr vorsichtig sein, weil auch hier noch fast stets mehrere Umstände gleichzeitig durch die eine Änderung variiert werden, und es daher oft nicht möglich ist zu erkennen, welchem Umstande das veränderte Resultat zuzuschreiben ist.

Wenn nun aber die Wirkung der elektrischen Energie keine andere ist, als daß sie die Gase auf die nötige Temperatur erhitzt und dort die durch die NO-Bildung gebundene Wärme nachliefert, so muß man berechnen können, wieviel NO man für ein gewisses Quantum elektrischer Energie theoretisch erhalten kann. Eine derartige Rechnung ist zuerst von M u t h m a n n und H o f e r angestellt worden, allerdings unter Benutzung einer zweifellos viel zu niedrigen Reaktionstemperatur. H a b e r hat sie dann auf Grund von N e r n s t s Messungen wiederholt und findet folgendes: Nehmen wir diese Temperatur zu 4200°C an, wo im Gleichgewicht etwa 10% NO vorhanden sind, und berechnen wir die Energie, die nötig ist, um 10 Mole = 300 g NO zu erzeugen, so können wir diese Energiemenge gleich setzen mit der, welche wir für 10 Mole = 630 g HNO_3 benötigen, weil ja diese aus jenen, mit Luft und Wasser, ohne neuen Energieaufwand von selbst entstehen. Um jene 10 Mole zu erhalten, müssen wir 100 Mole Luft von Zimmertemperatur auf 4200°C erwärmen, mit 4200.(6,8 + 0,0006).100 = 3 914 000 cal. Die Bildung von 10 Mol. NO braucht dann noch 10.21 600 cal., so daß in Summa 3 914 000 + 216 000 = 4 130 000 cal. aufzuwenden sind. Diese sind 4,71 Kilowattstunden gleichwertig, wir würden mit diesen also 630 g HNO_3 produzieren können oder pro Kilowattstunde 134 g[8]).

Aus einem Bogen, der 4200° heiß ist, ist es nun nicht möglich, die Gase ohne erheblichen Zerfall von NO zu entfernen, dies gelingt erst, wenn er nur etwa 3200° warm ist. Für diese Temperatur ergibt eine analoge Rechnung für die bei ihr sich bildenden 5 Mole NO in 100 Molen Mischung 2 790 000 + 108 000 = 2 898 000 cal. = 3,37 Kilowattstunden, oder für eine Kilowattstunde 93,5 g HNO_3. 88 g Salpetersäure pro Kilowattstunde — alle erhaltenen Stickstoffoxyde als Salpetersäure in Rechnung gesetzt — war die beste Ausbeute der Atmospheric Products Company, bis 102 g sollen B i r k e l a n d und v a n E y d e gekommen sein, wenn man nur die Energie des Bogens, nicht die der Magnete in Betracht zieht. Die theoretische Energieausbeute wäre daher in diesen Verfahren schon erreicht oder vielleicht sogar ein wenig überschritten. Das wäre nun keineswegs unmöglich; denn bei der Rechnung wurde angenommen, daß die Luft mit 0° in den Bogen gelangt. Daß sie zum mindesten Zimmertemperatur hat, macht natürlich bei den gewaltigen Temperaturdifferenzen nichts aus, aber es ist sehr wohl möglich, daß die später zur Reaktion gelangenden Anteile von den bereits durchgesetzten vorgewärmt werden, daß sie deswegen merklich weniger Wärme brauchen und so zu besseren Energieausbeuten führen.

Nach diesem günstigen Ergebnis der technischen Verfahren könnte man glauben, daß sie am Ende ihrer Vervollkommnung angelangt wären, und B r o d e wie H a b e r betonen, daß man mit dem Erreichten um so eher zufrieden sein könnte, als die Kosten der elektrischen Energie, billige Kraft vorausgesetzt, nur einen kleinen Teil des Wertes der Salpetersäure repräsentieren. Nun scheint es ja außer Zweifel, daß die Hauptschwierigkeit des Verfahrens heute nicht mehr in dem elektrischen Teil liegen, sondern

[8]) Bei H a b e r steht, offenbar infolge eines Versehens, 212 g.

Digitized by Google

in der Aufarbeitung der recht armen nitrosen Gase zu Salpetersäure oder anderen marktfähigen Produkten. Trotzdem glaube ich, daß auch in der Erzeugung des Stickoxyds selbst Verbesserungen noch erwünscht sind. Denn die wertvollste Form der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen ist die freie Salpetersäure. Die ist aber einer der für den Transport unbequemsten Stoffe; kann man sie daher mit etwas teuerer Kraft am Verbrauchsorte produzieren, so ist sie wertvoller, als mit billiger Kraft in schwer zugänglicher Gebirgsgegend erzeugt. Und deswegen sollte man noch eine Verringerung des Kraftbedarfs anstreben, zu dem man natürlich nur durch Vorwärmung der Gase auf Kosten der Abwärme der umgesetzten Gase gelangen kann. Daß man dabei mit der fundamentalen Forderung der plötzlichen Abkühlung kollidieren wird, ist selbstverständlich, aber ich halte es nicht für unmöglich, beiden Forderungen gerecht zu werden.

M. H.! Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß das anscheinend recht komplizierte Problem der Luftverbrennung auf Grund der in den letzten Jahren publizierten physikalisch-chemischen Arbeiten sich in sehr übersichtlicher Weise behandeln läßt. Ich glaube daher, daß in Zukunft die technische Ausgestaltung des Problems nicht mehr, wie das Herr Neuburger in seinem oft zitierten Aufsatz für die bisherige Entwicklung mit Recht betont, „unter der ungenügenden wissenschaftlichen Klärung der Frage wird zu leiden haben". Freilich gilt das vorläufig nur für die Erzeugung des Stickoxydes selbst; nach welchen Grundsätzen sich die glatte Überführung des nitrosen Gasgemisches in Salpetersäure vollziehen wird, das ist eine heute wohl noch ungelöste Frage, an der Wissenschaft und Technik hoffentlich in gleicher Weise erfolgreich arbeiten werden, damit wir der bevorstehenden Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager mit Ruhe entgegensehen können.

Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen.

Von G. Lunge und R. Stierlin.

(Eingeg. d. 5./11. 1905.)

Für die Bestimmung des Schwefels in Abbränden von Pyrit, Blende usw. besitzt man neben den umständlichen und langwierigen Methoden der Aufschließung mit Königswasser oder durch Schmelzen mit einem oxydierenden Mittel und darauf folgende Gewichtsanalyse (vgl. Lunges Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl. I, 294ff.) auch kürzere Methoden, die für den praktischen Betrieb geeignet und bestimmt sind. Am meisten von diesen wird wohl die von Watson (Journ. Soc. Ind. 1888, 305) zuerst angegebene und von einem von uns brauchbarer gestaltete Methode (Lunge, diese Z. 1892, 447) verwendet, die als die Watson-Lungesche bekannt ist, und wofür in Lunges „Taschenbuch für Sodafabrikation" 3. Aufl., S. 143 und dessen „Chem. techn. Untersuchungsmethoden" 5. Aufl. I, 295 eine genaue Vorschrift gegeben ist. Sie besteht im Prinzip darin, daß man das Material mit einer gewogenen Menge von Natriumbikarbonat von bekanntem Titer mäßig, jedenfalls nicht bis zum Schmelzen, glüht, so daß die Masse porös bleibt, und der Schwefel durch den Luftsauerstoff verbrennt. Gleichviel ob sich dabei direkt Natriumsulfat bildet, oder das zuerst gebildete Metallsulfat mit dem Natriumcarbonat in Reaktion tritt, wird jedenfalls der Titer des letzteren im Verhältnis des verbrannten Schwefels verringert, und der letztere kann daher durch Rücktitrieren bestimmt werden, indem je 1 At. S immer 1 Mol. Na_2CO_3 oder 2HCl entspricht, also je ein ccm $^1/_1$-n. Säure = $^1/_2$ (0,03206) g S. Wenn also A die Zahl der für ein bestimmtes Gewicht, sage 2 g Natriumbicarbonat und B die beim Rücktitrieren verbrauchten ccm solcher Säure bedeutet, so zeigt der Ausdruck

$$\frac{A-B}{2} \times 0{,}03206$$ das Gewicht des Schwefels;

bei Anwendung von 3,206 g Ausgangsmaterial gibt $\frac{A-B}{2}$ direkt den Prozentgehalt an letzterem an. Bei Anwendung von $^1/_5$-n. Säure wird der Ausdruck $= \frac{A-B}{10}$ usw.

Während bei normalen, auch bei kupferhaltigen, aber zinkfreien Pyritabbränden diese Methode durchaus brauchbar ist, indem ihre Ergebnisse sich bei einiger Übung kaum um mehr als ± 0,1% S im Abbrand von denen der Königswassermethode entfernen, ist es schon lange bemerkt und im „Taschenbuch" S. 146, sowie in den „Untersuchungsmethoden" S. 296 ausdrücklich erwähnt worden, daß bei zinkhaltigen Pyritabbränden, also vor allem denen vom westfälischen Kies, der Schwefelgehalt viel zu klein herauskommt. Noch viel weniger natürlich ist die Watson-Lungesche Methode für Abbrände von Blende brauchbar, und daher ist für diese Fälle in den obigen Werken die Königswassermethode

Digitized by Google

vorgeschrieben, die hier eher noch umständlicher als für frisches Erz ist.

Um das Prinzip der Watson-Lungeschen Methode auch für zinkhaltige Materialien zu verwerten, waren schon vor Jahren von dem einen von uns (L.) im hiesigen Laboratorium mit dem Beistande verschiedener Praktikanten Versuche angestellt worden, die, wie es sich jetzt gezeigt hat, auf dem richtigen Wege waren, aber aus äußeren Gründen nicht zu Ende geführt werden konnten. Die vorliegende Aufgabe ist von uns nun durch Erforschung aller in Betracht kommenden Umstände durchgeführt und gelöst worden.

I. Versuche mit zinkhaltigen Abbränden unter alleiniger Anwendung von Bicarbonat.

Diese Versuche wurden mit einer „totgerösteten Blende“ unbekannter Provenienz angestellt, die bei der Analyse 3,33% S, 29,32% Fe, 49,64% Zn und 2,94% Unlösliches zeigte. Die maßgebende Bestimmung des Schwefels erfolgte gewichtsanalytisch durch Aufschließung mit Königswasser, Ausfällung des Eisens mit großem Ammoniaküberschusse (noch mehr als nötig, um alles Zink wieder zu lösen) und Fällung mit Chlorbaryum.

Dieses Material wurde nun zunächst nach der Methode Watson-Lunge, ganz wie sie im „Taschenbuch“ beschrieben ist, untersucht und ergab nur 2,53—2,47% S, also viel zu wenig. Als statt Methylorange zum Titrieren Phenolphtaleïn angewendet wurde, kam wieder dasselbe heraus, nämlich 2,52—2,51%. Die Kontrolle dieser Bestimmungen durch Ausfällung der titrierten und wieder angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbaryum gab 2,42—2,40% S, zeigte also, daß durch die Titration aller aufgeschlossener Schwefel wirklich angezeigt wurde.

Nicht viel besser kam der Gehalt heraus, als man die Zeit des Erhitzens auf das Doppelte verlängerte, nämlich eine Stunde. Beim Titrieren erhielt man dann

mit Methylorange	mit Phenolphtaleïn
2,79	2,57% S
2,74	2,83% S
2,76	2,44% S

Die Schuld an diesen ungenügenden Resultaten liegt einfach daran, daß bei zinkhaltigen Abbränden durch Natriumbicarbonat beim Glühen nicht aller Schwefel oxydiert wird. Erwiesen wurde dies schon qualitativ durch Erwärmen des von den Alkalisalzen abfiltrierten Eisenoxydrückstandes mit Salzsäure, wobei H_2S entwich, und noch sicherer quantitativ durch 9 hier nicht erst im einzelnen anzuführende Versuche, wobei direkt nur 2,37—2,76% S erhalten wurden, wozu aber nach Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Salpeter und Ausfällung der Lösung mit Chlorbaryum stets noch so viel Schwefel kam, daß im ganzen 3,31—3,35%, also der richtige Gehalt herauskam[1]). Bei mehreren dieser Versuche wurde eine ganze Stunde erhitzt, bei anderen wurde die doppelte Menge Bicarbonat (4 g) angewendet, aber, wie man sieht, ohne allen Erfolg.

Es war also hier nochmals erwiesen, daß bei zinkhaltigen Abbränden durch Glühen mit Bicarbonat allein der Schwefel nicht bestimmt werden kann, sowie auch, daß der Fehler nicht etwa durch Entweichen von flüchtigen Schwefelverbindungen entsteht, da ja der beim Titrieren fehlende, also nicht in in Na_2SO_4 übergegangene Schwefel im Eisenoxydrückstande quantitativ nachgewiesen ist.

II. Versuche mit ungerösteter Zinkblende.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war zunächst der Wunsch einer Aufklärung darüber, ob die bei der Behandlung von zinkhaltigen Pyritabbränden nach Watson-Lunges Methode gefundenen Unregelmäßigkeiten wirklich nur auf den Zinkgehalt zurückzuführen seien. Dies ist allerdings nach folgendem so gut wie gewiß.

Eine ganz reine Blende mit 32,69% Schwefel ergab nach der Methode Watson-Lunge, genau wie für Pyritabbrände vorgeschrieben, nur 4,71—2,93—3,48—2,02, 1,49% S; im Rückstande fand sich in den beiden letzten Fällen noch 30,43—31,04% S. Durch Verlängerung der Erhitzungsdauer kam man auf 8—10% S, also immer noch weit entfernt von der Wahrheit. Der Rückstand entwickelte mit Salzsäure große Mengen von H_2S. Mithin ist es auch in den Abbränden jedenfalls der an Zink gebundene Schwefel, der sich durch das Glühen mit Bicarbonat allein nicht aufschließen läßt. Der Luftsauerstoff wirkt also hier zu wenig oxydierend.

Die Erkennung dieses Umstandes hatte schon vor Jahren, wie oben angedeutet, den einen von uns dazu geführt, die Oxydation durch ein kräftigeres Mittel zu befördern. Bei sonstiger Beibehaltung des Prinzipes der Bicarbonatmethode, die ja auf Veränderungen des alkalimetrischen Titers fußt, konnte natürlich nur ein Oxydationsmittel

[1]) Die Fehler, welche bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nach unserer früheren Arbeit (diese Z. 18, 1921 [1905]) auftreten, sind bei so geringen Mengen von Niederschlag verschwindend klein.

Digitized by Google

in Frage kommen, das diesen Titer auch nach dem Glühen nicht ändert, also faktisch nur Kaliumchlorat. Ein Vorversuch zeigte, wie erwartet, daß ein Gemisch von Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat beim Erhitzen selbst bis zum Schmelzen seinen Titer nicht ändert. Ebenso zeigte es sich, daß die Erhitzung dieses Gemenges mit Zinkblende eine ganz ruhige, keine Verluste verursachende Reaktion gibt.

Weitere Vorversuche zeigten, daß man bei Zinkblende genügend Chlorat zusetzen muß, um Sauerstoff für die ganze Oxydation zu liefern, daß also der Luftsauerstoff hier überhaupt gar keine Rolle spielt. Bei Anwendung von 2 g $NaHCO_3$ und 2 g $KClO_3$ auf 0,3206 ZnS, Erhitzen 10 Minuten lang mit ganz kleinem Flämmchen und 30 Minuten lang bei allmählich steigender Hitze, bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens, erhielt man in der Tat statt 32,69%: 32,35 — 31,85 — 32,51 — 31,14% S. Dies ist aber doch noch nicht genau genug, und das Schmelzen der Masse ist nachher lästig beim Auslaugen des Tiegelinhaltes. Dem suchten wir durch Hinzufügung einer inerten Substanz zu begegnen, die das Schmelzen verhindert und stärkere Erhitzung ermöglicht, und zwar mit gutem Erfolge. Zuerst nahmen wir hierzu schwefelfreies Zinkoxyd und erhielten dann 32,51 — 32,46% S, aber dies führt zur Ausscheidung von lästigen Trübungen bei der Titration. Vollständig bewährte sich dagegen ein Zusatz von (natürlich schwefelfreiem) Eisenoxyd. Wir erhielten damit 32,57—32,62, im Mittel 32,59% S, statt 32,69%.

Man kann mithin auf diesem Wege, d. h. durch mäßiges, 40 Minuten lang dauerndes Erhitzen eines Gemenges von Zinkblende mit einem bestimmten Gewichte von Natriumbicarbonat (statt dessen man hier auch Soda nehmen könnte), Kaliumchlorat (2 g auf 0,32 ZnS) und Eisenoxyd den Schwefel der Zinkblende durch Rücktitrieren der geglühten Masse quantitativ bestimmen. Dies wird selbst bei der Analyse von grüner Blende neben der Königswassermethode zur raschen Orientierung von Nutzen sein, führte aber zunächst natürlich sofort zur Anwendung auf die Untersuchung von Abbränden.

Der Vollständigkeit wegen sei darauf verwiesen, daß schon Böckmann (vgl. Chem. Techn. Untersuchungsmethoden 5. A. I, 295) Chlorat neben Soda zur Aufschließung von Abbränden verwendet hat, aber in ganz anderer Weise, nämlich erstens unter vollständigem Schmelzen vor dem Gebläse, zweitens, was natürlich viel wesentlicher ist, nur behufs gewichtsanalytischer Bestimmung durch Fällung mit Chlorbaryum, nicht auf dem Wege der Titrieranalyse. Bei ihm vertritt eben das Chlorat nur den sonst (z. B. von R. Fresenius) angewendeten Salpeter der älteren, gewichtsanalytischen Methoden.

III. Anwendung der neuen Methode auf Abbrände von Zinkblende.

Das unter II beschriebene Verfahren konnte voraussichtlich hier ohne Zusatz von Eisenoxyd angewendet werden, da ja in solchen Abbränden genügend inerte Substanz in Form von Zinkoxyd und Eisenoxyd vorhanden ist. Wir untersuchten zu diesem Zwecke zunächst die bei No. I erwähnte „totgeröstete Zinkblende" mit 3,33% S und 49,64% Zn. Davon wurde 3,206 g gemischt mit 2,000 g $NaHCO_3$ und 2 g $KClO_3$ und geglüht wie bei No. II beschrieben. Ein Schmelzen trat dabei nicht ein; der beim Auflösen verbleibende Rückstand von Eisenoxyd usw. gab beim Kochen mit verd. Salzsäure keine Reaktion auf H_2S. Die Rücktitrierung ergab als Schwefelgehalt: 3,27 — 3,24 — 3,26, im Mittel 3,26% S, das Verfahren gibt also durchaus genügend richtige Resultate.

Eine gewisse Unannehmlichkeit entsteht beim Titrieren durch Trübung von ausgeschiedenem Zinkoxyd, wenn auch nicht so stark als bei No. II in dem Falle, wo zur Verhütung des Schmelzens Zinkoxyd zugesetzt worden war. Augenscheinlich entsteht etwas Zinkoxyd-Natron, das beim Titrieren in NaCl und ZnO übergeht. Die Trübung nimmt mit dem Zinkgehalt des Gemisches zu, ebenso, wie besondere Versuche zeigten, bei zu starker Erhitzung, ohne übrigens einen merklichen Fehler im Resultat zu ergeben. Es ist durchaus nicht zu raten, sie etwa durch geringeres Erhitzen vermeiden zu wollen, da in diesem Falle viel Schwefel im unlöslichen Rückstand bleibt. Wir werden unter No. IX sehen, wie sich diese Trübung unschädlich machen läßt, nämlich durch Titrierung mit Methylorange auf deutliches Rot.

Zur Bestätigung des Obigen wurden noch zwei andere Abbrände untersucht. Der erste, als „geröstete Waschblende" in unserer Sammlung bezeichnet, gab nach der Königswassermethode 46,1% Zn und 3,01% S; nach der neuen Methode: 2,99 — 3,05 — 2,94 — 3,10 — 3,08, im Mittel 3,05% S. Der zweite, „geröstete Stuffblende", mit

Digitized by Google

53,3% Zn und 1,40% S nach der Königswassermethode, gab nach der neuen Methode: 1,35 — 1,37 — 1,36 — 1,35, im Mittel 1,36% S. In keinem Falle zeigte der Rückstand eine Reaktion auf H_2S. Das Verfahren gibt also in allen Fällen gleichmäßige und richtige Resultate.

Der von einem von uns (L.) beim Auslaugen der mit Bicarbonat erhitzten Pyritabbrände für nötig befundene Zusatz von Chlornatrium (behufs Verhütung des Durchgehens von kolloidalem Eisenoxyd) ist hier für das erste Auslaugen nicht unbedingt nötig, da aus dem $KClO_3$ genügend KCl entsteht, aber nur dann, wenn man die Lösung bis zur Ausscheidung von Chlorkaliumkristallen einengt. Das Auswaschen des Rückstandes muß jedoch stets mit neutraler Kochsalzlösung geschehen.

IV. Anwendung der neuen Methode auf Abbrände von zinkfreiem Pyrit.

Zweck dieser Versuche war, zu ermitteln, ob die neue Methode mit der älteren Watson-Lungeschen gleiche Ergebnisse liefert, was in der Tat der Fall ist.

1. Rio Tinto-Kiesabbrand mit 1,29% S und 1,4% Cu gab beim Glühen mit Bicarbonat ohne Kaliumchlorat: 1,27 — 1,24% mit Kaliumchlorat: 1,28 — 1,30% S.

2. Aguas Teñidas-Kiesabbrand mit 1,74% S ergab ohne Kaliumchlorat: 1,68 — 1,69%, mit Kaliumchlorat 1,70 — 1,72% S.

Die Rückstände waren stets schwefelfrei, und die gravimetrische Kontrolle stimmte mit der Titrierung.

V. Anwendung der neuen Methode auf zinkhaltige Pyritabbrände.

Daß solche Abbrände, z. B. die von westfälischem Pyrit, nach dem Verfahren von Watson-Lunge nicht untersucht werden können, ist längst bekannt und in den Veröffentlichungen des einen von uns (L.) stets hervorgehoben worden. In der Tat hat gerade das Verhalten dieses Materials schon zu den früheren Versuchen in unserem Laboratorium und dann wieder zu der jetzigen Untersuchung geführt.

Zunächst operierten wir mit zu diesem Zwecke besonders bezogenen, außerordentlich schlecht gerösteten Abbränden von Meggener Kies, die 5,63% Zn und 8,14% S (Königswassermethode) enthielten. Beim Erhitzen mit Bicarbonat allein nach der Vorschrift im „Taschenbuch“ kamen nur 4,14 — 3,89% S heraus, also ganz ungenügend. Es wurde nun auch hier der Zusatz von Kaliumchlorat gemacht, aber 2 g davon reichten für die vorschriftsmäßig verwendeten 3,206 g Abbrand nicht aus; die Titration gab dann nur 6,6 — 6,9% S, während der Rest des Schwefels sich quantitativ im Rückstande nachweisen ließ. Dies ist freilich bei so hohem Schwefelgehalte leicht erklärlich, da die 2 g Bicarbonat hier einfach nicht zur Aufschließung ausreichten, aber auch nicht 2 g Kaliumchlorat zur Oxydation. Als dagegen folgendes Gemisch angewendet wurde: 1,603 g Abbrand, 2 g $NaHCO_3$, 4 g $KClO_3$, kam der Schwefelgehalt auf 8,08 — 8,16%, also richtig, heraus, doch kam die Masse dabei ins Schmelzen, was ihre Auflösung sehr erschwerte. Wir kamen schließlich auf folgendes Gemisch: 1,603 g Abbrand, 2,000 $NaHCO_3$, 4 g $KClO_3$, 3 g reines Fe_2O_3, wobei man bis zum Rotglühen des Tiegelbodens erhitzen konnte, ohne daß eine Schmelzung eingetreten wäre. Der Schwefel kam dann = 8,25 — 8,20 — 8,26, im Mittel 8,26% heraus; der Rückstand war völlig schwefelfrei. Dieser Weg führte also vollständig zum Ziele.

Nun schritten wir zur Untersuchung frischer zinkhaltiger Kiesabbrände verschiedener Provenienz. Durch die Gefälligkeit der Firma G. Schuy, Nachf. von A. J. Barthel, Nürnberg-Doos, erhielten wir ein Muster von „normal ausgebranntem Abbrand aus westfälischem Kies“, das uns nach der Königswassermethode 9,3% Zn und im Mittel 4,47% S ergab. Die Aufschließung nach Fresenius mit Soda und Salpeter (Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl., I. 276) gab etwas mehr Schwefel, nämlich 4,69%, wonach etwas unlösliche Sulfate vorhanden sein müssen. Beim Glühen von 3,206 g mit 2 g $NaHCO_3$ und 2 g $KClO_3$ kam der Schwefelgehalt immer ein wenig zu niedrig heraus, wenn man nur 1/2 oder 3/4 Stunden erhitzte, aber bei einstündigem Erhitzen erfolgten schwefelfreie Eisenoxydrückstände, und die Titration ergab: 4,65 — 4,65 — 4,68 — 4,66% S, im Mittel 4,66%.

Von der gleichen Firma erhielten wir auf unser besonderes Ersuchen ein Muster eines zufällig ganz schlecht ausgebrannten westfälischen Pyrites; im Inneren der Stücke fanden sich öfters ganz unveränderte Kerne von Schwefelkies. Die Königswassermethode zeigte im Durchschnittsmuster 9,7% Zn und 10,18% S, die Watson-Lungesche Methode (ohne Chlorat) ergab 3,97 — 4,01% S durch Titrierung und massenhaft Schwefel im Rückstande. Bei diesem hohen Schwefelgehalte mußten wir ähnlich wie bei den oben er-

Digitized by Google

wähnten Abbränden verfahren, um vollständige Oxydation zu erzielen und Schmelzen zu verhindern. Wir erhitzten daher wieder nur die Hälfte der sonst vorgeschriebenen Menge, also 1,603 g Abbrand mit 2,000 g $NaHCO_3$, 3 g $KClO_3$ und 2 g Fe_2O_3 und erhielten nun 10,08 — 10,25, im Mittel 10,16% S. (Bei Anwendung von nur 2 g Kaliumchlorat kam etwas zu wenig, nämlich nur 9,94 — 9,99% S heraus). Die Erhitzung dauerte im ganzen eine Stunde, nämlich 30 Minuten mit einer 3—4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt war, 20 Minuten mit etwas größerer Flamme, die den Tiegelboden eben berührte, und 10 Minuten etwas stärker, so daß der Tiegelboden deutlich dunkelrot glühte.

Endlich wurde auch ein zinkhaltiger Kiesabbrand unbekannter Provenienz untersucht, der uns aus Malmö eingesandt worden war in dem von zwei anderen Laboratorien unter einander stark differierende Schwefelgehalte gefunden worden waren, was sich vermutlich schon daraus erklären läßt, daß noch unverbrannter Kies darin vorhanden war, und die verschiedenen Muster wohl nicht ganz genau gleichförmig ausgefallen waren. Die Königswassermethode ergab, neben etwas Kupfer, 2,1% Zn und 6,33 — 6,42, im Mittel 6,38% S, die Watson-Lungesche Methode, wie begreiflich, zu wenig Schwefel, nämlich nur 4,67 — 4,72%, während das rückständige Eisenoxyd noch Schwefel enthielt. Bei Untersuchung nach der neuen Methode, d. h. mit Zusatz von 2 g Kaliumchlorat, kam nun 6,41 — 6,26, im Mittel 6,34% S heraus, und die Rückstände waren ganz schwefelfrei. Der Grund davon, daß selbst bei so geringem Zinkgehalt (2%) die Watson-Lungesche Methode hier schon versagte, lag wohl darin, daß der mechanisch beigemengte unverbrannte Pyrit durch Luftsauerstoff allein sich nicht vollständig zu Sulfat oxydiert (s. unter No. VI).

VI. Anwendung der neuen Methode auf frischen Pyrit.

Es war von Interesse, sich davon zu überzeugen, ob die neue Methode sogar auf frischen (grünen) Pyrit anwendbar sei. Dies geschah genau nach der unter No. IX ausführlich gegebenen Vorschrift und zwar wurde stets verwendet: 0,3206 g Pyrit, 2,000 g Natriumbicarbonat, etwa 2 g Kaliumchlorat, 2—3 g Eisenoxyd.

Zur Prüfung des Verfahrens dienten zwei vor kurzem auf das genaueste nach der Königswassermethode untersuchte Muster von schwedischem Pyrit, die wir mit A und B bezeichnen wollen. Die Ergebnisse waren:

	A	B
Methode Lunge-Stierlin	44,24	45,56% S
	44,20	45,69% S
Mittel	44,34	45,62% S
Königswassermethode .	44,31	45,78% S

Die neue Methode ist also sogar zur Untersuchung von frischem Pyrit ganz gut anwendbar und wird zur schnellen Orientierung, sowie auch für Betriebsanalysen gute Dienste leisten, obwohl natürlich nicht daran zu denken ist, daß sie die Königswassermethode (Lungesche Methode, mit der von Hintz und Weber eingeführten Abänderung in der Art des Chlorbaryumzusatzes, vgl. unsere vorige Mitteilung, diese Z. 18, 1921 [1905]) ersetzen oder verdrängen wird.

Ein Versuch, noch radikaler zu verfahren, nämlich unter Weglassung des Chlorats den grünen Pyrit direkt nach Watson-Lunge zu behandeln, mißlang, wie vorauszusehen, durchaus. Obiges Pyritmuster B ergab dabei statt 45,78 nur 32,23% Schwefel. Dies erklärt auch, warum der am Schlusse von No. V erwähnte, noch frischen Pyrit beigemengt enthaltende Abbrand trotz ziemlich geringen Zinkgehaltes für die Watson-Lungesche Methode nicht geeignet war.

VII. Versuche zur Ersetzung des Natriumbicarbonats durch Soda.

Die Anwendung des Natriumbicarbonats in der Watson-Lungeschen Methode hat den Zweck, die Masse poröser und für den Luftsauerstoff, der ja hier die Oxydation des Schwefels zu besorgen hat, durchdringlicher zu machen. Es lag nahe, zu versuchen, ob dies auch noch Geltung habe, wenn die Oxydation auf Kosten von Kaliumchlorat vor sich geht, um so mehr, als ja auch dieses beim Übergange in KCl sein Volumen verringert und die Porosität auch noch weiterhin durch das in ärmeren Abbränden schon genügend vorhandene, bei schwefelreicheren Abbränden, bei frischer Blende und Kies absichtlich zugesetzte Eisenoxyd erzielt wird. Sollte man nicht dann statt des Bicarbonats mit Soda arbeiten können?

Dies geht in der Tat wirklich an. Das früher untersuchte Muster von gerösteter Waschblende, das mit Bicarbonat nach Lunge-Stierlin 3,05%, nach der Königswassermethode 3,11% S gezeigt hatte, ergab bei Ersetzung des Bicarbonats durch Soda (2,000 g Soda und 2 g $KClO_3$ auf 3,206 g Abbrand) 3,11 — 3,08, im Mittel 3,09% S. Ein analoger Versuch mit Abbrand von westfälischem Kies, der nach Lunge-Stierlin 4,56% S zeigte, ergab bei Ersatz

Digitized by Google

des Bicarbonats durch Soda 4,65%. Auch das unter No. VI sub B angeführte Muster von frischem Pyrit, der 45,78% S enthielt, zeigte nach Lunge-Stierlin, unter Ersatz des Bicarbonats durch Soda, 45,68%.

Auch in den Fällen, wo man ohne Chloratzusatz arbeitet, also bei normalen Pyritabbränden, kann man unter Umständen das Bicarbonat durch Soda ersetzen. Ein Abbrand von Aguas Teñidas-Kies, der nach Lunge-Watson, also mit Bicarbonat allein, 1,69% S enthielt, zeigte beim Glühen mit Soda 1,76%. Aber bei schwefelreichen Abbränden, die mit Bicarbonat allein noch ganz gut gehen, versagte die Soda wegen zu geringer Porosität.

Hiernach könnte man also statt des Bicarbonats in fast allen Fällen Soda verwenden. Wir können dies aber nicht anraten und müssen vielmehr bei der Vorschrift verbleiben, mit Bicarbonat zu arbeiten, weil sich bei der Anwendung der Soda folgender Übelstand gezeigt hat. Die Masse ist dann doch zu wenig porös für bequemes Auswaschen. Man muß also erheblich länger waschen und bekommt erheblich mehr Flüssigkeit zum Titrieren, was um so lästiger ist, als man auch hier immer mit gesättigter Kochsalzlösung waschen muß. Wir bleiben also beim Bicarbonat und gewinnen dadurch für die Praxis noch den Vorteil, daß ein Vorrat des letzteren bei Aufbewahren in einem gut verschlossenen Gefäße seinen Titer beibehält[2]), während man die Soda immer wieder frisch einstellen müsste.

In der Mehrzahl der Fälle wurde das Resultat der Rücktitrierung, wobei also die infolge der Bildung von Sulfat eintretende Verminderung des alkalimetrischen Titers den Schwefelgehalt anzeigt, kontrolliert durch Fällung des Sulfats mit Chlorbaryum aus der angesäuerten Lösung. Die Übereinstimmung war dabei stets eine sehr befriedigende; es kamen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung fast immer Werte heraus, die, auf das Erz als Einheit berechnet, einige Hundertstel % weniger Schwefel als die Titrierung, d. h. entsprechend zu wenig ergaben, infolge der Mitfällung gewisser Mengen von Alkalisulfat aus den so stark natriumhaltigen Lösungen. Eine Korrektion des rohen Baryumsuflatniederschlages in der von uns früher ausgeübten Art (vgl. Lunge und Stierlin, l. c.) hier auszuführen, hätte bei diesen kleinen Mengen gar keinen Zweck gehabt.

In einigen Fällen kam der Schwefelgehalt nach der neuen Methode höher als nach der Königswassermethode heraus. Dies liegt daran, daß in diesen Fällen das Erz etwas Schwefel in Form von in Königswasser unlöslichen Sulfaten (meist wohl von Baryumsulfat) enthielt, wo dann beim Erhitzen mit Chlorat auch dieser Schwefel oxydiert wird und mit dem Bicarbonat in Reaktion tritt. In der Tat zeigten direkte Versuche, daß beim Erhitzen von überschüssigem Baryumsulfat mit Natriumbicarbonat in der bei unseren Versuchen innegehaltenen Art, d. h. nicht bis zum Schmelzen, das letztere nur etwa zur Hälfte in Sulfat übergeführt wurde, während bei Zusatz von Chlorat die Umwandlung eine vollständige wurde. Ein Beleg für obiges findet sich unter No. V, wo die normalen Abbrände aus Doos ergaben: Gesamtschwefel nach der Methode von R. Fresenius 4,69%, Königswasserschwefel nach der Lungeschen Methode 4,47%, neue Methode mit Chloratzusatz 4,66%. Vgl. über ähnliche Differenzen auch Jene (Chem.-Ztg. 1905, 362) und Gottlieb (ebend. S. 688).

IX. Schlußfolgerungen.

Es hat sich wie schon früher gezeigt, daß die Watson-Lungesche Methode zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden, bestehend in Erhitzung mit Natriumbicarbonat von genau bekanntem Titer und Rücktitrierung, wobei durch den Luftsauerstoff der Schwefel in Sulfat übergeht und den alkalimetrischen Titer entsprechend vermindert, in dieser Gestalt bei zinkhaltigen Abbränden keine brauchbaren Ergebnisse liefert und auch im Falle von zinkfreien Abbränden bei sehr hohem Schwefelgehalte jedenfalls nicht mehr zu verwenden ist (I).

Dagegen kommt man auch in diesen Fällen durch die von uns neu ausgearbeitete Methode zum Ziele, die man kurz als die Lunge-Stierlinsche bezeichnen kann, und die darin besteht, daß man die Substanz mit Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat mäßig, aber nicht bis zum Schmelzen, er-

[2]) Es liegt hierin kein Widerspruch gegen das, was ich in dieser Z. 18, 1528 (1905) über Bicarbonat gesagt habe. Dort rede ich von wasserfreiem Bicarbonat, das als chemisch reines $NaHCO_3$ als Ursubstanz für Normalsäuren dienen soll, und das allerdings bei 6-wöchentlicher Aufbewahrung in gut verschlossenen Gläsern durch Abgabe von Kohlensäure Änderungen von ca. $^1/_4$% im Titer zeigte. Im vorliegenden Falle aber, zur Untersuchung von Pyritabbränden usw. verwendet man ja gewöhnliches, nicht völlig getrocknetes Bi-Carbonat, das nicht so empfindlich zu sein scheint, und das sich jedenfalls bei richtiger Art der Aufbewahrung mehrere Wochen hält. G. L.

Digitized by Google

hitzt, wobei der Schwefel durch das Chlorat oxydiert und ebenfalls durch Rücktitrierung auf alkalimetrischem Wege bestimmt wird (V).

In ihrer Anwendung auf normale, d. h. etwa bis 5% Schwefel haltende Kiesabbrände nimmt diese Methode folgende Form an.

Genau 2 g Natriumbicarbonat von bekanntem alkalimetrischem Titer werden in einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst gemischt mit 3,206 g des analysenfein gepulverten und durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes und mit etwa 2 g fein zerriebenem Kaliumchlorat 30 Minuten erhitzt über einer 3—4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit größerer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht, und schließlich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme erhitzt, so daß der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht zum Schmelzen kommt, sondern nur sintert. Der Tiegel muß während des Erhitzens bedeckt sein; es darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichendes Kohlendioxyd und Sauerstoff ein Verstäuben veranlassen würden. Der Inhalt des Tiegels wird nun in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, gekocht unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter, völlig neutraler und von Chlormagnesium völlig freier Kochsalzlösung (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, dann das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll No. 590" abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kochsalzhaltigem (neutral reagierendem) Wasser ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes ccm 0,053 05 g Na_2CO_3 = 0,01603 g S anzeigt) titriert.

Wenn 2,000 g Bicarbonat A ccm und die Lösung der Schmelze beim Rücktitrieren B ccm von $^1/_1$-n. Salzsäure brauchen, so ist der Prozentgehalt an Schwefel = $\frac{A-B}{2}$. Verwendet man $^1/_5$-n. Salzsäure, so wird dieser Ausdruck $\frac{A-B}{10}$.

Dieses Verfahren gibt bei zinkfreien Abbränden genau dasselbe Resultat wie das ursprüngliche von Watson-Lunge, das man also bei solchen Abbränden nach wie vor anwenden kann (IV).

Es gibt ebenfalls ganz richtige Schwefelgehalte bei Abbränden von wirklicher Zinkblende und kann ohne weiteres für diese empfohlen werden (III).

Bei hohem Zinkgehalt kommt es oft vor, daß infolge der Ausscheidung von Zinkoxyd und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der braunroten „Übergangsfarbe" oder „Mischfarbe" des Methylorange erschwert. Bei solchen Materialien wird besser sowohl der Titer des reinen Bicarbonats wie derjenige der am Schlusse erhaltenen Lösung auf ausgesprochen rote Färbung des Indikators bezogen.

Bei hochschwefelhaltigen Abbränden, d. h. 6% S und darüber, wird die Mischung wie folgt gemacht, um erstens die Oxydation vollständig zu machen und zweitens ein Schmelzen zu verhüten: 1,603 g Abbrand, 2,000 g Natriumbicarbonat, 4 g Kaliumchlorat und 2—3 g schwefelfreies Eisenoxyd (V). Das Verfahren ist im übrigen dasselbe wie vorher; der Prozentgehalt an Schwefel ist dann = A—B.

(Nach dieser Vorschrift von Praktikanten unseres Laboratoriums ausgeführte Schwefelbestimmungen in den früher erwähnten, abnorm schwefelreichen Abbränden aus Doos ergaben 10,25 — 10,16% S, gegenüber dem von uns nach der neuen Methode gefundenen Werte 10,16 oder nach der Königswassermethode 10,16%, also sehr gut damit stimmend, woraus sich ergibt, daß die Vorschrift in obiger Gestalt genügend eingehend ist. Ganz dasselbe gilt auch von den übrigen Vorschriften, die selbst in den Händen von weniger geübten Praktikanten unseres Laboratoriums stets durchaus gute Resultate ergeben haben.)

Auch für ungeröstete (grüne) Zinkblende gibt das neue Verfahren hinreichend genaue Resultate, wenn man solche Verhältnisse anwendet, daß eine vollständige Oxydation des Schwefels eintreten muß (II). Hierzu verwendet man folgende Verhältnisse: 0,3206 g Blende, 2,000 g Natriumbicarbonat, 2 g Kaliumchlorat, 2 g schwefelfreies Eisenoxyd. Die Erhitzung usw. erfolgt wie bei den Abbränden; der Schwefelgehalt entspricht der Formel 5 (A—B) bei Anwendung von $^1/_1$-n. Säure oder A—B bei Anwendung von $^1/_5$-n. Säure.

Genau ebenso kann man auch ungerösteten (grünen) Schwefelkies untersuchen (VI), für den dieselben Mischungsverhältnisse wie für Zinkblende und dieselben Berechnungsformeln gelten.

Digitized by Google

Die Goldgewinnung in den letzten zwanzig Jahren.

Von Fritz Krull, Ingenieur-Chemiker, Paris.

Die Goldproduktion der Erde zeigt in den letzten 20 Jahren eine ganz ungeheure Zunahme, wie dies aus der nachfolgenden, im „New-Yorker Commercial and Financial Chronicle" veröffentlichten Tabelle hervorgeht.

Jahresproduktion		Gewicht in kg	Wert in Mill. M (a)	% (b)
1851—55	mittlere	213 752,3	606,82	100
1856—60		203 667,3	568,68	95
1861—65		180 906,9	504,84	85
1866—70		190 714,4	532,56	90
1871—75		174 324,9	486,78	82
1876—80		163 891,1	457,38	77
1881—85		152 966,9	426,72	72
1886—90		165 477,9	462,00	78
1891—95		244 511,3	682,50	115
1896		305 404,3	853,60	143
1897		357 143,4	997,08	167
1898		435 909,2	1216,74	204
1899		473 350,2	1321,32	222
1900		394 502,1	1101,24	185
1901		401 030	1119,72	188
1902		449 011,5	1253,70	211
1903		490 696,2	1370,04	230
1904		526,402	1507,38	253

von der Gesamtproduktion von rund 152 967 kg Feingold rund 48 080 kg, Australien 42 980 kg und Rußland 35 765 kg lieferte; der Rest mit 16% kam auf die übrigen Länder zusammen.

Mit der 1886 gemachten Entdeckung der reichen Goldlager in Transvaal beginnt die Produktion zu steigen. Schon im Jahre 1888 lieferte Transvaal 6220 kg, während es 1895 in dem berühmten Distrikte von Witwatersrand allein 57 380 kg und 1898 110 778 kg produzierte. Es würde im folgenden Jahre 140 000 kg überschritten haben, wenn nicht der im Oktober 1899 ausgebrochene Burenkrieg die Produktion unterbrochen hätte.

Aber auch die Goldproduktion der Vereinigten Staaten erfuhr durch die Entdeckung der Goldlager in Colorado, besonders der von Cripple-Creek, eine Steigerung, die bis 1893 allerdings bescheiden war, von 1893 ab aber eine bedeutende ist. 1893 lieferte Nordamerika 55 083 kg, 1900 aber 119 113 kg.

Eine weitere Steigerung der Goldgewinnung brachte die Entdeckung neuer Goldfelder in Westaustralien, wodurch die australische Goldproduktion im Jahre 1893 auf 54 083 kg und 1899 auf 127 697 kg stieg.

Die 1896 entdeckten Goldlager von Klondyke im Nordwesten von Kanada brachten die bis dahin unbedeutende Produktion Kanadas in Gold im Jahre 1896 auf 4230 kg und 1900 auf 41 985 kg.

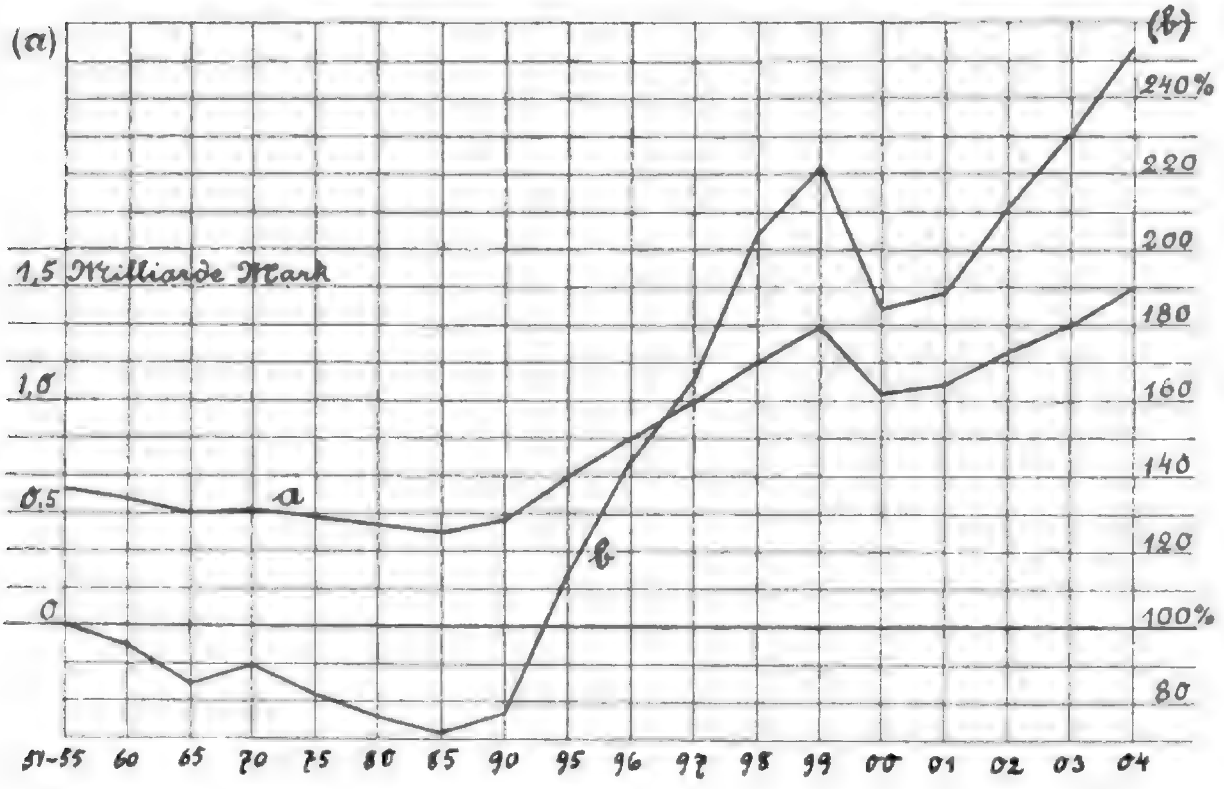


Fig. 1.

Das Schaubild der Reihen a und b dieser Tabelle gibt Figur 1.

Wie die Tabelle zeigt, war die Goldgewinnung in dem Zeitraume von 1880—1885 am niedrigsten; sie betrug 1882 418,98 Millionen M und 1883 400,65 Millionen M und entfiel zu 84% auf die damaligen Hauptproduzenten: die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Rußland und Australasien (Australien und Neu-Seeland), indem Amerika

Ferner fallen in diese Zeit neue Goldfunde in Mexiko und Englisch-Indien, beziehungsweise wird seit dieser Zeit die Goldgewinnung auch in Mexiko und Englisch-Indien ausgedehnter betrieben, so daß Mexiko im Jahre 1900 13 529 kg und Englisch-Indien 15 426 kg produzierte.

Seit Mitte der achtziger Jahre ist also auf der ganzen Erde die Goldgewinnung teils infolge Entdeckung neuer Goldlager, teils durch energischere

Digitized by Google

Ausbeutung der bereits bekannten Lager ganz außerordentlich gestiegen und würde ohne das Dazwischentreten des Burenkrieges 1900 die Gesamtproduktion auf 1,5 Milliarden M gekommen sein.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Produktion der wichtigsten Produzenten.

Produzent	Produktion in kg Feingold									
	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902	1903	1904
1. Australasien . .	67 518	65 985	83 659	39 995	127 697	116 003	117 931	122 814	134 290	130 154
2. Afrika	65 777	66 865	87 515	121 446	114 013	17 482	14 773	62 169	103 190	129 501
3. Ver. Staaten v. N.-A. .	70 131	79 865	86 303	96 970	106 891	119 113	118 336	120 357	110 716	127 199
4. Kanada	—	4 230	—	—	32 095	41 985	36 791	31 193	28 332	25 564
5. Rußland . . .	—	—	—	—	33 339	30 323	35 299	34 210	37 040	33 899
6. Mexiko	—	—	—	—	13 995	13 529	15 488	15 270	16 048	16 328
7. Englisch-Indien	—	—	—	—	13 933	15 426	15 612	15 985	18 598	18 847
Verschiedene . . .					Der Rest					
Im ganzen . . .	300 177	305 402	357 152	435 898	473 342	400 102	401 035	449 022	490 696	526 399

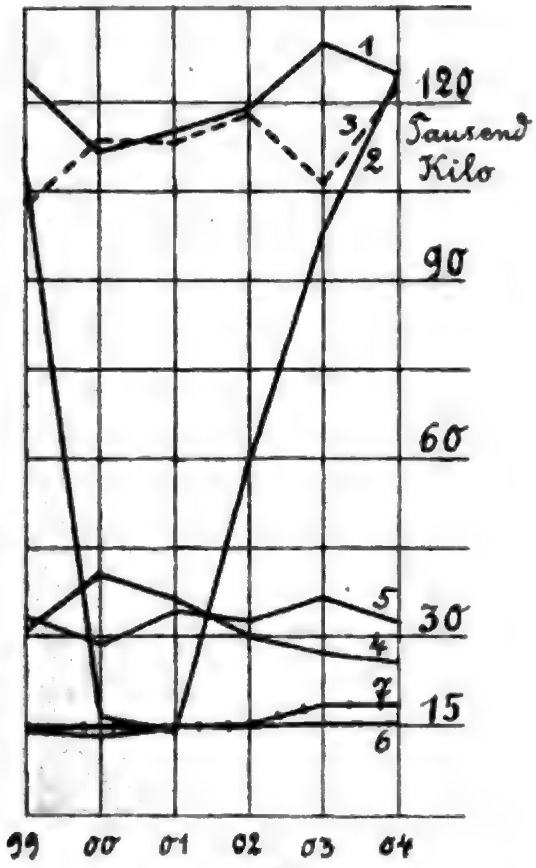


Fig. 2.

Prüft man diese Tabelle und das dieselbe darstellende Schaubild Fig. 2, so zeigt es sich, daß Australasien im Jahre 1900 gegen 1899 einen bedeutenden Abfall hatte, daß es jedoch nach einer leichten Zunahme im Jahre 1901 und 1902 im Jahre 1903 einen bedeutenden Produktionszuwachs erlebte und im Jahre 1904 ungefähr wieder auf die Höhe von 1899 kam.

Die Produktion der Vereinigten Staaten ist bei einigen Schwankungen zwischen 1900 und 1904 ziemlich dieselbe geblieben.

Die Produktion Kanadas hat seit 1900 stetig abgenommen, da die Lager von Klondyke bereits ausgebeutet zu sein scheinen, und die übrigen Fundstätten von geringerem Werte sind.

Rußland, dessen Hauptfundstätten in Sibirien liegen, scheint, soweit die ziemlich unvollkommenen statistischen Angaben und der in großem Maßstabe betriebene Schmuggel ein Urteil möglich machen, in seiner Produktion seit Jahren sich gleich zu bleiben.

Mexiko und Englisch-Indien zeigen eine geringe stetige Produktionszunahme, während die übrigen Länder seit 1900 sich auf derselben Höhe halten.

Während nun aber die Goldproduktion der übrigen Produzenten in den letzten Jahren die nämliche geblieben ist, beziehungsweise nur im geringen Maße zunimmt, steigt die Produktion Afrikas nach dem Burenkriege in außerordentlichem Maße. Seine Produktion war 1904 129 400,4 kg Feingold, von denen allein 113 639 kg, also im Monat durchschnittlich 9470 kg, auf Witwatersrand entfallen. Im Dezember 1904 lieferte Witwatersrand 10 885 kg Feingold und im Januar 1905 11 103 kg, so daß man für 1905 wohl auf eine monatliche Durchschnittsproduktion von wenigstens 12 450 kg, das heißt also auf eine Zunahme der Jahresproduktion Afrikas, herbeigeführt allein durch die Minen von Witwatersrand, von 38 000 bis 49 000 kg wird rechnen können. Es ist wahrscheinlich, daß diese Produktionszunahme noch mehrere Jahre andauern wird, und daß man, wie die südafrikanischen Goldkönige hoffen, bis 1910 vielleicht auf 220 000 bis 250 000 kg pro Jahr kommen wird.

Die übrigen afrikanischen Minen, wie die in Westafrika, an der Goldküste und an der Elfenbeinküste, haben noch nicht viel Erfolg erzielt. Sie ergaben, nachdem sie jetzt etwa 4 Jahre im Betriebe sind, im letzten Jahre einige hundert Kilo, während Witwatersrand vier Jahre nach seiner Entdeckung schon 12 440 kg lieferte. Die Rhodesia-Minen gaben 1902 6233,4 kg, 1903 7215,2 kg und 1904 8334,8 kg, scheinen also auch keine große Entwicklung zu versprechen. Augenblicklich befaßt man sich in London viel mit den ägyptischen Goldlagern, die in der arabischen Wüste zwischen dem Roten Meere und dem unteren und mittleren Laufe des Niles sich befinden; bis jetzt hat man jedoch noch keine Resultate.

Untersucht man, aus welchen Gründen die Goldproduktion in den übrigen Staaten nicht zugenommen hat, so kommt man zu dem Schlusse, daß im allgemeinen nicht die Abnahme des Goldvorkommens in ihnen der Grund ist, sondern andere Ursachen vorliegen.

So hatte Nordamerika im Jahre 1903 und Anfang 1904 unter den großen Striken der Minen-

Digitized by Google

arbeiter zu leiden, so daß seine Produktion im Jahre 1903 um 9641 kg niedriger war, als 1902. In Colorado, dem Hauptproduzenten Amerikas, war die Gewinnung von 42 824,7 kg im Jahre 1902 auf 33 899 kg im Jahre 1903 gefallen und lieferte auch 1904 noch nicht mehr als 39 123,8 kg. In diesem Jahre dürfte es aber seine alte Höhe wieder erreichen, wenn nicht überschreiten, trotz des Eingehens mehrerer Fundstätten, die aber durch neuentdeckte Goldlager ausgeglichen werden. Kalifornien lieferte 1904 28 652 kg gegen 24 226,9 kg 1903; Nevada 1904 7743,9 kg gegen 5100,4 kg im Jahre 1903; Utah 1904 7059,7 kg gegen 5566,9 kg 1903. Auch die Ausbeutung in Alaska ist 1904 größer als 1903. Da außerdem die Unternehmungslust in den Vereinigten Staaten augenblicklich sehr rege ist, so ist in den Verein. Staaten für 1905, wenn nicht neue Arbeitseinstellungen stattfinden, eine erhebliche Produktionszunahme zu erwarten.

Für Australien sind die Aussichten vielleicht weniger gut. Nach einem bedeutenden Rückgange im Jahre 1900 hat Westaustralien seine Produktion wieder gesteigert, bis es 1904 abermals eine wenn auch nur geringe Abnahme (von 75 759,6 kg 1903 auf 73 773,2 kg 1904) aufweist. Queensland hat einen Rückgang von 28 301 kg 1903 auf 25 782 kg 1904. Viktoria und Neuseeland haben sich ziemlich auf ihrer Höhe gehalten. Tasmanien und Südaustralien gewinnen fast gar kein Gold mehr, obwohl man vor etwa 2 Jahren viel von der Entdeckung eines Goldlagers in Arltunga sprach. Die australischen Minen sind vielfach schlecht verwaltet. Die Gewinnung ist oft, z. B. in Queensland, eine sehr primitive und sehr wenig wissenschaftliche. Es scheint, daß für 1905 bei den australischen Minen eine große Entwicklung nicht zu erwarten ist.

Betreffend die übrigen Länder ist eine große Änderung ebenfalls nicht zu erwarten; vor allem gewiß nicht in Sibirien.

Die sicher zu erwartende Zunahme der Produktion von Afrika und Nordamerika genügt jedoch, die Goldproduktion von 1905 auf die Höhe von 1600 Millionen zu bringen, also auf das Doppelte der Produktion im Jahre 1896. Zehn Jahre früher (1885) war die Produktion 426 Millionen Mark. Wird man nun nach zehn Jahren, 1915, die Produktion abermals verdoppelt, also auf 3200 Millionen Mark gebracht sehen?

Diese Frage ist schwer zu beantworten. Doch ist es kaum zu bezweifeln, daß fortgesetzt neue und ausgiebige Goldlager entdeckt werden. Australien birgt zweifellos noch reiche Fundstätten, ebenso Afrika. In Amerika sind die Schätze der Felsengebirge noch lange nicht erschlossen und ausgebeutet. Andererseits werden auch die südamerikanischen Staaten die reichen Schätze der Anden, die bis heute nur oberflächlich ausgebeutet werden, zu heben sich bemühen. Auch Rußland wird durch liberale und günstige Maßnahmen die vorteilhaftere Ausbeutung seiner sibirischen Goldlager möglich machen. Alles dieses läßt auch für die folgenden Jahre eine Produktionssteigerung erwarten und macht eine bedeutende Zunahme nicht unwahrscheinlich.

Ob aber eine solche Steigerung für die Volkswirtschaft vorteilhaft sein wird, ist zu bezweifeln. Nach statistischen Berechnungen war die gesamte Goldproduktion seit der Entdeckung Amerikas bis 1885 rund 30 Milliarden Mark; seit 1885 bis einschließlich 1904 betrug sie aber etwas mehr als 16 Milliarden Mark. Da vor 1492 nur einige hundert Millionen Mark an Gold vorhanden waren, so ist der gesamte Goldvorrat der Welt seit 20 Jahren um mehr als die Hälfte gestiegen, nämlich von rund 30 Milliarden Mark auf 46 Milliarden Mark. Unter der Annahme, daß bis 1915 die Jahresproduktion auf 3,2 Milliarden Mark steigt, würde 1915 der Goldvorrat rund 70 Milliarden Mark betragen. Dieses muß aber die schwersten Störungen des Goldmarktes zur Folge haben.

Bekanntmachung betr. Sammlung chemischer Analysen von Gesteinen, Bodenarten und Grundwässern.

In den chemischen Laboratorien der Universitäten und Hochschulen wie insbesondere der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, technischen Laboratorien usw. werden alljährlich viele Tausende chemischer Analysen von deutschen Gesteinen, Bodenarten, Brunnen-, Quell-, Grund- und Seewässern ausgeführt, um bestimmte örtliche Einzelfragen der Praxis zu beantworten. Nur ein verschwindend kleiner Teil dieser Analysen wird veröffentlicht. Die meisten verfallen, sobald sie den praktischen Zweck, der sie veranlaßte, erfüllt haben, der Vergessenheit, mögen sie auch noch so genau und zuverlässig ausgeführt worden sein. Das gewaltige Kapital von geistiger Arbeit, welches in diesen Analysen der Praxis niedergelegt ist, könnte aber für die Wissenschaft wie für die Praxis noch weitere Früchte tragen, wenn es gelänge, die Ergebnisse dieser Analysen nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen.

Dies ist leider nicht in allen Fällen möglich, da die Herkunft und geologische Benennung der untersuchten Proben, wie die Art der Probeentnahme auch den ausführenden Chemikern nicht immer so genau bekannt sind, daß danach das Einzelergebnis irgendwie verallgemeinert werden könnte. Wo aber diese Vorbedingungen erfüllt sind, ist es dringend erwünscht, daß die Analysen aufbewahrt, gesammelt und, nach geologischen Gesichtspunkten geordnet, der Allgemeinheit zugänglich gemacht werden.

Die Kgl. Preussische Geologische Landesanstalt und Bergakademie wird sich dieser mühsamen, aber gemeinnützigen Aufgabe unterziehen. Selbst wenn nur wenige Bruchteile der zu praktischen Zwecken unternommenen Analysen auf solche Weise gerettet werden, gewinnt die deutsche Landwirtschaft, wie jedes sonstige, auf Bodennutzung angewiesene Gewerbe schon nach wenigen Jahren ein reiches und mit der Zeit immer vielseitiger, eingehender und durch Ableitung von Mittel- und Grenzzahlen immer zutreffender werdendes Bild von der chemischen Zusammensetzung wie von den wirtschaftlichen Eigenschaften jedes einzelnen, auf der geologischen Karte unterschiedenen Gesteins wie der daraus hervorgegangenen Bodenarten.

Zwar bieten bereits die in unserem Boden-

Digitized by Google

laboratorium fortlaufend ausgeführten, in den Erläuterungsheften unserer Geologischen Karte veröffentlichten Analysen ein solches Material. Bei der ungeheuren Mannigfaltigkeit der Gesteine und der Veränderlichkeit, welcher jedes derselben innerhalb gewisser Grenzen unterliegt, ist es aber unmöglich, in einem einzigen Laboratorium alle Einzelvorkommen zu untersuchen. Durch Hinzufügen der in anderen Laboratorien ausgeführten Analysen würden sich nicht nur allgemeiner gültige Mittel- und Grenzwerte ableiten, sondern auch die regional oder örtlich obwaltenden feineren Unterschiede schärfer bestimmen lassen.

Der praktische Chemiker wird dann eine sichere Unterlage darüber gewinnen, ob die ihm zur Beurteilung eingesandte Probe über oder unter dem Mittel der für das betreffende Gestein beobachteten Werte steht, ob also zur Aufsuchung beispielsweise noch besserer Meliorationsmittel oder zur Benutzung der eingesandten, wenngleich vielleicht an sich nicht einwandfreien Masse geraten werden soll. Auch wird derselbe, wenn er sich auf die Bestimmung einzelner Stoffe aus Billigkeitsgründen beschränken muß, dann doch die wahrscheinlichen Mengen der nicht bestimmten anderen Stoffe dem Einsender geeignetenfalls andeuten können.

Weitere wissenschaftliche und praktische Ergebnisse dürften nicht ausbleiben.

So richten wir denn an alle Herren Chemiker, wie an öffentliche und private Anstalten aller Art, welche quantitative Analysen ausführen, das ergebene Ersuchen, uns Abschriften derjenigen Analysen gefälligst übermitteln zu wollen, welche

a) Gesteine, Bodenarten oder natürliche Wässer aus den preußischen, thüringischen und sonstigen norddeutschen Staaten betreffen,

b) nach Fundort und Art der Entnahme hinreichend bekannt sind.

Erläuternd bemerken wir hierzu folgendes.

Als Fundort muß mindestens der Name der Guts- oder Feldmark angegeben werden; erwünscht sind genauere Angaben über den Entnahmepunkt nach örtlicher Lage, Tiefe, und Gesteinsart. Insofern letztere von dem Herrn Chemiker nicht ganz sicher bezeichnet werden kann, ist in vielen Fällen uns eine geologische Bestimmung nachträglich möglich, wenn entweder eine kleine, aber möglichst unverwitterte Probe des Gesteins bzw. des dem betreffenden Boden entsprechenden Untergrundes („gewachsenen Bodens") uns eingesandt oder der Fundpunkt so genau bezeichnet wird, daß wir ihn auf der geologischen Karte wiederzufinden vermögen. Erleichtert wird die geologische Bestimmung bei Bodenarten noch durch die Angabe, ob Höhen-, Gehänge- oder Niederungsboden vorliegt, so durch Benennung des Einsenders, um in besonders schwierigen Fällen Rückfragen stellen zu können.

In bezug auf die Art der Entnahme ist erwünscht zu wissen, ob die Probe einem einzelnen Punkte entnommen, oder ob dieselbe etwa aus mehreren Proben desselben Wirtschaftsstückes gemischt worden ist, oder ob sie etwa (wie dies bei Meliorationsmitteln gelegentlich vorkommt) ein besonders reiches Extrem darstellt.

Von Wasseranalysen sind für uns diejenigen zwecklos, welche lediglich die Aufsuchung bestimmter, von wirtschaftlichen Abfällen herrührender örtlicher Verunreinigungen verfolgen. Dagegen sind uns Analysen aller Arten natürlicher Wässer, insbesondere neu erbohrter Brunnenwässer, sehr erwünscht, falls die Entnahme mit den, den Herren Chemikern bekannten Vorsichtsmaßregeln erfolgt ist. Die bakteriologische Sterilisierung ist für unsere Vergleichszwecke nicht erforderlich, wohl aber eine Angabe über Art und Menge der seit der Entnahme bis zur Analyse eingetretenen Veränderungen (Absätze, Gase) sehr erwünscht. Sehr erwünscht ist ferner die Mitteilung der praktischen Erfahrungen, welche über die wirtschaftliche oder technische Nutzbarkeit des betreffenden Gesteins oder Bodens im Einzelfalle etwa bekannt sind.

Um die Vergleichbarkeit der Zahlenwerte zu ermöglichen, ersuchen wir diejenigen Herren, welche für die Aufschließung zur Nährstofflösung oder für die Einzelbestimmungen Methoden anwenden, die zu abweichenden Werten führen können oder müssen, um einen kurzen Vermerk hierüber.

Indem wir um tunlichst reichliche Mitteilung derjenigen Analysen, welche nach obigen Ausführungen geeignet erscheinen, ergebenst ersuchen, bemerken wir, daß wir auf besonderen Wunsch bereit sein würden, die für die Abschrift der Analysen erwachsenden Unkosten zurück zu erstatten.

Berlin, im Dezember 1905.

Königliche Geologische Landesanstalt und Bergakademie.

Referate.

Anordnung der Referate.

I. Angewandte Chemie.

1. Allgemeines.
2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.
3. Pharmazeutische Chemie.
4. Agrikulturchemie.
5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.
6. Physiologische Chemie.
7. Gerichtliche Chemie.
8. Elektrochemie.
9. Photochemie.

II. Technische Chemie.

1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit.)
2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.
3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie. (Mineralfarben.)
4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien.
5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.
6. Explosivstoffe, Zündstoffe.
7. Mineralöle, Asphalt.
8. Kautschuk, Guttapercha.

Digitized by Google

9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.
10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin.
11. Ätherische Öle und Riechstoffe.
12. Zuckerindustrie.
13. Stärke und Stärkezucker.
14. Gärungsgewerbe.
15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).
16. Teerdestillation, organische Präparate und Halbfabrikate.
17. Farbenchemie.
18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.
19. Natürliche Farbstoffe.
20. Gerbstoffe und Leder, Holzkonservierung.

III. Rechts- und Patentwesen.

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

E. W. Duckwall. Chemische, für Nahrungsmittel verwendete Konservierungsmittel — sind sie schädlich? (Science **22**, 81. 22./6. 1905. Buffalo.)

Verf. macht auf den Unterschied aufmerksam, der darin liegt, ob ein Stoff das Wachstum von Bakterien oder die Wirksamkeit von Verdauungsfermenten beeinflußt. Wie durch Versuche nachgewiesen worden ist, beeinträchtigen Salicyl- und Benzoesäuren in starker Lösung die peptische Digestion nicht mehr, als andere Stoffe einer gemischten Diät, und die Fütterung von Meerschweinchen und Kaninchen mit diesen Konservierungsmitteln hat auf deren Wachstum oder Organe keinen Einfluß. Die Untersuchungen des Verf. haben sich jedoch nur über einen kurzen Zeitraum und eine beschränkte Zahl von Versuchsobjekten ausgedehnt. *D.*

K. Farnsteiner. Abänderungsvorschlag zu den „Vereinbarungen“ betreffend die Bestimmung der Salpetersäure in Fleisch und Fleischwaren. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 329—330. 15./9. 1905. Hamburg.)

Es wird vorgeschlagen, zur Bestimmung der Nitrate in Fleisch und Fleischwaren, künftig ausschließlich das gasometrische Verfahren nach Schlösing-Wagner anzuwenden. *C. Mai.*

W. Stüber. Zur quantitativen Salpeterbestimmung im Fleisch. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 330—335. 15./9. 1905. Hamburg.)

Die Verfahren nach Ulsch und nach Böttcher sind zur quantitativen Bestimmung des Salpeters im Fleisch nicht verwendbar, wogegen dasjenige nach Schlösing-Wagner in der vom Verf. beschriebenen Anordnung gute Ergebnisse hat. Als Zersetzungsgefäß dient ein Schottkolben von 150 ccm, als Meßapparat ein Eudiometer, und als Sperrflüssigkeit 20%ige Natronlauge. Die Einrichtung des Apparates ist aus der Abbildung zu ersehen. *C. Mai.*

Karl Fischer. Über anormale Butter. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 335—339. 15./9. 1905. Bentheim.)

Mehrere der gleichen Quelle entstammende Butterproben, deren Reinheit durch die Stallprobe festgestellt war, besaßen folgende Konstanten: Refraktion bei 40° 46,3—47,0, Reichert-Meißlsche Zahl 15,4—19,3, Polenskesche Zahl 0,7 bis 1,7, Köttstorfersche Zahl 205,5—213,0, Molekulargewicht der nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren 270,7—272,2, Jodzahl 39,0—44,4, F. 39,2—45,3°, Erstarrungspunkt 27,8—31,4°. Die betreffenden Kühe hatten als Futter vorwiegend eine Mischung aus Erdnuß-, Lein- und Baumwollsamenmehl erhalten. Nach fünfwöchigem Weidegang der Kühe trat nur eine geringe Verschiebung der Konstanten gegen die Normale ein. Die Ursache für die abnorme Erscheinung war nicht feststellbar. *C. Mai.*

M. Winckel. Neuere Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung physiologischer und pathologischer Kuhmilch. (Pharm. Ztg. **50**, 571—572. 8./7. 1905. Berlin.)

Verf. erblickt in der Kombination der Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Gefrierpunktserniedrigung und der Refraktion mit den bisher üblichen, vorgeschriebenen sanitären Milchprüfungsmethoden, besonders nach immer weiterem Ausbau derselben, einen leistungsfähigen Nachweis für Milchfehler und Milchverfälschung, zumal bereits Schorf[1]) unter anderem nachgewiesen hat, daß Milch euterkranker Kühe stets erhöhtes Leitungsvermögen aufweist. *Fritzsche.*

Max Winckel. Neuere Milchfettbestimmungsmethoden. (Pharm. Ztg. **50**, 769/770. 13./9. 1905. Zürich.)

Verf. mag wohl der erste sein, der die neue Universalmilchfettbestimmungsmethode nach Dr. N. Gerber, anwendbar für sämtliche Milcharten und Milchprodukte, mit der früheren acidbutyrometrischen und der Gottlieb-Roeseschen Methode einer vergleichenden Untersuchung unterzogen hat. Er fand, daß diese neue Alkalmethode ebenso genaue Resultate wie die zum Vergleich herangezogenen lieferte. Die Unterschiede zwischen der früheren Acid- und der jetzigen Alkalmethode bestehen darin, daß an Stelle von konz. H_2SO_4 eine Alkalilösung, Alkal, tritt und außer Amyl- noch Isobutylalkohol Verwendung findet. Die Ausführungen beider Methoden ähneln sich sehr. Die Vorteile der Alkal- gegenüber der früheren Acidmethode bestehen nach des Autors eigenen Angaben darin, daß sich hierbei das Arbeiten ökonomischer, angenehmer, sicherer — Vermeidung von Kaseinzapfenbildung — und ungefährlicher als früher gestaltet; damit ist außerdem noch ein leichtes Reinigen der Instrumente verbunden. Die Handhabung im allgemeinen ist einfacher als die der Sichlerschen Methode. *Fritzsche.*

Anton Burr. Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Butter nach Gottlieb. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 286—290. 1./9. 1905. Kiel.)

1,0—1,3 g der entsprechend vorbereiteten Butter werden mit etwa 10 ccm heißem Wasser in einen Röseschen Zylinder gebracht, abgekühlt, mit 1 ccm Ammoniak vorsichtig geschüttelt, Wägeschale und Einfülltrichter mit 10 ccm Alkohol nach-

[1]) Inauguraldissertation, Zürich 1904.

Digitized by Google

gespült, wieder geschüttelt und schließlich 25 ccm Äther zugegeben. Nach etwa 4stündigem Stehen ist die Fettlösung völlig klar und wird in ein gewogenes Kölbchen gehebert, das Heberrohr mit 25 ccm Äther in den Zylinder abgespült, darauf Petroläther durch das Rohr in den Kolben geblasen, der Zylinder wieder geschüttelt, 25 ccm Petroläther zugegeben und nach 4 Stunden die Ätherfettlösung, wie vorher, in einen zweiten Erlenmeyerkolben gehebert. Bei der zweiten Abheberung muß aber die Flüssigkeitsmenge abgelesen und daraus, sowie aus der Gewichtszunahme des zweiten Kölbchens, die wirklich noch im Zylinder befindliche Fettmenge berechnet werden.
C. Mai.

Anton Burr. Versuche über eventuelle Verseifung von Fett durch konz. Ammoniak bei der Gottlieb-Röse-Methode. (Milchw. Centralbl. **1**, 248 bis 250. Juni 1905. Kiel.)
Wie aus den tabellarisch angeführten Ergebnissen von 20 Versuchen mit Butterfett hervorgeht, wird durch das überschüssige Ammoniak bei der Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse kein Fett verseift. *C. Mai.*

Orla Jensen. Beiträge zur Kenntnis und Analyse der flüchtigen Fettsäuren in Palmfetten und Butter. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 265—283. 1./9. 1905. Liebefeld.)
Zur Ermittlung des genauen Verhältnisses zwischen Kokosfett und Butterfett in Mischungen sind in letzter Zeit verschiedene Verfahren angegeben worden, die nach Ansicht des Verf. auf falschen Voraussetzungen beruhen, weil die Zusammensetzung des Butterfettes so stark schwankt, daß man überhaupt auf jede genaue Berechnung verzichten und sich mit dem qualitativen Nachweis von Kokosfett im Butterfett begnügen muß. Wertvoll hierzu ist insbesondere die Bestimmung der im Reichert-Meißlschen Destillat gelösten Kaprylsäure. Die „Kaprylsäurezahl" stieg bei 10 untersuchten Butterproben nie über 1,9 ccm $^1/_{10}$-n., während sie bei Butterfett mit 10% Kokosfett 3 beträgt; es läßt sich dadurch also ein Zusatz von weniger als 5% Kokosfett qualitativ sicher nachweisen. Bezüglich der vorgeschlagenen Methodik ist auf das Original zu verweisen.

Verf. macht ferner auf die Vorteile der Verwendung gleichnamiger Fettkonstanten aufmerksam und empfiehlt, sämtliche Konstanten in der entsprechenden Menge ccm n. Lauge auf 100 g Fett auszudrücken, wie es mit dem Säuregrad schon jetzt geschieht. Man muß dazu zuerst die Jodzahl auf die entsprechende Ölsäuremenge umrechnen usw. Die umgerechneten Konstanten sind dann passend Sättigungs- oder Neutralisationszahlen zu nennen.
C. Mai.

W. Arnold. Beiträge zur Analyse der Speisefette. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 201—239. 15./8. 1905. München.)
Zusätze von Kokosfett zu Butterfett sind durch die Bestimmung von Köttstorferscher, Reichert-Meißlscher und Polenskescher Zahl meist zu erkennen, und die Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Säuren kann wegfallen. Zu diesem Zwecke werden 5 g Fett mit 10 ccm alkoholischer Lauge nach Bremer verseift, die neutrale Seifenlösung mit 0,5 ccm Lauge und 20 g Glycerin versetzt, Alkohol und Wasser über freier Flamme verjagt, der sirupdicke Rückstand mit 90 ccm Wasser verdünnt und die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure und Bimsstein destilliert. Die Bestimmung von Reichert-Meißlscher und Polenskescher Zahl erfolgt dann in bekannter Weise, nur unter Verwendung von $^1/_{10}$-n. Natronlauge an Stelle von Barytlauge. Das kombinierte Verfahren ist in etwa $1^1/_2$ Stunden ausführbar.

Verf. gibt eine ausführliche theoretische Erörterung der Grundlagen der Fettuntersuchung unter Anführung zahlreicher praktischer Beispiele und umfangreichen Zahlenmaterials, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann, doch sei das Studium der sehr beachtenswerten Mitteilungen allen Fachgenossen dringend empfohlen.

Zum Nachweise künstlicher Farbstoffe in Fetten wird empfohlen, 5 ccm des geschmolzenen Fettes mit 2 ccm alkoholischer Salzsäure zu erwärmen, wobei letztere den Farbstoff aufnimmt und sich an der Oberfläche sammelt. *C. Mai.*

H. Sprinkmeyer und H. Wagner. Beiträge zur Kenntnis des Sesamöles. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 347—353. 15./9. 1905. Goch.)
Es wurde das aus indischer, levantinischer und afrikanischer Sesamsaat durch kalte und warme Pressung, sowie durch Extraktion gewonnene Öl einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Wie aus den tabellarisch angeführten Ergebnissen hervorgeht, weisen die Konstanten der warm und kalt gepreßten Öle, sowie diejenigen des levantinischen und des indischen Öles keine oder nur geringe Verschiedenheiten auf, während bei afrikanischem Sesamöl die Zahlen meist höher liegen, als bei den beiden anderen Sorten. Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei den mit Äther oder Petroläther aus den Preßrückständen ausgezogenen Ölen. Die afrikanische Sesamsaat besitzt einen höheren Ölgehalt, als die anderen.

Eine Reaktion zum Nachweis geringer Sesamölmengen, die z. B. die Erkennung von 1% Margarine in Butter gestattet, wird ausgeführt, indem man 50—100 g Butterfett bei 60° zweimal mit je 20 bis 30 ccm Eisessig ausschüttelt, letzteren abdampft, den Rückstand mit 5 ccm gesättigter Barytlösung und 10 ccm Alkohol verseift, die getrocknete und gepulverte Seife mehrmals mit Petroläther auszieht, die filtrierten Auszüge auf 1—2 ccm einengt und mit 1 ccm Salzsäure und 2 Tropfen 1%iger alkoholischer Furfurollösung kräftig durchschüttelt. Auftretende Rotfärbung zeigt das Vorhandensein von Sesamöl an. *C. Mai.*

Frz. Schmidt. Zur Aufklärung über den „Fettgehalt der Kakaopulver". (Z. öff. Chem. **11**, 291—301. 30./8. [21./8.] 1905. Hamburg.)
Gegenüber den Ausführungen von Juckenack (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 41) sucht Verf. als Anwalt der Kakao-Kompagnie Theodor Reichardt, G. m. b. H. in Wandsbeck, die von dieser hergestellten übermäßig entfetteten Kakaopulver zu verteidigen. *C. Mai.*

Harry Snyder. Die Untersuchung von Weizenmehl für kommerzielle Zwecke. (Science **22**, 81. 22./6. 1905. Buffalo.)

Digitized by Google

Verf. bespricht den Mangel an zufriedenstellenden Vorschriften für die kommerzielle Prüfung von Mehl, und die Schwierigkeit, Prüfungen, welche sich für Mehl aller Art eignen, anzunehmen; er bespricht ferner den Einfluß des Gesamtgehaltes an Proteïden auf die Größe des Brots und seine kommerzielle Qualität; die Anwendung und der Wert von Gliadin-Stickstoffbestimmungen; den Wert der Aschenresultate für die Bestimmung der Qualität eines Mehles und für die Entdeckung von Mischungen von Mehlsorten verschiedener Qualität; den Wert der Farbe für die Bestimmung der Qualität und den Einfluß des Bleichens auf Mehl usw. und empfiehlt die gemeinsame Annahme von Back- und chemischen Prüfungen. *D.*

S. Küttner und **Chr. Ulrich. Über die Verwendung von Streumehlen in der Bäckerei.** (Z. öff. Chem. **11**, 319—321. 15./9. [28./8.] 1905. Leipzig.)

Auf Grund der Untersuchung von drei Holzstreumehlen, deren Ergebnisse tabellarisch angeführt sind, geben Verff. den Holzstreumehlen den Vorzug vor Streumehlen aus Getreidehülsen, Stroh usw. *C. Mai.*

R. Hefelmann, F. Müller und **W. Rückert. Über den Specksteingehalt des Reises, der Graupen und der geschälten Erbsen des Handels.** (Z. öff. Chem. **11**, 309—316. 15./9. [9./9.] 1905. Dresden.)

Zum qualitativen Nachweise von Talk werden 5g Reis, Graupen usw. mit 20 ccm Wasser kräftig geschüttelt, die Flüssigkeit schnell abgegossen und mit 3 ccm 8%iger Natronlauge 1 Minute gekocht. Bei Abwesenheit von Talk entsteht eine hellgelbe, höchstens schwach trübe Lösung, bei seiner Gegenwart aber ein dichter, weißer, sich schnell absetzender Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung werden 5 g Graupen oder Reis oder 10 g Erbsen viermal mit je 15—20 ccm Wasser geschüttelt, die Flüssigkeit verdampft und der Glührückstand gewogen, wobei bei Reis eine Korrektur von 0,4 mg, bei Graupen 1,4 mg und bei Erbsen von 12 mg anzubringen ist. Auf diese Weise wurde in einer großen Reihe von Proben der Specksteingehalt bestimmt und die Ergebnisse tabellarisch angeführt.

Nach Ansicht der Verff. liegt eine technische Notwendigkeit oder Gewerbsüblichkeit des Talkens nicht vor; es erscheint vielmehr angemessen, die Appretur mit Talkmengen über 0,3% bei Reis und 0,2% bei Graupen und Erbsen zu verbieten, da solche Mengen durch das übliche Waschen vor dem Kochen nicht zu beseitigen sind. *C. Mai.*

A. Beythien. Über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Fruchtsaftaschen und ihrer Alkalität. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 339—347. 15./9. 1905. Dresden.)

Es wurden die Aschen einer Reihe von Himbeer-, Zitronen-, Kirsch-, Johannisbeer- und Erdbeersäften untersucht und die Ergebnisse tabellarisch angeführt. Es ergibt sich daraus, daß für das Zustandekommen einer niedrigen Alkalität der Phosphorsäuregehalt der Asche von bestimmendem Einfluß ist und deshalb vor allem berücksichtigt werden muß; er liegt im allgemeinen zwischen 4,6 und 8,5% und steigt nur in vereinzelten Fällen auf 10—13%. Dadurch ist erwiesen, daß Alkalitätswerte von 4,9—5,4 ccm N-Säure, wie sie z. B. von Evers (Z. öff. Chem. **10**, 319) für Himbeersaft angegeben wurden, eine analytische Unmöglichkeit sind. Es ist daher zu erwarten, daß derartige falsche Befunde künftig nicht weiter zur Grundlage von Gutachten benutzt werden. *C. Mai.*

Max Winckel. Über die im Fruchtfleisch süßer Früchte vorkommenden gerbstoffhaltigen Inhaltkörper. (Pharm. Ztg. **50**, 453—454. 31./5. 1905. Zürich.)

Verf. stellte an getrockneten Früchten beziehentlich Alkoholmaterial fest, daß eine überaus große Anzahl fleischiger Früchte besonders der einheimischen Obstgewächse Gerbstoffschläuche und Gerbstoffzellen mit Inhalt glykosidischer Natur führen. Das Fleisch mancher Früchte scheint sogar ausschließlich aus solchen Gerbstoffzellen zu bestehen, wie z. B. das von Garcinia Mangostana. *Fritzsche.*

W. Kühn. Giftiger Honig. (Pharm. Ztg. **50**, 642. 2./8. 1905. Leipzig.)

Verf., ein Arzt, verbreitet sich über Vergiftungserscheinungen durch Honiggenuß, die schon seit Xenophons Zeiten bekannt sind und neuerdings unter den Maoris auf Neuseeland vorkommen. Die Ursache der plötzlichen Erkrankung durch Honig wird einem Pflanzengifte, höchst wahrscheinlich zu den Alkaloiden gehörig, zugeschrieben. Der gelben Blüte einer Kresseart, Whauriki, mißt man auf Neuseeland, einer Rhododendronart anderwärts die Schuld bei. Ein charakteristisches Symptom dieser Vergiftung ist der epileptische Anfall, im übrigen kennt man drei Arten von Erkrankungen: die gastrische, nervöse und cerebrale Art. Die Dauer der Erkrankung erstreckt sich von einigen Stunden bis zu zwei Tagen und kann von tödlichem Ausgange begleitet sein. Vor allem ist der wilde Honig in der Nähe der Sümpfe Neuseelands einer Vergiftung leicht ausgesetzt. *Fritzsche.*

R. Otto und **S. Kohn. Untersuchungen „alkoholfreier Getränke" II.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 240—242. 15./8. 1905. Proskau.)

In einer Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse von 7 Proben sogenannter alkoholfreier Getränke zusammengestellt. Was den Alkoholgehalt der Erzeugnisse betrifft, so war in drei Fällen gar kein, und in den übrigen nur sehr wenig Alkohol nachweisbar. Auch in anderer Hinsicht sind einzelne der untersuchten Getränke gegen früher (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 267) besser geworden. *C. Mai.*

Albert E. Leach und **Hermann C. Lythgoe. Die Entdeckung und Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol in Mischungen durch das Immersionsrefraktometer.** (Science **22**, 78. 22./6. 1905. Buffalo.)

Der stärkste Äthylalkohol des Handels (von 91 Gew.-% absoluten Alkohols) gibt mit diesem Instrument eine Ablesung von 98,3° bei 20°, während sich diejenige von Methylalkohol (von 91 Gew.-%) auf 14,9° stellt. 50%iger Äthylalkohol (dem Gewichte nach) ergibt eine Ablesung von 90,3°, während diejenige für Methylalkohol gleicher Stärke auf 39,8° lautet. Die Entdeckung von Methylalkohol nach dieser Methode ist einfach und be-

Digitized by Google

steht darin, daß man das zur Bestimmung von Äthylalkohol in Getränken, Essenzen usw. in der gewöhnlichen Weise hergestellte Destillat refraktometrisch prüft. Zeigt die Refraktion der Flüssigkeit den gleichen prozentuellen Alkoholgehalt, wie auf Grund des spez. Gew. nach der gewöhnlichen Methode erhalten wird, so darf mit Sicherheit angenommen werden, daß kein Methylalkohol vorhanden ist. Ist dagegen eine merkliche Menge Methylalkohol vorhanden, so wird dies durch die niedrige Refraktion angezeigt. Auch die Menge läßt sich bestimmen, da Zusatz von Methyl- zu Äthylalkohol die Refraktion in direktem Verhältnis zu der Menge verändert. *D.*

J. W. Ellms und **J. F. Snell. Kolloidale Suspensionen und ihre Beziehungen zu Problemen der Wasserreinigung.** (Science **22**, 80. 22./6. 1905. Buffalo.)

Trübes Wasser zeigt viele Eigenschaften von kolloidalen Suspensionen, so die Tyndallwirkung, Wanderung der Trübe unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, Koagulation durch Elektrolyte usw. Eine mögliche Erklärung für den Mechanismus der Koagulation durch Aluminium- und Eisensulfat ist die Bildung von positiv geladenen kolloidalen Hydraten, welche die negativ geladenen kolloidalen Teilchen aus dem Wasser ausfällen. Verff. sind mit Untersuchungen über die relativen Konzentrationen von kolloidalen Suspensionen und die für die Ausfällung notwendigen Elektrolyte, sowie über den Einfluß von die Koagulation verzögernden Stoffen beschäftigt. *D.*

W. H. Buhlig. Die Wirksamkeit von Blattkupfer für die Zerstörung gewisser Bakterien in Wasser. (Science **22**, 80. 22./6. 1905. Buffalo.)

Mehrere Reihen von Untersuchungen, welche nach den unlängst von M o o r e vorgeschlagenen Methoden ausgeführt wurden, haben ergeben, daß bei „Inkubationstemperatur" der Typhusbazillus in Gegenwart von Kupfer innerhalb einiger Stunden verschwindet, bei Zimmertemperatur in Wasserleitungswasser sich dagegen mehrere Tage lang hält. Für den Kommabazillus hat die Kupferbehandlung wenig praktischen Wert, dagegen verschwindet der Ruhrbazillus schnell. *D.*

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

James C. Attix. Die Verwertung von feinem Erz, Zug-, „downcomer"- und Ofenstaub im Gebläseofen. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 142—144. Februar 1905.)

Verf. schlägt vor, diese feinen Erzteilchen mit bituminöser Kohle zu Koksbriketts zu verarbeiten. *D.*

Weiskopf. Über Anreicherung von Eisenerzen. (Stahl u. Eisen **25**, 471—475, 532—535. 15./4., 1./5. 1905.)

Die Anreicherung des Eisensteins läßt sich nach folgenden Verfahren ausführen: 1. mechanische Aufbereitung auf nassem Wege (Handscheidung und Setzmaschinen); 2. magnetische Aufbereitung: a) trockenmagnetische Aufbereitung (Notwendigkeit einer vorherigen scharfen Trocknung des Materials), b) naßmagnetische Aufbereitung (das Rohgut wird in Wasser aufgeschlämmt); 3. kombinierte Verfahren, bei denen das Roherz zuerst der nassen und dann der magnetischen Aufbereitung unterzogen wird oder umgekehrt. Verf. bringt einen Auszug eines Vortrags von W a l f r i e d P e t e r s s o n über die in Schweden zur Anwendung gelangten Verfahren, die bisher konstruierten Apparate und die erzielten Resultate. Zum Schlusse bringt Verf. einige ergänzende Daten hinsichtlich der Kosten bei einer magnetischen Verarbeitung von Roherz und des Brikettierungsverfahrens bei S c h n e i d e r in Creusot. *Ditz.*

Fr. Schraml. Die Vorwärmzone des Hochofens. (Stahl u. Eisen **25**, 581—585. 15./5. 1905.)

Verf. bespricht die Außenheizung im oberen Teile des Hochofens, d. i. in seiner Vorwärmzone. Die Aufgabe des aufsteigenden Gasstromes besteht zunächst in der Vorwärmung der Beschickung und sodann in der Reduktion der Metalloxyde bei gleichzeitiger weiterer Erhitzung auf die Temperatur des Schmelzraums. In einer gewissen Höhe des Ofens über den Formen hört die Reduktion auf, und von da an ist die Vorwärmung der Beschikkung der einzige Zweck, welchem das Gas durch Übertragung seiner Eigenwärme dient. Die Vorwärmung kann auch geschehen, wenn das Gas aus dem eigentlichen Ofenschachte abgeleitet wird und nur durch Außenheizung seine Wärme an die Beschickung überträgt. Die diesbezüglichen Verhältnisse, die möglichen Vor- und Nachteile, welche durch die Außenheizung des Hochofenschachtes in seinem obersten Teile entstehen könnten, werden näher besprochen. Bezüglich der Details muß auf das Original verwiesen werden. *Ditz.*

Geilenkirchen. Verwendung von kalt erblasenem Roheisen zur Flußeisendarstellung. (Stahl u. Eisen **25**, 328—334, 407—410, 463—469. 15./3., 1./4., 15./4. 1905.)

Die beiden Bestrebungen in der modernen Flußeisenerzeugung, nämlich, ein gutes Material möglichst billig herzustellen, und die Flußeisendarstellungsverfahren von der Qualität des Einsatzroheisens unabhängig zu machen, sind bei Verwendung eines kalt erblasenen Roheisens mit möglichst geringem Gehalte an Nebenbestandteilen, vornehmlich Silicium, Kohlenstoff und Phosphor, von Erfolg begleitet gewesen. Bei der Verwendung von kalt erblasenem Roheisen beim Windfrischen wird die fehlende Wärme durch Erhitzung des Gebläsewinds und durch Überhitzung des flüssigen Roheisens geliefert. Zunächst werden die hier in Betracht kommenden Verhältnisse an der Hand einschlägiger Berechnungen eingehend besprochen und auch die Wärmeersparnis durch Stickstoffverminderung bei Verwendung von nach P i c t e t angereicherter Luft mit 50% Sauerstoff in Betracht gezogen. Verf. bespricht ferner die Verwendung von kalt erblasenem Roheisen beim Herdschmelzverfahren und die Neuerungen und Vorschläge im Martinerzverfahren: Vorheriges Schmelzen der Zuschläge, das Bertrand-Thielverfahren, das kontinuierliche Herdschmelzverfahren, die Vorfrischverfahren und die Kombinationen von Konverter und

Digitized by Google

Martinofen. Zum Schlusse wird noch das „Würtenbergersche Martinblasen", welches bereits vor 25 Jahren praktisch erprobt worden ist, aber auch unter heutigen Verhältnissen Erfolg verspricht, besprochen. *Ditz.*

M. Kourbatoff. Beitrag zum metallographischen Verhalten der gehärteten Stahle. (Rev. de Métallurgie 1905, 169—186.)

Im ersten Teile der Arbeit werden die Versuche zum Studium der Ätzmittel beschrieben. Es wurden Versuche mit Salpetersäure von 4—50% HNO_3 durchgeführt, mit Lösungen von 4% HNO_3 in Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, Glycerin, Eisessig, Essigsäureanhydrid. Die Glycerinlösung zeigt trotz der hohen Viskosität einen fast eben so starken Angriff als die Lösung in Amylalkohol. Weitere Versuche wurden mit 4%igen Pikrinsäurelösungen durchgeführt. Zur Untersuchung gelangten unter verschiedenen Umständen gehärtete Stahlproben. Gute Resultate wurden erhalten bei Anwendung einer Ätzflüssigkeit, bestehend aus 1 T. Amylalkohol, 1 T. Äthylalkohol, 1 T. Methylalkohol, 1 T. einer 4%igen Lösung von HNO_3 in Essigsäureanhydrid. Ein zweites Reagens, welches speziell bei der Charakterisierung von Troostit sehr gute Dienste leistet, besteht aus: 2 T. Methyl-, 2 T. Äthyl-, 2 T. Isoamyl-, 1 T. Butylalkohol und 3 T. einer 4%igen Lösung von HNO_3 in Essigsäureanhydrid. Ferner werden die Versuchsresultate mit den Lösungen von Orthonitrophenol, Nitranilin und Mononitrophenol angegeben. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit dem Studium der Bestandteile des Stahls und ist durch zahlreiche Abbildungen illustriert. Die Schnelligkeit des Angriffs der Lösungen von Salpetersäure oder Pikrinsäure wächst mit der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen. Bei der Ätzung spielen nitrierte Derivate eine Rolle. Eine 4%ige Lösung von HNO_3 in Isoamylalkohol ist sehr geeignet zur Unterscheidung von brüchigem und nicht brüchigem Stahl. Der Austenit zeigt verschiedene Härten in verschiedenen Proben, ja selbst in verschiedenen Teilen einer Probe. Das verschiedene Verhalten der einzelnen Bestandteile des Stahls wird näher besprochen. *Ditz.*

L. Guillet. Über Aluminiumstahle. (Rev. de Métallurgie 1905, 312—327. März.)

Die Aluminiumstahle sind schon früher von Hadfield und Osmond untersucht worden. Die vom Verf. untersuchten Stahle hatten einen Aluminiumgehalt von 0,045—15% Al. Aluminium ist in Mengen unter 2% von keinem wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Stahle. Bis zu 15% Al geht dasselbe in dem Eisen in Lösung, bildet also keine Verbindung. Die erhaltene Eisen-Aluminiumlösung löst keinen Kohlenstoff; auch der Perlit nimmt eine mehr körnige Form an, worauf die Sprödigkeit gewisser Stahle zurückzuführen ist. Martensit entsteht beim Härten nur bei Gegenwart von Perlit. Man findet in Aluminiumstahlen freien Cementit, obwohl diese Stahle weniger als 0,85% Kohlenstoff enthalten. *Ditz.*

R. T. White. Die Michigan-Schmelzwerke. (Eng. Min. Journ. 79, 842—844. 4./5. 1905.)

Die unweit des Südufers des Portagesees gelegene Hütte wurde errichtet, um das Aufbereitungsprodukt des dortigen Kupfervorkommens zu verarbeiten. Dasselbe führt den Namen „Mineral" und enthält im getrockneten Zustande ca. 72% Cu. Es wird in zwei Flammöfen eingeschmolzen, die Schlacke abgezogen und das in Raffinierflammöfen abgestochene Kupfer zwecks Beseitigungen der Verunreinigungen mit Preßluft behandelt; das Kupfer wird dann in Blöcke gegossen. Die gesamte Schlakkenmenge beträgt 35% vom angewendeten Material. Die Schmelzschlacke enthält enthält 12—15%, die Raffinierschlacke 30—35% Cu. Die zerkleinerten Schlacken werden mit Kalk und Eisenerz in einem Wassermantelofen verschmolzen, wobei eine Schlacke mit nur 0,75% Cu resultiert; das hier erhaltene Kupfer wird wieder raffiniert. Der Brennstoffverbrauch und die Dimensionen der Öfen sind näher angegeben. *Ditz.*

Harold V. Pearce. Verfahren zur Reinigung von Schlacken vom Kupfersteinschmelzen zu Argo. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1905, 597 bis 607. Mai.)

Um die bei dem üblichen Verfahren eintretenden Verluste zu vermeiden, wurde dasselbe auf Grund von Versuchen des Verf. von der Boston und Colorado Smelting Company zu Argo nach zwei Richtungen geändert. Die Schlacke wird aus dem Konzentrationsofen in dünnflüssigem Zustande in einen zweiten Ofen abgestochen, hierauf auch noch die in dem Überlaufgerinne erstarrte Schlacke in den Schlackenofen geschoben und letzterer ungefähr eine Stunde zunächst bis zum vollständigen Schmelzen der erstarrten Schlackenkrusten geheizt. Es erfolgt nun ein Zuschlag von Pyrit, indem man auf die Schmelze gleichmäßig 400—500 kg Pyrit klein aufstreut und nun 2—3 Stunden lang weiter feuert. Der Pyritzusatz bewirkt nach Versuchen des Verf., daß die von der Schlacke eingeschlossenen Steinkugeln rasch und vollkommen zur Abscheidung gelangen. Die Schlacke wird dann bis auf den Schlackenspiegel abgestochen, der die Schlacke bis zum Abstich haltende Damm wieder aufgebaut und der Ofen frisch beschickt. Die Einrichtung des Haupt- und des Schlackenofens, sowie die Arbeit an denselben wird an der Hand von Abbildungen näher erläutert. Der Kupferstein, der sich nach ungefähr 20 Beschickungen in dem Herde des Schlackenofens in der Menge von 4—5 t angesammelt hat, wird dann durch das Steinstichloch abgestochen. *Ditz.*

Girand. Konstitution des oxydierten Kupfers. (Rev. de Métallurgie 1905, 297—298. März.)

Verf. berichtet über die metallographische Untersuchung der unter bestimmten Umständen erhaltenen Gemische von Kupfer und Kupferoxydul an der Hand der mikrographischen Bilder. *Ditz.*

H. O. Hofmann und H. L. Norton. Röstung und magnetische Trennung eines Blende-Markasit-Konzentrats. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng 1905, 391—410. März.)

Die Zinkschmelzen der westlichen Staaten Amerikas stellen hohe Ansprüche an die Reinheit der Blendekonzentrate, welche 60% Zn, weniger als 3% Fe und weniger als 1% Pb enthalten sollen. Pyrit und Markasit, welche den Eisengehalt über die zulässige Grenze erhöhen, lassen sich bei der nassen Aufbereitung nicht entfernen, wohl aber in der

Digitized by Google

Weise, daß sie in Magneteisen oder magnetisches Sulfid umgewandelt werden. Das zu den Versuchen verwendete Erz enthielt 53,57% hellgefärbte Blende, 40,22% Markasit und 6,21% Gangart. Das entsprechend zerkleinerte Erz wurde bei bestimmter Temperatur in einem elektrisch geheizten Ofen geröstet, und nachher bei Verwendung eines einpoligen und eines zweipoligen Magneten die Scheidung durchgeführt. Die angewendeten Apparate und Analysenmethoden sind näher erläutert. Der Entzündungspunkt wurde bei Verwendung des Le Chatelierschen Pyrometers für Markasit bei 378°, für Blende bei 600° ermittelt. Die Versuchsergebnisse bei Verwendung verschieden weit zerkleinerten Materials bei verschiedenen Temperaturgraden und wechselnden Arbeitsbedingungen sind in Tabellen übersichtlich zusammengestellt. Aus den Versuchen kann der Schluß gezogen werden, daß man Blende und Markasit mit Erfolg in Erzkonzentraten trennen kann, wenn man das zerkleinerte, durch ein 20-Maschensieb gedrückte Erz 5—10 Minuten bei einer 600° nicht übersteigenden Temperatur röstet und hierauf die Scheidung durch zwei doppelpolige Magnete, von denen der eine nur halb so stark wie der andere ist, durchführt. *Ditz.*

Martin Schmitter. Zinn in Alaska. (Vortrag, gehalten in der Sitzung des Chemikervereins in New-York am 19./5. 1905.)

Die Bartels Tin Mining Co. hat zuerst am Cape Mountain im Jahre 1901 Zinn gefunden. Seit dieser Zeit sind zahlreiche Bohrungen im Abstand von 10—30 Meilen angestellt worden. Es hat den Anschein, als ob die ganze Nachbarschaft reich sei an Zinnerzen, namentlich an Cassiterit gemischt mit Granit.

Zur Untersuchung der Erze wird der Cyanidprozeß als besonders geeignet empfohlen, bedingt durch besondere Eigenschaften des Erzes, wie das hohe spez. Gew. = 7, die Unlöslichkeit in Königswasser und die Reduktionsfähigkeit beim Schmelzen mit Cyankalium. Im weiteren werden die Einzelheiten der Analyse ausgeführt. *Massot.*

H. E. West. Zinn in Californien. (Eng. Min. Journ. **79**, 852—853. 4./5. 1905.)

Das unter dem Namen San Jacinto Zinngruben bekannte Zinnerzvorkommen von Temescal hat angeblich 70 zinnhaltige Adern, von denen aber nur eine abgebaut wurde. Die Ausbeutung erfolgte 1889—1902 und wurde auch schon 20 Jahre vorher versucht. Das Erz enthielt 5% Schwarzzinn; bei der Aufbereitung wurden Konzentrate mit 55% Sn erhalten. Im ganzen wurden 100—125 t Zinn gewonnen. Die Reduktion erfolgte in einem mit Öl geheizten Ofen. *Ditz.*

H. O. Hofman und M. G. Magnuson. Der Einfluß von Silber auf die Chloration und Bromation von Gold. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1905. 421—433. März.)

Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Gold entsteht Auro-Aurichlorid, Au_2Cl_4; dieses zerfällt bei Gegenwart von Feuchtigkeit in AuCl und $AuCl_3$, bei Behandlung mit Wasser in Aurichlorid und Gold, nach der Gleichung $3Au_2Cl_4 = 4AuCl_3 + Au_2$. Ähnlich zersetzt sich Aurochlorid bei Einwirkung von Wasser nach der Gleichung $3AuCl = AuCl_3 + Au_2$. Bei der Chloration werden die Erze befeuchtet. Brom wirkt auf feinverteiltes Gold ähnlich wie Gold nur ist das Auro-Auribromid, Au_2Br_4, zum Unterschiede vom entsprechenden Chlorid nicht hygroskopisch. Bei Gegenwart von Silber entsteht eine schützende Haut vom Brom- oder Chlorsilber, welche besonders bei der Laugerei in feststehenden Gefäßen die Extraktion des Goldes erschwert. Es wurden Versuche angestellt, um den Einfluß eines wechselnden Silbergehaltes festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde entsprechend zerkleinerter Quarzit mit feinen Partikelchen einer Gold-Silberlegierung von wechselndem Gehalte versetzt und in rotierenden Flaschen der Einwirkung von Brom- oder Chlorwasser ausgesetzt. Die Gold- und Silbermengen, welche bei wechselnden Mengen der Reagenzien extrahiert werden konnten, wurden bestimmt. Bei Verwendung von mit Chlor übersättigten Lösungen läßt sich das Gold fast vollständig aus den Legierungen extrahieren, selbst wenn diese bis zu 20% Ag enthalten. Ähnliche Resultate wurden mit Brom erhalten. Die in Tabellen und Kurven zusammengestellten Versuchsresultate zeigen, daß eine Erhöhung der Konzentration des Chlors oder Broms keinen wesentlichen Unterschied bei der Extraktion von Gold oder Gold mit 10% Ag hervorrufen, solange nicht die Grenze von 1,4 g Cl bzw. 3 g Brom nach unten überschritten wird. *Ditz.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Kristiania. Gleichzeitig mit den nationalpolitischen Begebenheiten, durch die das nördlichste Königreich Europas ohne Blutvergießen und ohne weiteren Pulververbrauch als was zu den Freudensaluten aufging, seine in mehr als 5 Jahrhunderten entbehrte vollständige Unabhängigkeit auch in äußeren Angelegenheiten errungen hat, scheint die chemische Industrie in Norwegen, wo sie bis jetzt mit einzelnen Ausnahmen fast vollständig niederlag, einen mächtigen Aufschwung zu nehmen, und zwar in einem neuen Ausbau der Elektrochemie, in der Form der elektrischen Darstellung der Salpetersäure und salpetersauren Salze aus dem Stickstoffe der atmosphärischen Luft. Nach den in diesen Tagen gemachten Veröffentlichungen ist die Fabrikation von Nitraten für Düngezwecke nach der von Birkeland und Eyde angegebenen Methode jetzt schon in großindustrieller Form im Gange, und eine ganze Reihe der größten Wasserfälle des südlichen Norwegens ist für diese Industrie in Aussicht genommen.

Die von der „atmospheric products company“ benutzte Methode von Bradley und Lovejoy (Amerik. Pat. 709 687) suchte den Stickstoff der

Digitized by Google

Luft dadurch in elektrischer Weise zu oxydieren, daß elektrische Lichtbögen von sehr kurzer Dauer zwischen zwei Reihen rotierender Platinelektroden überschlagen. Die Ausnutzung der elektrischen Energie soll hierbei sehr vollständig sein, aber um den Betrieb in großem Maßstabe zu treiben, ist eine sehr große Anzahl Apparate notwendig, indem jeder „Ofen" nur 300 l Luft pro Minute verarbeitet. Hierdurch wird die Anlage sehr verteuert, und die bei den Niagara Fällen angelegte Fabrik nach diesem Systeme kam deshalb nicht über das Versuchsstadium hinaus.

Auch Birkeland und Eyde bedienen sich des elektrischen Lichtbogens zur Oxydation des Stickstoffs, aber in einer Weise, die erlaubt, große Luftmengen in kleineren Apparaten zu oxydieren. Wenn man einen horizontalen Stromleiter in ein magnetisches Feld hineinbringt, wird der Leiter je nach der Richtung des Stromes in die Höhe geworfen oder hinuntergezogen. Besonders schnell und leicht geschieht dies, wenn der elektrische Lichtbogen als Stromleiter fungiert. Bei Anwendung von Wechselstrom werden die wechselnden Lichtbögen mit einer Geschwindigkeit von 100 m in der Sekunde nach beiden Seiten geworfen und bilden somit eine breite, scheibenförmige elektrische Bogenflamme. Mittels dünner Kupferelektroden läßt sich unter Anwendung von 1000 Pferdestärken eine Flammenscheibe von 1,8 m Durchmesser erzeugen. Die Flammenerzeuger sind in Chamotteöfen eingebaut, deren freier Ofenraum ca. 6—8 cm breit ist und einen Durchmesser von ca. 2 m besitzt. Von beiden Seiten des Flammenraumes wird die atmosphärische Luft gegen die Flamme hineingeführt und dann mit nitrosen Gasen beladen peripherisch fortgesaugt.

Nachdem die Möglichkeit des Prozesses i. J. 1893 durch Verwendung eines kleinen Laboratoriumofens für 3 Pferdestärken konstatiert war, wurden schon im selben Jahre die Versuche in etwas größerem Maßstabe in der Fabrik der „Norwegischen elektrischen Aktiengesellschaft" zu Frognerkilen bei Kristiania unter Verwendung von großen Öfen für 10—20 Pferdestärken ausgeführt. Bald zeigte sich die Methode praktisch verwertbar, und im Jahre 1904 wurden die gewonnenen nitrosen Gase in einer eigenen Versuchsfabrik in Kristiania technisch verarbeitet. Die Resultate der Versuche waren so günstig, daß die in der Stadt von dem städtischen Elektrizitätswerke zur Verfügung gestellte elektrische Energie nicht länger ausreichte, und es wurde gleichzeitig eine Versuchsstation am Vassmoen bei Arendal mit 1200 verfügbaren Pferdestärken und eine großindustrielle Fabrik bei Notodden in Telemarken erbaut. Die letztere trat am 2. Mai 1905 in Wirksamkeit und entnimmt den Wasserfällen am Hittendalswasser 2500 Pferdestärken. In der Salpeterfabrik zu Notodden verarbeiten 3 große elektrische Flammenöfen mit je 5—600 Kilowatt zusammen 75 000 Liter atmosphärische Luft pro Minute. Bei der in der Flammenscheibe, die, wie gesagt, einen Durchmesser von ca. 1,8 m hat, herrschenden Temperatur von ca. 3000° findet die Oxydation des Stickstoffes zu Oxyd statt; durch die unmittelbar darauf folgende plötzliche Abkühlung der neugebildeten Gase wird deren Rückwärtsspaltung verhindert. Die Flammenscheibe brennt sehr stabil Tag und Nacht, so daß die Öfen nur wenig Aufsicht bedürfen. Ein Auswechseln der Elektroden — 1,5 cm weite Kupferröhren, die innen mit Wasserkühlung versehen sind —, ist nur ungefähr jede 6 Wochen nötig, und die Chamottefütterung der Öfen hält mehrere Monate hindurch.

Die abgesaugten Gase enthalten zwar nur 1—2% Stickstoffoxyde, sind jedoch hiervon ganz braun gefärbt und gelangen in einer Reihe von Kondensationstürmen von 2×2 m Grundfläche und 10 m Höhe zur Absorption teils in Wasser, teils in Kalkmilch. Die Absorption der sehr verdünnten Gase bot anfänglich große Schwierigkeiten; diese sind aber glücklich überwunden, und es gelingt, 95% der erzeugten nitrosen Gase zur Absorption zu bringen. Die gewonnene Salpetersäure wird konzentriert, dann mit Kalkstein gesättigt und entweder auf kristallisiertes Calciumnitrat oder unter Zusatz von überschüssigem Kalk nach der Angabe von Emil Collett (Norw. Pat. 13 700) auf trocknen Dünger bearbeitet. Die hierbei nötigen Eindampfungs- und Calcinationsprozesse werden unter Benutzung der Abhitze des Flammenofens, ohne Verwendung sonstiger Feuerungsmittel, vorgenommen (cfr. Norw. Pat. 13 925). Es gelingt, die anfänglich nitrithaltigen Präparate vollständig nitritfrei zu erhalten. Das Düngesalz kommt im Handel als „basischer Kalksalpeter" mit einem Gehalte von ca. 8—9% Nitratstickstoff und ca. 22% Kalk (CaO) als Hydroxyd und Carbonat. Die hiermit an vielen Orten u. a. auf der landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens zu Aas von Sebelien angestellten Düngungsversuche haben die vollständige Gleichwertigkeit des neuen Düngesalpeters mit dem Chilesalpeter konstatiert. In gewissen Fällen ließ sich noch eine gewisse Überlegenheit des Kalksalpeters beobachten, welche einer speziellen Wirkung des Kalkes zuzuschreiben ist.

Bei dem steigenden Bedarf der modernen Landwirtschaft an Salpeterdünger, der starken Ausnützung der chilenischen Lagerstätten und den stark steigenden Preisen des Chilesalpeters ist es zweifellos, daß mit der Erfindung von Birkeland und Eyde der südamerikanischen Alleinherrschaft der Salpeterversorgung eine bedeutende Konkurrenz erwachsen ist, und zwar vom höchsten Norden ausgehend. Die neue norwegische Industrie ist gesichert durch eine Gesellschaft, die über 10 Millionen Francs verfügt. Außer norwegischem, schwedischem und dänischem Kapital ist in hohem Grade auch französisches Kapital hierbei mit beteiligt, letzteres unter Leitung von Banque de Paris et des Pays-Bas. Diese Kompagnie hat jetzt den Ausbau des dicht beim Notodden belegenen anderen Wasserfalles Svelgfossen für die Errichtung einer zweiten Salpeterfabrik mit 30 000 Pferdestärken begonnen; sie wird im Jahre 1907 in Wirksamkeit treten.

Jede Pferdestärke entspricht einer jährlichen Produktion von 1 t Salpetersäure. Vorläufig beabsichtigt die norwegische Fabrikation nur die jährliche Steigerung des Verbrauches an Chilesalpeter zu decken. —n.

Digitized by Google

Paris. Der diesjährige Thore-Preis der Akademie ist dem Budapester Universitätsprofessor und Direktor der Kgl. Weinbaustation Dr. Julius Istvanffy für seine Studie über die Edelfäule verliehen worden.

Wien. Der Geschäftsgang der österreichischen und ungarischen Holzverkohlungsgesellschaften im Jahre 1905 war ein durchaus zufriedenstellender. Der Absatz von Holzkohle selbst, der allmählich auf 4000 Waggons angewachsen ist, erhielt sich so ziemlich auf der Höhe des Vorjahres, die Preise zogen um etwa 5% an. Für Essigsäure hat sich das Zentralverkaufsbureau gebildet, dem auch die Produzenten, die nicht Mitglieder des Konstanzer Konzerns sind, angehören. Die Wirkung der Kartellierung läßt sich noch nicht ziffernmäßig fassen, doch hat sich der Markt wenigstens für reine Essigsäure, welche als Speiseessig dient, befriedigend entwickelt. Hingegen zeigt die technische Essigsäure, welche in der Färberei verwendet wird, eher einen schwachen Rückgang, der auf die Konkurrenz der Ameisensäure zurückzuführen ist. Doch dürfte diese Konkurrenz mit Rücksicht auf die Gefahren, welche mit der Erzeugung und Verwendung der Ameisensäure verbunden sind, nicht allzu gefährlich werden. Der Absatz von Aceton, mit dem rauchschwaches Pulver erzeugt wird, hat begreiflicherweise seit dem Ende des russisch-japanischen Krieges nachgelassen; die Preise sind etwas gewichen; doch konnte die Produktion des Jahres 1905 noch abgesetzt werden. Für das nächste Jahr stehen die Aussichten ungünstiger. Nur für Holzgeist war die Marktlage auch im Jahre 1905 schlecht. Chemisch reiner Methylalkohol muß noch immer fast gänzlich exportiert werden und auf den Auslandsmärkten gegen die amerikanische Konkurrenz kämpfen; der inländische Konsum beschränkt sich ausschließlich auf jene Mengen, die zur Denaturierung des Spiritus erforderlich sind. Im großen und ganzen werden sich die Erträgnisse der Gesellschaften des Konstanzer Konzerns, auf der Höhe des Vorjahres halten; im Vorjahr war das Erträgnis sehr günstig.

Berlin. Deutschlands Kohlenproduktion betrug im November 1905 10 721 637 t (gegen November 1904 + 366 007 t) Steinkohlen, 4 988 141 t (+ 424 071 t) Braunkohlen, 1 511 802 t (+ 434 135 t) Koks, und 1 158 770 t (+ 147 887 t) Briketts und Nußpreßsteine. Die Produktion Januar—November stellte sich auf 110 672 797 t (+ 1 039 680 t) bei Steinkohle, auf 47 426 651 t (+ 3 193 568 t) bei Braunkohle, auf 13 878 482 t (+ 2 634 459 t) bei Koks, und auf 11 748 721 t (+ 1 325 886 t) bei Briketts und Naßpreßsteinen.

Hamburg. Die Schwierigkeiten, die sich der Bildung eines neuen Salpetersyndikates entgegen stellen, veranlaßten die chilenische Regierung, die Hauptproduzenten zu einer Konferenz einzuladen. Es wurde eine Resolution angenommen, durch die das Generalkomitee ersucht wird, sich eifrig zu bemühen, das bestehende Syndikat für den neuen Zeitabschnitt wieder zustande zu bringen. Der Finanzminister gab das Versprechen, die Regierung werde jährlich 50 000 £ zur Förderung des Salpeterkonsums in der Welt zur Verfügung zu stellen.

Wittenberg. In der Reinsdorfer Fabrik der Westphäl.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G. sind durch eine Explosion der Pulverabteilung 7 Arbeiter getötet und 3 verwundet worden.

Königsberg. Die Errichtung einer Handelshochschule in engem Anschluß an die hiesige Universität ist gesichert.

Handelsnotizen.

Halle. Das Oberbergamt in Halle verlieh der Gewerkschaft Heldrungen II ein weiteres Normalfeld bei Oberheldrungen unter dem Namen „Ronald" zur Kaligewinnung.

Wie verlautet, beträgt der in diesem Jahre erzielte Nettogewinn der Gewerkschaft Wilhelmshall rund 1 700 000 M. Die Gewerkschaft verfügt jetzt über einen Barfonds von ca 2 Mill. M.

Leipzig. Die Thüringer Gasgesellschaft beruft auf den 23. Januar 1906 eine außerordentliche Generalversammlung ein, um über die Aufnahme einer $4^1/_2$% Anleihe im Betrage von 3 Millionen M zum Zwecke des Ankaufs von Gasanstalten zu beschließen. — Die Dividende wird wieder 15% betragen.

Dresden. Die Direktion der A.-G. Gehe & Co. teilt mit, daß in Hinsicht auf die zahlreichen Artikel und die großen Preisschwankungen, denen gerade die wichtigeren derselben unterliegen, eine Schätzung der Dividende vor Fertigstellung des Jahresabschlusses untunlich ist.

Die Direktion der Chemischen Fabrik von Heyden, A.-G. berichtet, daß im laufenden Jahre der Geschäftsgang in den Etablissements ein normaler gewesen ist, daß es aber jetzt noch nicht möglich sei, über das Jahreserträgnis eine Schätzung abzugeben.

Die Direktion der Steingutfabrik, A.-G., Sörnewitz berichtet, daß das Geschäftsjahr 1905 bezüglich des Umsatzes ein besseres war als das vorhergehende. Die Preise seien gegen das Vorjahr nicht zurückgegangen, dagegen aber die Löhne etwas gestiegen. Ohne Zweifel dürfte dieselbe Dividende wie im Jahre 1904 gegeben werden können, zumal bereits im vorigen Jahre eine höhere als 16% hätte ausgeschüttet werden können.

Berlin. Das erste Betriebsjahr der Allgemeinen Petroleum-Industrie-A.-G. erbrachte einen Reingewinn von 368 011 M, der wie folgt verwendet werden soll: Reservefonds 18 400 M, besondere Reserve 100 000 M, 5% Dividende und Vortrag 6277 M. Das Grundkapital der Gesellschaft von 12 000 000 M ist im Laufe des Jahres voll gezahlt worden und hat Anlage in folgenden Unternehmungen gefunden: Bustenari Societate Anonima pentru Industria Petrolului, Bukarest. Diese Gesellschaft hat auf Stammaktien 5% und auf die Prioritätsaktien 20% Dividende verteilen können. Die Produktion ist seitdem in steigender Entwicklung geblieben. — Telega Oil Company Lim., London. Die Reorganisation des Unternehmens ist nunmehr durch Herabsetzung des Aktienkapitals von 10 000 000 Lei auf 8 500 000 Lei unter Umwandlung in eine „Sylva", Societate Anonima Romana pentru Industria Petrolului fast vollendet. — „Vega", Societate anonima romana pentru rafinara Petrolului, Bukarest. Die

Digitized by Google

Betriebseröffnung der Raffinerie konnte am 15. Dezember 1905 erfolgen. — Crédit petrolifer, Bukarest. Das Unternehmen, das mit einem Kapital von 3 000 000 Lei arbeitet, hat den Handel mit Petroleum und Petroleumprodukten aufgenommen. — Internationale Rumeensche Petroleum Maatschappy Amsterdam. Die Dividende für 1904/05 konnte auf 6% festgesetzt werden. — Compagnie Industrielle des Pétroles, Paris. Das Kapital der Gesellschaft beträgt 10 500 000 Frcs. Die auf die Allgemeine Petroleum-Industrie-A.-G. entfallende Beteiligung wurde mit 50% eingezahlt. Für 1904/05 konnten 5% Dividende verteilt werden.

Erhöhung der Zündholzpreise. In der vor kurzem in Berlin abgehaltenen Generalversammlung der Deutschen Sicherheits-Zündhölzer-Konvention wurde die Gründung einer „Verkaufsstelle der Deutschen Zündholzfabriken, G. m. b. H.“, mit dem Sitz in Dresden vollzogen. Des Weiteren wurde beschlossen, mit Rücksicht auf die höheren Löhne und die Preissteigerung der Rohmaterialien eine mäßige Preiserhöhung um 5 M für 1000 Pack Sicherheitszündhölzer nunmehr eintreten zu lassen. Für den Detailverkauf wurden die Minimalverkaufspreise auf 10 Pf für das Paket gewöhnlichen Braun- oder Rotkopf und 12 Pf für das Paket imprägnierter Ware festgesetzt.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Bank für Sprit- & Produktenhandel, Berlin	5	
Dividendenschätzungen.		
Vereinigte D. Petroleum-Werke in Peine	$4^1/_2$	$4^1/_2$
Porzellanfabrik Rauenstein vorm. Fr. Chr. Greiner & Söhne	8	8
Porzellanfabrik Kloster Veilsdorf	13	13
Deutsch-Österreichische Bergwerksges.	8	8
Westböhmischer Bergbau-Aktienverein	$5^1/_2$	$5^1/_2$
Brüxer Kohlenbergbau-Gesellschaft	7	7
Nordböhmische Kohlenwerks-Gesellsch.	$11^1/_2$	$11^1/_2$
Duxer Kohlenverein	9	9
Anglo Continentale Guano-Werke	6—7	6
Asbest- & Gummi-Werke Calmon	4	0
Gerb- & Farbstoffwerke Renner	$12^1/_2$	$12^1/_2$
Köln-Rottweil Ver. Pulver-Fabriken	17	16
Mecklenb. Kaliwerke Jessenitz	7	4
Rositzer Zuckerraffinerie	8	8
Sprengstoff A.-G. Carbonit	$7^1/_2$	$7^1/_2$
Sprengstoff-Gesellschaft Kosmos	$7^1/_2$	$7^1/_2$
Chem. Fabrik A.-G. vorm. Moritz Milch	14	12
Rhein. Bergbau- & Hüttenwesen A.-G. Duisburg	0	

Personalnotizen.

Prof. Dr. phil. Otto Blumenthal ist zum etatsmäßigen Professor für Mathematik an der Technischen Hochschule Aachen ernannt worden.

Dr. Ing. Walter Reichel, etatsmäßiger Professor für elektrische Konstruktionslehre in der Abteilung für Maschinen-Ingenieurwesen der Berliner Technischen Hochschule, wurde der Charakter als Geheimer Regierungsrat verliehen.

Der Zivillehrer an der Kgl. Akademie für Militär-Wissenschaften Privatdoz. an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. Cranz ist zum Geheimen Regierungsrat ernannt worden.

Geh. Regierungsrat Dr. Walter Nernst, o. Prof. und Direktor des physikalisch-chemischen Instituts an der Berliner Universität, ist zum ordentlichen Mitglied der physikalisch-mathematischen Klasse der Berliner Akademie der Wissenschaften gewählt worden.

Privatdozent Dr. Walter Dieckmann, an der Universität München, wurde der Titel und Rang eines Professors verliehen.

Dr. Martin Lobeck wurde zum Assistenten am chemischen Institut zu Tübingen ernannt.

Dr. phil. Herm. Jaeckle, Dozent für Naturwissenschaften an der Kgl. Akademie zu Posen und Vorsteher der chemischen Abteilung am dortigen hygienischen Institut, ist im Alter von 38 Jahren gestorben.

Neue Bücher.

Ahrens, F. B. Einführung in die praktische Chemie. (2 Teile in 1 Bd.) Unorgan. und organ. Teil. kl. 8°. Verlag E. H. Moritz, Stuttgart. Geb. M 2.—

Antiquariats-Katalog. Reine und angewandte Chemie, Pharmazie, Agrikulturchemie, Chem. Technologie usw. (Enth. 1. Teil der Bibliothek des verstorb. Hofrats Prof. Dr. Alb. Hilger, München.) Ottomar Schönhuth, Buchhandlung und Antiquariat, München, Schwanthalerstr. 2.

Arndt, Priv.-Doz. Dr. Kurt. Grundbegriffe der höheren Mathematik f. Chemiker. (60 S. m. 11 Fig.) 8°. Berlin, Mayer & Müller 1905. Kart. M 1.50

Berndt, Doz. Laborator.-Vorst. Priv.-Doz. Dr. Geo. W. Physikalisches Praktikum. 1. Tl. (XIX, 309 S. m. 74 Fig.) 8°. Halle, C. Marhold 1906. M 3.80; geb. in Leinw. M 4.—

Böhmer, C. Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. Zum Gebrauch in landwirtschaftl. und agrikulturchem. Laboratorien und für die Praxis zusammengestellt und bearbeitet. 8°. Verlag P. Parey, Berlin. Geb. M 3.50

Bogel, Hans. Zur Kenntnis der Derivate aromatischer Ketone und Aldehyde in mehrwertigem Jod. Diss. (38 S. 8°. Freiburg i. B., Speyer & Kaerner 1905. M —.80

Cohn, Doz. Dr. Paul. Die chemische Industrie auf der Weltausstellung St. Louis 1904 (unter Rücksichtnahme auf das Unterrichtswesen). Hrsg. m. Genehmig. des k. k. Handelsministeriums, Bericht, erstattet üb. Einladg. des k. k. Handels-Ministeriums. (112 S.) 4°. Wien, A. Hölder 1905. M 4.20

Daemisch, Glieb. Zur Kenntnis des o-Tolylaldehyds. Diss. (34 S.) 8°. Freiburg i. B., Speyer & Kaerner 1905. M 1.20

Dyck, Prof. Dr. Walth. v. Über die Errichtung e. Museums v. Meisterwerken der Naturwissenschaft u. Technik in München. Festrede zur Übernahme des 1. Wahlrektorates bei der Jahresfeier der techn. Hochschule zu München. (III, 40 S.) Lex. 8°. Leipzig, B. G. Teubner 1905. M 2.—

Entwurf eines Vertrages m. Kalibohr- u. ähnlichen Gesellschaften. (Von Gen.-Sekr. Zürn.) 4. neubearb. u. verb. Aufl. (12 S.) 33 × 20,8 cm. Hildesheim, A. Lax 1905. n. M 1.—

Digitized by Google

Fränkel, Dr. M. Kurzgefaßte Arzneimittellehre. Ein Repetitorium f. Studierende u. Ärzte. (VI, 254 S.) 8°. Würzburg, A. Stubers Verlag, 1906. Kart. M 4.—

Liebreich, Prof. Geh.-Med.-R. Dr. Osc. Zur Frage der Bor-Wirkungen. Eine Kritik des Dr. Wileyschen Berichtes an das amerikan. Ackerbau-Ministerium. (51 S. m. 4 Taf.) Lex. 8°. Berlin, A. Hirschwald, 1906. M 4.—

Paasche, Geh. Reg.-R. Reichst.-Vizepräs. Landt.-Abg. Dr. H. Die Zuckerproduktion der Welt. Ihre wirtschaftl. Bedeutg. u. staatl. Belastg. (Teubners Handbücher f. Handel u. Gewerbe. Hrsg. v. DD. Präs. van der Borght, Prof. Schumacher u. Reg.-R. Stegemann.) (IV, 338 S.) gr. 8°. Leipzig, B. G. Teubner 1905. M 7.40; geb. in Leinw. M 8.—

Bücherbesprechungen.

Adolf von Baeyers gesammelte Werke. 2 Bände. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. M 20.—

Diese dem Altmeister der organischen Chemie von Schülern und Freunden zum siebzigsten Geburtstage gewidmete Ehrengabe bedarf auch für die weitesten Kreise unserer Wissenschaft kaum einer empfehlenden Einführung. In zwei stattlichen und vornehm ausgestatteten Bänden, deren jeder weit über tausend Seiten umfaßt, enthält diese Sammlung außer den vom Jubilar selbst niedergeschriebenen „Erinnerungen aus meinem Leben" sowie der Geschichte seiner wissenschaftlichen Arbeiten von 1865—1905 mit einem besonderen Kapitel: „Zur Geschichte der Indigosynthese", eine vollständige Zusammenfassung seiner eigenen Arbeiten und eine Auswahl der wichtigsten, von ihm beeinflußten Schülerarbeiten: I. Band: 1. Organische Arsenverbindungen. 2. Über die Harnsäuregruppe. 3. Über Indigo. 4. Mit den Indigoarbeiten zusammenhängende Untersuchungen. 5. Über Pyrrol und Pyridinbasen. 6. Über Wasserentziehung und Kondensation. 7. Phtaleine. 8. Chemie der hydroaromatischen Verbindungen; Mellithsäure; Konstitution des Benzols. II. Band: Fortsetzung von 8. 9. Untersuchungen über die Terpene. 10. Nitrosoverbindungen. 11. Über Furfurol. 12. Über Acetylenverbindungen und die Spannungstheorie. 13. Über Peroxyde. 14. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. 15. Dibenzalaceton und Triphenylmethan. 16. Vermischte Abhandlungen über aromatische Substanzen. 17. Desgleichen über aliphatische Substanzen. 18. Nomenklatur. 19. Diversa.

Die Selbstbiographie schildert voll Ernst und Humor den anfangs keineswegs dornenlosen Werdegang des Meisters und veranschaulicht damit nicht nur den embryonalen Zustand der organischen Chemie bei Beginn seiner Laufbahn, sondern auch, wenn schon indirekt, zugleich die Schaffensfreudigkeit und Energie, die der Jüngling bei Überwindung mancher Schwierigkeiten entfaltet, und die auch der jetzt Siebzigjährige bewahrt hat.

Und andererseits zeigt sich in der nunmehr geordneten Mannigfaltigkeit seiner grundlegenden Arbeiten überall die von ihm zur Vollendung gebrachte eigenartige Forschungsmethode dieses Zweiges unserer Wissenschaft, in der er für ihre Jünger mustergültig und maßgebend geworden ist. So erkennt man und empfindet mit Genuß, beispielsweise in seinen Indigoarbeiten, wie unter den Händen des virtuosen Experimentators auch der sprödeste Stoff bezwungen wird, und wie bisweilen aus anscheinend untergeordneten Beobachtungen, durch den Scharfblick des Naturbeobachters und den Weitblick des Naturforschers Gebiete von ungeahnter Bedeutung für die Wissenschaft und Technik der organischen Chemie gewonnen werden. So verfolgt man mit Bewunderung wie auch der Forscher mit seinen höheren Zielen wächst — excelsior! So begreift man, inwieweit der Pfadfinder und Empiriker mit seiner induktiven Forschungsart seinen Lehrer, den von ihm selbst als „chemischen General" charakterisierten ausgezeichneten Theoretiker A. Kekulé überflügelt hat: Kekulés Schüler hat — vielleicht mit Ausnahme von Liebig — Schule gemacht wie kein anderer Organiker; dadurch ist er zwar in erster Linie dem ausgezeichneten Kreise seiner Mitarbeiter, indirekt aber auch all' denen von ähnlicher Forschungsrichtung Vorbild und Lehrer geworden, die gleich dem Referenten nicht zu seinen eigentlichen Schülern gehören. — So sind A. v. Baeyers gesammelte Werke Meisterwerke der Experimentierkunst und der zielbewußten organischen Forschungsmethode eines durchaus selbständigen Geistes mit einer Fülle hervorragender Resultate und somit auch mit einer Fülle von Belehrung und Anregung für die jüngeren Geschlechter. *A. Hantzsch.*

Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im Deutschen Reich für das Jahr 1902. (Nebst einem Anhange für das Jahr 1901.) Bearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamt. Berlin 1905. Kommissionsverlag von Julius Springer. 218 S. gr. 8°. M 4.40

Auf einer am 3. Januar 1901 im Kaiserlichen Gesundheitsamte stattgehabten Beratung von Sachverständigen wurden neue „Anhaltspunkte für die Berichterstattung der Untersuchungsanstalten für Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände im Deutschen Reiche" aufgestellt und in Anregung gebracht, diese Gesichtspunkte sowohl den Berichten der amtlichen, wie auch denjenigen privaten Untersuchungsanstalten, die mit der Ausübung der amtlichen Lebensmittelüberwachung betraut sind, zugrunde zu legen. Die erstatteten Berichte sollten im Kaiserlichen Gesundheitsamte gesammelt und zu einem zusammenfassenden Berichte für das Reichsgebiet verarbeitet werden.

Der erste dieser Berichte über das Jahr 1902 liegt nun vor; er umfaßt die Tätigkeitsangaben von 56 Untersuchungsanstalten, von denen 6 auf Preußen, 6 auf Bayern, 17 auf Sachsen, 4 auf Württemberg, 8 auf Baden, 4 auf Hessen, 2 auf Elsaß-Lothringen, 2 auf Anhalt und je 1 auf Mecklenburg, Gr. Sachsen, Oldenburg, Sachsen-Koburg-Gotha, Hamburg, Bremen und Lübeck entfallen.

Im 1. Teil der Übersicht sind die allgemeinen Verhältnisse der einzelnen Anstalten geschildert und ein Überblick über Art und Umfang des Geschäftsbetriebes im Jahre 1902 angefügt.

Digitized by Google

Der 2. Teil behandelt die Untersuchungen der einzelnen Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände usw. In den einzelnen Abschnitten sind die in den Anstalten erhaltenen Untersuchungsergebnisse wiedergegeben und als Anhang tabellarische Übersichten über Art und Zahl der untersuchten Gegenstände beigefügt.

In einem 2. Anhang wird eine Übersicht über die Berichte für das Jahr 1901 gegeben, soweit solche auf Grund der Neuordnung dem Gesundheitsamte zugingen.

Wenn das vorliegende Werk auch noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen kann und von einzelnen begreiflichen Ungenauigkeiten abgesehen, so ist dieses verdienstliche Unternehmen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes doch außerordentlich zu begrüßen, und seine regelmäßige Fortsetzung sehr zu wünschen.

Es geht daraus hervor, daß die Lebensmittelüberwachung im Reichsgebiete noch nicht überall den Umfang und die Einheitlichkeit besitzt, die im Interesse der Bevölkerung wünschenswert erscheinen. Jedenfalls sind gerade im größten Bundesstaate die Verhältnisse noch so gelagert, daß ihrer neuerdings angebahnten Verbesserung möglichst baldige und sachgemäße Verwirklichung zu wünschen ist. *C. Mai.*

Geschichte der Merckschen Engelapotheke zu Darmstadt.
Einen sehr interessanten Einblick in die Entwicklung des Apothekenwesens und in den Studiengang der Apotheker in alten Zeiten bietet die von Herrn Dr. E. A. Merck veröffentlichte Geschichte der Engelapotheke zu Darmstadt, die seit dem Jahre 1668 im Besitz der Familie Merck ist. Das mit den Bildern der letzten 5 Besitzer, mit verschiedenen Lehrbriefen und Abbildungen aus dem alten Darmstadt reich geschmückte Heft wird jeder Chemiker und Apotheker mit Interesse durchlesen. *R.*

Patentanmeldungen.

In den Rubriken der Patentanmeldungen und Auslandspatente werden folgende Abkürzungen gebraucht:

- A.-G. für Anilinfarbenfabrikation zu Berlin: (A).
- Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.: (B).
- Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. Frankfurt a. M.: (C).
- Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld: (By).
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. Main: (M).
- Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering Berlin: (Schering).
- Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm Joh. Rud. Geigy, Basel: (Geigy).
- Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul b. Dresden: (Heyden).

Klasse: Reichsanzeiger vom 27./12. 1905.

8*k*. G. 20 512. Verfahren zur Herstellung von **Kautschuklösungen** zum Imprägnieren oder Auftragen auf poröse oder faserige Materialien. Thomas Gare, Bramble Beach, New-Brighton, Engl. 31./10. 1904.

Klasse:

12*a*. G. 20 610. Heizvorrichtung für **Vakuumverdampfer** u. dgl. mit die Rohrmündungen aufnehmenden Verteilungskammern. Woldemar Greiner, Braunschweig, Fasanenstr. 43. 24./11. 1904.

12*a*. G. 21 414. Vorrichtung zum **Verdampfen**, insbesondere von stark schäumenden Flüssigkeiten. David Grove, Berlin, Friedrichstr. 24. 31./5. 1905.

12*e*. G. 21 636. Einsatzkörper für **Gaswäscher** und dgl. Paul Großmann, Bremen. 25./7. 1905.

12*h*. A. 11 166. **Ofen** zur Behandlung von **Gasen** mit einer in einem schmalen Ofenraum durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten **elektrischen Flamme.** Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Christiania. 18./7. 1904.

12*i*. C. 12 973. Verfahren zur Darstellung von **Persulfaten** durch Elektrolyse. Zus. z. Pat. 155 805. Consortium f. elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Dr. Erich Müller, Dresden. 27./8. 1904.

12*i*. W. 23 469. Verfahren zur Darstellung von **Wasserstoffsuperoxyd.** Fa. E. Merck, Darmstadt. 21./2. 1905.

12*k*. E. 11 053. Verfahren zur Nutzbarmachung und Reinigung der Abgase der **Ammoniumsulfat-** und Ammoniumchloridfabrikation. Aarnout Jacobus van Eyndhoven, Berlin, Gitschinerstr. 19. 20./4. 1905.

12*p*. M. 24 836. Verfahren zur Darstellung **cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine)**; Zus. z. Pat. 165 561. Fa. E. Merck, Darmstadt. 28./1. 1904.

21*c*. S. 20 176. Verfahren zur Herstellung geformter fester Körper aus **Siliciumcarbid** durch Formen des gepulverten Siliciumcarbids mit oder ohne Hilfe eines Bindemittels. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 24./10. 1904.

26*e*. E. 10 245. **Gasretortenlademaschine**, bei welcher die Kohle aus einem mit geneigten Bodenflächen versehenen Behälter zu den Flügeln einer Schleudertrommel zugeführt wird. Zus. z. Anm. E. 9489. C. Eitle, Stuttgart. 21./3. 1904.

38*h*. C. 14 065. Verfahren, um hellem **Holze** unbeschadet seiner sonstigen Eigenschaften einen **dunklen Farbenton** zu geben. Chemisch-Technisches Laboratorium Ernst Bartels, Harburg a. E. 6./11. 1905.

40*a*. R. 19 376. Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von **Golderz** mittels **Cyankaliumlösung** unter Anwendung eines Kreislaufes im Laugungsbehälter. Albert H. Rasche, Berlin, Schiffbauerdamm 30. 7./3. 1904.

80*b*. T. 10 307. Verfahren zur Herstellung von **künstlichem Marmor**, Granit und ähnlichen Steinsorten. Baron Hugo von Türckheim u. Louis Lefranc, Schloß Truttenhausen b. Barr i. E. 31./3. 1905.

89*k*. K. 29 282. Verfahren zur Gewinnung von **Stärke** und **Kleber** aus Weizenmehl. Dr. Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz. 31./3. 1905.

Reichsanzeiger vom 28./12. 1905.

8*n*. Sch. 23 096. Verfahren zur Erzeugung von echtem **Braun** in der Färberei und Druckerei. Henri Schmid, Mülhausen i. E., Salvatorstr. 12. 20./12. 1904.

22*b*. F. 19 035. Verfahren zur Darstellung von **Azinderivaten** der **Anthrachinonreihe.** (By). 28./6. 1904.

Digitized by Google

Klasse:

53i. A. 11 617. Verfahren zur Darstellung von **Seidenfibroinpepton.** (A). 23./12. 1904.

81e. M. 27 493. Verfahren zum Erzeugen und Auffangen nichtoxydierender **Schutzgase** zum Fortdrücken von **Rohpetroleum** und anderen explosible oder selbstentzündliche Gase entwickelnden Flüssigkeiten. Carl Martini und Hermann Hüneke, Hannover. 15./5. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Avertin für pharmazeutische Präparate. Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh.

Böhmsche Farben für Farbstoffe. Fa. A. Th. Böhme, Dresden.

Carnaubit-Seife für Carnauba-Seife. Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg.

Cirrus für Farben, Firnisse, Lacke usw. Fa. J. D. Flügger, Hamburg.

Dr. Ottemann's Säureentwickler für Reinkulturen von Milchsäurebakterien. Chemische Werke Hansa, Hemelingen b. Bremen.

Emendoline für technische Fette und Öle sowie Schmiermittel. Deutsche Öl-Import-Gesellschaft Mainzer & Cie., Mannheim.

Eumenthol für Heilmittel. G. J. Hudson, Ipswich, Queensland, Austr.

Eusantal für Arzneimittel usw. J. D. Riedel A.-G., Berlin.

Floegels Remscheider Sparkernseife für Seifenfabrikate. Aug. Luhn & Co., Ges. m. b. H., Barmen.

Floricinol für chemisch-technische, pharmazeutische und hygienische Präparate usw. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M.

Gichtan für Heilmittel. Dr. Otto Georg Louis Brandt, Bremen.

Grabhorn's Stabilplatten für Kunststeinfabrikate, Isolierpappe, Anstrichfarben usw. Fa. J. C. Grabhorn, Hamburg.

„Granitos" für Kunststeinfabrikate, Isoliermittel, Kitt, Anstrichmasse usw. Johanna Swenn, Steglitz.

Guajasul, Thymusyl für Arzneimittel. P. Zimmermann, Dresden-Löbtau.

Hustan für Heilmittel. Chemische Werke Mügeln b. Dresden.

In-ex für photographische Papiere, Chemikalien usw. Optische Anstalt C. P. Goerz A.-G., Berlin-Friedenau.

Kosmos für Wärmeschutzmittel, Leim usw. Hagen & Co., Hamburg.

Kyrit für Lacke und Firnisse. Gebr. Kirnberger, Budenheim b. Mainz.

Mercedolin für technische Öle und Fette, Motorbenzin usw. Deurer & Kaufmann, Hamburg.

Patentliste des Auslandes.

Apparat zur Herstellung von **Alkali**, Alkalihydraten und **Zinksulfid.** de Stucklé. Engl. 2174/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Darstellung von **Aminobenzoesäurealkaminestern** und deren Derivaten. (M.) Ung. F. 1547. (Einspr. 25./1.)

Verbesserung der **Aluminiumlegierungen** durch Erhitzen auf Rotglut. C. Claessen. Frankr. 358 028. (Ert. 30./11.—6./12.)

Herstellung konzentrierter **Ameisensäure.** Max Hamel, Grünau-Berlin. Amer. 806 660. (Veröffentl. 5./12.)

Wiedergewinnen von **Ammoniak** und Cyanwasserstoffsäure. Walther Feld, Hönningen a. Rh. Amer. 806 467. (Veröffentl. 5./12.)

Anthracenderivate und Farbstoffe aus denselben. Meyenberg, Weizmann & Clayton Aniline Co., Ltd. Engl. 8744/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Farbstoffe der **Anthracenreihe.** Soc. An. des Produits Fred. Bayer & Cie. Frankr. Zus. 5243/343 698. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Apparat zum **Auslaugen.** Alfred W. Constans, Nelson, Canada. Amer. 805 635. (Veröffentl. 28./11.)

Blauer **Azofarbstoff.** Thilo Kröber. Amer. 806 415. Übertr. Ges. f. Chemische Industrie, Basel. (Veröffentl. 5./12.)

Schönen, Kühlen und Entfernen vergärbarer Stoffe aus **Bier** und dgl. West & Webster. Engl. 5360/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Vervielfältigung von **Bildern** oder dgl. mit Hilfe der **Katalyse.** Neue Photographische Gesellschaft A.-G. Engl. 20 372/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Verfahren zum Vermischen von **Branntwein** und dgl. Dunbar. Engl. 1355/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, schwach riechenden, in Alkali löslichen Produktes aus **Buchenholzteer.** Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Ung. N. 634 (Einspr. 25./1.)

Bunsenbrenner für Leucht- und Heizzwecke. Julius Möller, Westminster. Amer. 805 658. (Veröffentl. 28./11.)

Verfahren zur Erzeugung von **Buntätzdrucken** auf gefärbten Textilfasern. (B.) Österr. A. 4035/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Herstellung von **Calcium.** Otto Ruff, Berlin, und Wilhelm Plato, Kolberg. Am. 806 006. (Veröffentl. 28./11.)

Herstellung von **calcinierten Massen.** Herbert H. Church, Amer. 805 712. Übertr. Casein Company of America, New-Jersey. (Veröffentl. 28./11.)

Herstellung von **Chemikalien** im elektrischen Ofen. Edward R. Taylor, Penn. Yan, N.-Y. Amer. 805 501/1902. (Veröffentl. 28./11.)

Collotypplatten. Schaack. Engl. 11 239, 1905. (Veröffentl. 28./12.)

D-4-Cyclogeraniumsäure und Verfahren zur Herstellung derselben. Georg Merling und Aladar Skita. Amer. 805 924. Übertr. (M.) Veröffentl. 28./11.)

Desinfektionsmittel. Frau V. Hy & B. Garelli. Frankr. 350 364. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Herstellung von **Dialkylbarbitursäure** mit Hilfe der Produkte der Kondensation von Guanylharnstoff, Biuret, Allophanäther und ähnlichen Harnstoff- und Guanidinderivaten mit den Äthern der Dialkylcyanessigsäure, Dialkylmalonsäure, Dialkylmalonylsäurehaloiden oder Dialkylmalonnitrilen. E. Merck. Frankr. 357 968. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Herstellung des Diamidoderivates der **Dialkylmalonsäure.** (A.) Frankr. 358 085. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Diamidoformyldiphenylamin. Otto Sohnst Amer. 805 890. Übertr. (M.) (Veröffentl. 28./11.)

Verfahren und Apparat zum Gebrauche von sterilem **Eise.** H. Pape & H. Lavollay. Frankr. 358 104. (Ert. 30./11.—6./12.)

Digitized by Google

Herstellung von **Eisen.** Ralph Baggaley Pittsburg, Pa. Amer. 805 836. (Veröffentl. 28./11.)

Masse zum Härten von **Eisen.** Cornelius A. Burns & Cornelius E. Raab, Pittsburg, Pa. Amer. 806 060. (Veröffentl. 28./11.)

Verfahren zur Erhöhung der Kapazität **elektrischer Sammler.** Akkumulatoren-Fabr. A.-G., Berlin. Ung. A. 898. (Einspr. 25./1.)

Elektrode für Elektrolysatoren für Bleichflüssigkeiten. Richard Kother. Amer. 806 413. Übertr. Charles Edward Waithman Gaddum, Montford, England. (Veröffentl. 5./12.)

Herstellung gesprenkelter **emaillierter Waren.** Walther J. Kohler, Amer. 806 153. Übertr. J. M. Kohler Son's Co., Sheboygan, Wis. (Veröffentl. 5./12.)

Magnetischer Trenner für **Erze.** Henry F. Kampbell, Melrose, Mass. Amer. 805 448. (Veröffentl. 28./11.)

Desgl. Eric Hedburg. Amer. 805 854. Übertr. American Reduction Co., Chicago, Ill. (Veröffentl. 28./11.)

Verfahren zum Behandeln von **Farbe.** Marion E. McMaster, Monroe City, Mo. Amer. 805 984. (Veröffentl. 28./11.)

Photomechanische **Farbenreproduktion.** Zander. Engl. 27 023/1904. (Veröffentl. 28./12.)

Verfahren und Vorrichtung zum Wasserdichtmachen poröser **Fasergewebe.** Lon A. Bond, Logansport. Ung. B. 3208. (Einspr. 25./1.)

Gewinnung von **Fetten** und Ölen aus Abwässerschlamm. Amyor, Aldermen and Citizens of the City of Bradford, Garfield und Grossman. Engl. 29 558/1904. (Veröffentl. 28./12.)

Entfernung des Geruches aus **Fischölen.** De Hemptinne. Engl. 12 525/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Darstellung fester **Formaldehydlösungen.** Dr. Robert Gröppler, Berlin. Ung. G. 1880. (Einspr. 25./1.)

Vorbereitung nicht leitender Gegenstände für die **galvanische Plattierung** durch vorausgehende Verkupferung. Fritz Hundhausen, Wien. Österr. A. 4216/1904. (Einspr. 15./2. 1906.)

Apparat zum Reinigen von **Gasen.** Leon P. Lowe, San Francisco, Cal. Amer. 805 653. (Veröffentl. 28./11.)

Abscheidung von festen oder flüssigen Körpern aus **Gasen,** Dämpfen oder Flüssigkeiten. Franz Peter, Ternitz. Österr. A. 5835/1904 (Einspr. 15./2. 1906.)

Verfahren zur Herstellung von elektrischen **Glühkörpern** und -fäden aus Wolfram oder Molybdän oder Legierungen dieser Metalle. Verein. Elektrizitäts-A.-G., Ujpest bei Budapest. Österr. A. 568/1905 und A. 1640/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Herstellung von **Glühkörpern** für elektrische Glühlampen. Dieselbe. Österr A. 1675/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Vulkanisieren von **Hartgummigegenständen** mit inneren Höhlungen. Heinrich O. Traun, Hamburg. Amer. 805 503. (Veröffentl. 28./11.)

Entfernen des **Harzes** von der Oberfläche von Bambus. H. C. Meyer jun. Engl. 23 744/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Destillation von **Holz.** Edward B. Weed. Amer. 806 606. Übertr. Weed Distilling and Manufacturing Co. New-York. (Veröffentl. 5./12.)

Imprägnieren von **Holz** während des Gebrauchs. August Poulsen, Lemwig. Ung. P. 1917. (Einspr. 25./1.)

Apparat zur Gewinnung der Produkte harziger **Hölzer** durch trockene Destillation. Juhani Frils, Gamla, Rußland. Amer. 805 848. (Veröffentl. 28./11.)

Verdickung von **Holzöl** durch Polymerisation behufs Herstellung von Ersatzmitteln für Hartharze. Dr. Abraham Kronstein, Karlsruhe. Österr. A. 6464/1900. (Einspr. 15./2. 1906.)

Herstellung von **Indophenolsulfosäuren.** K. Oehler. Engl. 7838/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Materialien für **Isolations-** und andere **Zwecke.** Willis R. Whitney und Ralph C. Robinson. Amer. 806 608. Übertr. General Electric Company, New-York. (Veröffentl. 5./12.)

Herstellung von **Isoliermaterial** für Dampfleitungen, Kessel und dgl. Illemann. Engl. 26 465/1904. (Veröffentl. 28./12.)

Herstellung von **Kampfer.** Schering. Engl. 9008/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Karamelpräparat und Anwendung desselben für die Herstellung gegorener Getränke. Lichtenstein. Engl. 28 547a/1904. (Veröffentl. 28./12.)

Herstellung eines kieselsäurehaltigen **Kaseinpräparates.** Alexander Bernstein, Berlin. Österr. A. 5351/1904. (Einspr. 15./2. 1906.)

Lösen und Wiedergewinnen von **Kautschuk.** George A. L. Clift. Amer. 805 903. Übertr. Robinson Brothers Limited. (Veröffentl. 28./11.)

Herstellung wässeriger **Kautschuklösungen** und Regeneration des Kautschuks. P. Alexander. Frankr. 358 018. (Ert. 30./11.—6./12.)

Herstellung von **Kerzenmaterial.** Adolf Berger, Biebrich a. Rh. Österr. A. 367/1904. (Einspr. 15./2. 1906.)

Herstellung keramischer **Kochgeschirre** mit galvanischem Metallmantel. Siegmund Heller und Karl Baumgartl, Teplitz-Schönau. Österr. A. 5631/1904. (Einspr. 15./2. 1906.)

Neue Anwendung von **Kohlenstofftetrachlorid.** A. Vizet. Frankr. 357 997. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung der in der **Kunstseidefabrikation** zum Filtrieren des Kollodiums dienenden Watte und Mousseline. Société Anonyme pour la fabrication de la Soie de Chardonnet, Besançon. Ung. C. 1237. (Einspr. 25./1.)

Ofen zum Raffinieren von **Kupfer.** Ralph Baggaley, Pittsburg, Pa. Amer. 805 834. (Veröffentl. 28./11.)

Schmelzen von **Kupfererzen.** Ralph Baggaley, Pittsburg, Pa. Amer. 805 835. (Veröffentl. 28./11.)

Raffinieren von **Kupfernickelmatte.** Noak V. Hybinette, Westfield, N.-J. Amer. 805 555. (Veröffentl. 28./11.)

Kupferraffinationsofen. Ralph Baggaley, Pittsburg. Pa. Amer. 806 662/1901. (Veröffentl. 5./12.)

Behandlung von **Leder.** Philip Magnus, Northcore, und Timothy Josef Davis, in North-Fitzroy. Ung. M. 2423. (Einspr. 25./1.)

Neuerungen an **Lichten.** C. A. Spies. Frankr. 357 963. (Ert. 30./11.—6./12.)

Bestimmung der Gesamtsäure der **Maische,** Weine und anderer saurer Produkte. P. P. A. Andrieu. Frankr. 357 957. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Herstellen geschmackloser gerösteter **Malzabkochungen.** Michael Meyermann, Bamberg. Amer. 805 607. (Veröffentl. 28./11.)

Verfahren zum Umwandeln von **Matte.** R. Baggaley, Pittsburg, Pa., und Charles

Digitized by Google

M. Allen, Lolo, Mont. Amer. 806 045/1906. (Veröffentl. 28./11.)

Apparat zum Bleichen von **Mehl.** Pierre A. Leperche, Victor Angiolini Salvadori und Victor Denis, Paris. Amer. 805 652. (Veröffentl. 28./11.)

Apparat zum Lösen und Abscheiden edler **Metalle** aus Erzen. Charles H. Rieder, St. Louis, Mo. Amer. 805 880. (Veröffentl. 28./11.)

Herstellung von **Metallen** auf aluminothermischem Wege. Th. Goldschmidt. Frankr. 358 071. (Ert. 30./11.—6./12.)

Trennen von **Metallen.** Noak V. Hybinette, Westfield, N. J. Amer. 805 969. (Veröffentl. 28./11.)

Metallseparator für Erzkonzentrationsanlagen. Henry C. Krause, Point Mills, Mich. Amer. 806 414. (Veröffentl. 5./12.)

Milchprodukte und Verfahren und Apparat zur Herstellung derselben. Simpson & Jackson. Engl. 2020/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Monoazofarbstoff und Verfahren zur Herstellung desselben. Thilo Kroaber, Basel. Amer. 805 918. Übertr. Ges. für Chemische Industrie Basel. (Veröffentl. 28./11.)

Konservierung von **Nährmitteln.** E. Badoud. Frankr. 358 103. (Ert. 30./11.—6./12.)

Naphtalinfarbstoff. René Bohn. Amer. 806 053. Übertr. (B.) (Veröffentl. 28./11.)

Herstellung von **Nitroderivaten** aromatischer Basen. (A.) Engl. 9074/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Darstellung von **o-Nitroderivaten** p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide. (A.) Österr. A. 1589/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Drehbarer **Ozonapparat.** Compagnie de l'Ozone, Brevets et Procédés M. P. Otto, Paris. Österr. A. 3595/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Kühlvorrichtung für mit statischer Elektrizität betriebene **Ozonapparate.** Dieselben Österr. A. 3857/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Verbessern von **Papiergarn.** Martin Hölken. Amer. 805 553. Übertr. Fürst Guido von Donnersmarck, Neudeck. (Veröffentl. 28./11.)

Appretieren von **Papierstoffgarn.** Dr. Max Müller, Altdamm bei Stettin. Österr. A. 969/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Pepsinpräparat. Julius Altschul. Am. 806 615. Übertr. (A.) (Veröffentl. 5./12.)

Entwickeln **photographischer Platten,** Films und dgl. (A.) Engl. 9116/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Herstellung eines **Poliermittels** aus billigen Rohharzen. Karl Ludwig, Schönberg. Ung. L. 1639. (Einspr. 25./1.)

Herstellung von **Portlandzement.** Edward H. Hurry, Bethlehem, und Harry J. Seaman, Catasauqua, Pa. Amer. 806 146. (Veröffentl. 5./12.)

Herstellung von **Protokatechualdehyd.** Ernst Fritzsche, Hermann Fritzsche und Karl Fritzsche. Engl. 18 992/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Rauchloses **Pulver.** Ralph D. Peck, Danville Wis. Amer. 806 564. (Veröffentl. 5./12.)

Rauchloses **Pulver.** George W. Genthieu und Robert S. Waddell, Peoria, Ill. Amer. 806 131. (Veröffentl. 5./12.)

Herstellung von **Reis-** und **Maisstärke.** Jules Jean & Cie. Frankr. 350 370. (Ert. 30./11. bis 6./12.)

Anwärmung der **Schnitzel** im Diffuseur. Franz Joseph Herbort, Leipzig-Schleußig. Ung. H. 2445. (Einspr. 25./1.)

Gewinnen von **Schwefel.** Ralph Bagaley, Pittsburg, Pa. Amer. 805 701. (Veröffentl. 28./11.)

Braune **Schwefelfarbstoffe.** (A.) Frankr. 357 986. (Ert. 30./11.—6./12.)

Gelbe bis orangegelbe **Schwefelfarbstoffe.** (A.) Frankr. 358 017. (Ert. 30./11.—6./12.)

Bleichen künstlicher **Seide.** Charles A. Ernst. Amer. 805 456. Übertr. Silas W. Pettit, Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 28./11.)

Neuerungen bei der Behandlung der mit Zinnsalzen beschwerten **Seide.** Soc. An. Coop. per la Stagionatura e l'Assagio delle Sete ed Affini. Frankr. 358 033. (Ert. 30./11.—6./12.)

Herstellung von kompaktem **Siliciumcarbid** im elektrischen Ofen. A. J. V. Bouvier. Frankr. 350 369. (Ert. 30./11.—6./12.)

Neuerungen an **Sprengstoffen.** C. Girard. Frankr. 350 371. (Ert. 30./11.—6./12.)

Herstellung von **Stahl.** Horace W. Lash. Amer. 805 563. Übertr. Garrett-Cromwell Engineering Co., Cleveland, Ohio. (Veröffentl. 28./11.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Halbstoff aus **Torf.** Anton Kirner. Österr. A. 1872/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Herstellung von **Torfbriketts.** Strenge, Strenge, Strenge & Strenge. Engl. 1947/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Reinigung und Sterilisierung von **Trinkwässern.** H. Lavollay. Frankr. 358 105. (Ert. 30./11.—6./12.)

Trocknungsverfahren. John McLachlan. Amer. 806 747. Übertr. International Dessiccating Company, Chicago, Ill. (Veröffentl. 5./12.)

Erzeugung von **Überzügen** auf elektrolytischem Wege. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park. Österr. A. 6398/1904. (Einspr. 15./2. 1906.)

Vakuumkochapparat mit konzentrischen, ringförmigen Heizkammern. Haacke & Co., Maschinenfabrik G. m. b. H., Magdeburg. Österr. A. 5456/1904. (Einspr. 15./2. 1906.)

Herstellung von wasserlöslicher **Vaseline.** Friedrich Boleg. Amer. 805 443. Übertr. Ges. z. Verwertung der Bolegschen Wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin. (Veröffentl. 28./11.)

Verpackung für **Verbandstoffe.** Dr. Max Cohn, Berlin. Ung. C. 1243. (Einspr. 25./1.)

Wasserdichtmachen von weichen Filzhüten. Maurel. Engl. 16 726/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Herstellung von **Wasserstoff.** Herbert Samuel Elworthy, Saint-Albane. Ung. E. 995. (Einspr. 25./1.)

Herstellung von Fäden oder Films aus **Zellulose.** Max Fremery, Oberbruck, Emile Bronnert, Mülhausen-Niedermorschweiler, und Johann Urban, St. Pölten. Amer. 806 533. (Veröffentl. 5./12.)

Zellulosederivate und Verfahren zur Herstellung derselben. G. W. Miles. Frankr. 358 079. (Ert. 30./11.—6./12.)

Herstellung von hydraulischem **Zement.** Wilhelm Michaelis. Amer. 806 161. Übertr. Friedrich Krupp Grusonwerk, Magdeburg-Buckau. (Veröffentl. 5./12.)

Verfahren zur achsialen Fortbewegung der Flüssigkeitsschicht über die innere Mantelfläche von **Zentrifugalverdampfern.** Eduard Theisen, München. Österr. A. 2300/1905. (Einspr. 15./2. 1906.)

Digitized by Google

Apparat zum Herstellen verglaster **Ziegel.** Ralph Baggaley, Pittsburg, Pa. Amer. 805 702. (Veröffentl. 28./11.)

Zinkofen. Dor-Delattre, Budel, Niederlande. Amer. 806 121. (Veröffentl. 5./12.)

Kühlen von **Zuckerbroten** in Ringformen. Jules Charles Fernand Lafeuille, Paris. Österr. A 6343/1903. (Einspr. 15./2. 1906.)

Verfahren und Apparat zur Kristallisation von **Zuckersäften.** Hans Mathis, Ottleben (Provinz Sachsen). Österr. A. 5938/1903. (Einspr. 15./2. 1906.)

Zündholzmasse. Bokmayer & Swoboda. Engl. 20 350/1905. (Veröffentl. 28./12.)

Masse für **Zündschnüre.** Wilhelm T. Unge, Stockholm. Amer. 806 025. (Veröffentl. 28./11.)

Verein deutscher Chemiker.

Mittelfränkischer Bezirksverein.

5. Wanderversammlung am 27./10. 1905 in Nürnberg.

Anwesend 25 Mitglieder.

In dem wissenschaftlichen Teil der Sitzung hielt Dr. Leidel-Nürnberg einen Vortrag:

Über Metallfärbung".

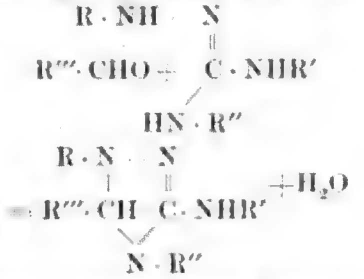
Der Vortragende betonte in der Einleitung, daß die chemische Metallfärbung erst in dem verflossenen Jahrhundert zur Blüte gelangte, wenn sich auch ihre Anfänge bis in das graue Altertum bei allen Kulturvölkern zurückverfolgen ließen, ja manche der letzteren, besonders die Orientalen, hierin schon eine gewisse Fertigkeit besassen. Nach einigen Betrachtungen allgemeiner Natur ging er zu den Metallfärbungen selbst über und teilte dieselben je nach der chemischen Beschaffenheit ein in Auflagerungen metallischer, oxydischer, sulfidischer und salziger Art. Auf Grund dieser Einteilung besprach er nun die verschiedenen Methoden, wie Schwarz-, Braun-, Blau-, Grün- usw. Färben der Metalle, dann das künstliche Patinieren von Bronzegegenständen. Auch das Färben unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes, die Galvanochromie wurde kurz erläutert, sowie die Bildung moirreeartiger Zeichnungen auf Weißblech. Zum Schluß gab der Vortragende noch einige praktische Winke, die zur Ausführung der chemischen Metallfärbung nötig sind. Eine Reihe gefärbter Metallgegenstände lag zur Besichtigung auf.

An den Vortrag knüpfte sich eine längere Debatte, welche schließlich den von Oberinspektor Schlegel-Nürnberg gestellten Antrag zur Folge hatte, der Frage bezüglich Reinigung der Bronzedenkmäler näher zu treten. Es wurde beschlossen, eine Kommission zu bilden, das weitere hierüber aber zunächst dem Ausschusse zu überlassen.

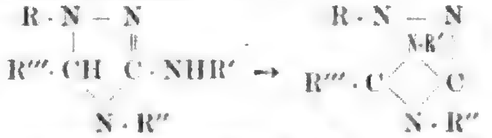
Der geschäftliche Teil der Sitzung wurde größtenteils durch die Beratung über die Vorarbeiten für die im nächsten Jahre in Nürnberg stattfindende Versammlung des Hauptvereins ausgefüllt. Außerdem erfolgte die Aufnahme von 3 neuen Mitgliedern und die Bekanntgabe mehrerer Einläufe.

6. Wanderversammlung am 24./11. 1905 in Erlangen.

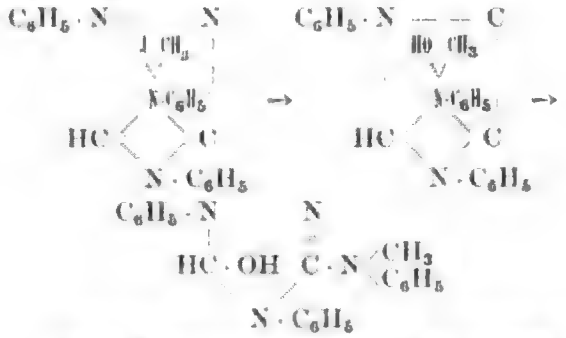
Die wissenschaftliche Sitzung wurde gemeinsam mit der chemischen Gesellschaft in Erlangen im großen Hörsaale des chemischen Universitätsinstitutes abgehalten. Prof. Dr. Busch-Erlangen berichtet zunächst im Anschluß an seine früheren Untersuchungen auf dem Gebiete der heterobicyklischen Verbindungen (J. prakt. Chem. **67**, 201; Berl. Berichte **38**, 856) über eine *neue Synthese von Endiminotriazolen.* Aminoguanidine vereinigen sich mit Aldehyden zu Dihydrotriazolen



und aus diesen entstehen durch Oxydation in glatt verlaufender Reaktion die genannten heterobicyklischen Verbindungen:



Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Halogenalkyl-Additionsprodukte der Endiminotriazole, die sich in ihren Eigenschaften als quatern. Ammoniumsalze erweisen. Die entsprechenden Ammoniumbasen können jedoch nicht isoliert werden, sondern lagern sich mehr oder weniger schnell in Pseudobasen um, indem unter Aufhebung der Brückenbindung Carbinole, Oxytriazole, entstehen z. B.:



Unter dem Einfluß von Säuren werden aus den Carbinolbasen die Endiminotriazolalkylate, oft echte quatern. Ammoniumsalze, zurückgebildet. Ausführlichere Mitteilung wird demnächst in den Berichten d. deutsch. chem. Ges. erfolgen.

Nach einer kurzen Debatte hielt Prof. Dr. Henrich-Erlangen noch folgenden Vortrag:

„*Über Marckwalds Radiotellur*".

Durch die Liebenswürdigkeit eines Bekannten wurde mir leihweise ein Präparat von Radiotellur zur Verfügung gestellt. Ich möchte es Ihnen in seinen Eigenschaften demonstrieren. Sie sehen hier eine Kupferplatte von der Form und Größe

Digitized by Google

eines Talerstückes. Auf der polierten Seite ist etwa $^1/_{100}$ mg Radiotellur in einer Weise aufgetragen, die ich Ihnen später mitteilen werden. Des Vergleiches wegen habe ich noch ein Präparat von 4 mg Radiumbromid mitgebracht, das Sie hier sehen. Um die Erscheinungen gut zu sehen, müssen wir den Hörsaal verdunkeln, und bis sich Ihre Augen an die Dunkelheit gewöhnt haben, will ich Ihnen die Ge-Geschichte des Radiotellurs erzählen.

Als man gefunden hatte, daß Uranpecherz stärker radioaktiv ist als Uran, vermutete man neue, bisher unbekannte selbststrahlende Elemente darin, und das Ehepaar P. und S. Curie machte sich an die Arbeit, diese Bestandteile aufzufinden. Im Jahre 1898 hatte es festgestellt, daß bei dem Barium und dem Wismut aus Pechblende stark radioaktive Substanzen bleiben. Vom diesem Baryum gelang es, nachdem sehr große Mengen von Pechblende verarbeitet waren, ein neues Element, das Radium, abzutrennen, die radioaktive Beimengung des Wismuts konnte nur mäßig stark angereichert werden. Frau Curie vermutete auch hier ein neues Element und nannte es ihrem Vaterlande zu Ehren Polonium.

Vom Radium unterschied sich Polonium (besser gesagt poloniumhaltiges Wismut) bald in charakteristischer Weise. Während die Aktivität frisch dargestellter Radiumpräparate anfänglich stark zunahm, um dann konstant zu werden, beobachtete Giesel, daß Polonium seine Aktivität im Verlauf mehrerer Monate mehr und mehr verlor, um sie schließlich fast ganz einzubüßen. Frau Curies Präparat zeigte, wenn auch langsamer, die gleiche Erscheinung, und daraufhin sprach Giesel die Vermutung aus, daß Polonium nichts anderes als induziert aktives Wismut ist.

Nun untersuchte Marckwald im Jahre 1902 einige Kilo eines Abfallproduktes der Uranpecherzverarbeitung. Sie waren nach dem Aufschließen von Joachimsthaler Pechblende mit konz. Schwefelsäure und Auslaugen mit Wasser übrig geblieben. Dieser Rückstand war verhältnismäßig reich an Wismut, Marckwald schied es als Wismutoxychlorid daraus ab und fand es nicht nur sehr stark aktiv, sondern auch höchst beständig in seiner Aktivität. Nach Verlauf von mehreren Monaten war eine Abnahme der Aktivität nicht zu konstatieren.

Wenn nun, so kalkulierte Marckwald, ein dem Wismut beigemengtes Metall die Aktivität hervorruft, so müssen beide eine elektrische Potentialdifferenz zeigen. Bei der Elektrolyse müßte dann in dem zuerst sich Ausscheidenden der eine Bestandteil stärker angereichert sein als der andere. Ein Versuch ergab, daß das zuerst abgeschiedene Material viel stärker radioaktiv war, als das Ausgangsmaterial.

Indem nun Marckwald ein Wismutstäbchen in die Chloridlösung eintauchte, konnte er die Ionen des radioaktiven Metalls durch Wismutionen ersetzen und so das radioaktive Prinzip abscheiden. Es schlug sich als ein schwarzer Anflug auf dem Stäbchen nieder. Aus den Rückständen einer Tonne Pechblende entstanden 0,005 g des schwarzen Anflugs, der indessen den radioaktiven Bestandteil noch keineswegs in reinem Zustand enthielt. Bald stellte es sich heraus, daß auch das Antimon den radioaktiven Körper abzuscheiden vermag, und daß dieser in seinem chemischen Verhalten dem Tellur näher steht als dem Wismut. Darum nannte Marckwald diesen radioaktiven Bestandteil der Pechblende Radiotellur.

Jenes schwarze Pulver zeigte nun höchst überraschende Wirkungen. Auf einen Dezimeter einem geladenen Elektroskop genähert, schlugen die Blättchen im Augenblick zusammen, ja ein kräftig geriebener Guttaperchastab wurde durch die bloße Annäherung des Präparates sofort völlig entladen. Aber schon ein Blatt Filtrierpapier vermochte diese Wirkung aufzuheben, wenn das Pulver in dasselbe eingewickelt wurde.

Wie schon mitgeteilt, war jenes Pulver noch nicht rein. Außer Spuren von Wismut und Selen enthielt es vorzugsweise Tellur. Nun stellte es sich heraus, daß das Radiotellur besser als durch Wismut mit Hilfe von Zinnchlorür aus den Lösungen niedergeschlagen werde. Aber auch hier waren noch obige Verunreinigungen in beträchtlicher Menge vorhanden und, um sie zu entfernen, fand Marckwald besonders zwei Wege.

1. Der Niederschlag mit Zinnchlorür wurde in Salpetersäure gelöst mit Salzsäure mehrmals eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit salzsaurem Hydrazin versetzt. Der entstehende Niederschlag von neuem in angegebener Weise gelöst und gefällt, bestand nunmehr aus fast inaktivem Tellur. Aus dem Filtrate dieser Fällung konnte der aktive Bestandteil mit Zinnchlorür zum größten Teil abgeschieden werden.

2. Wieder wurde der Zinnchlorürniederschlag durch Salpetersäure und Salzsäure in Lösung gebracht und in die verdünnte salzsaure Lösung schweflige Säure eingeleitet. Hierbei zeigte es sich, daß zuerst vorzugsweise Selen, dann Tellur und zuletzt erst Radiotellur abgeschieden wird. Schon wegen dieser sukzessiven Reduktion ließe sich das Radiotellur bequem in der unteren rechten Reihe der 6. Gruppe des periodischen Systems unterbringen. Aber noch eine andere Eigenschaft deutet auf diese Stelle. Während schweflige Säure ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt, sind diese bei seleniger Säure noch deutlich, aber bereits schwächer vorhanden. Tellurige Säure ist aber eine so schwach saure Verbindung, daß sie kein beständiges Ammoniumsalz mehr bilden kann und nur in überschüssigem Ammoniak löslich ist. Vom Oxyde des Radiotellurs war deshalb zu erwarten, daß ihm saure Eigenschaften völlig fehlen. Das in der Tat der Fall, und vermöge dieser Eigenschaft gelang es, Radiotelluroxyd von seleniger und telluriger Säure zu trennen. Der mit schwefliger Säure ausgeschiedene Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Es ging fast alles bis auf einen geringfügigen Rückstand in Lösung, der eben aus Radiotelluroxyd bestand. Aus 15 Tonnen Pechblende waren 3 mg Radiotelluroxyd gewonnen worden. Bei dieser Menge ist Garantie für völlige Reinheit natürlich noch nicht gegeben und an eine Atomgewichtsbestimmung war noch nicht zu denken.

Sind wir nun berechtigt, im Radiotellur ein neues Element zu vermuten? Wir sehen, daß das nach der Stellung im periodischen System bereits

Digitized by Google

einige Wahrscheinlichkeit hat. Zu ziemlicher Sicherheit wird aber diese Vermutung dadurch, daß die Abklingung, wie es für einheitliche radioaktive Körper zu erwarten ist, der Formel für monomolekulare Reaktionen folgt. In der Formel:

$$\frac{J_t}{J_0} = e^{-\lambda t}$$

ist $\lambda = 0{,}004\,959$, wenn t in Tagen gerechnet wird. Danach sinkt die Intensität der Aktivität in 139,8 Tagen auf die Hälfte.

Wie Radium unterliegt auch Radiotellur einer allmählichen Zersetzung, und aus obigen Werten folgt, daß die Lebensdauer eines Radiotelluratoms 201,7 Tage beträgt, eine neue Bestätigung der sogenannten Desaggregationstheorie von Rutherford und Soddy, nach der ein Element desto schneller seine Wirksamkeit schwächen muß, je stärker diese ist.

Diese Kupferplatte mit dem $^1/_{100}$ mg Radiotellur wurde nun folgendermaßen präpariert. Der Zinnchlorürniederschlag wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure mehrmals eingedampft und in die Lösung des Chlorids die eine Seite der Kupferplatte eingetaucht. Dann schied sich hierauf das radioaktive Metall aus und wurde durch Polieren jener Seite darauf befestigt.

Das Radium sendet bekanntlich sowohl α, als auch β- und γ-Strahlen aus. Die letzteren beiden dringen durch Metall und andere undurchsichtige Medien durch, und Sie sehen, wie man mit diesen 4 mg Radiumbromid leicht eine 1 cm dicke Eisenplatte durchleuchten kann. Radiotellur sendet fast nur α-Strahlen aus, und diese lassen sich besonders schön durch Sidotsche Blende (hexagonales Schwefelzink) nachweisen. Sie sehen, wie ein breiter Lichtschein auf der Blende sichtbar wird, wenn ich die aktive Seite der Kupferplatte auf 2—3 cm nähere. Drehe ich die Kupferplatte um, so sehen Sie den Lichtschein verschwinden. Hier ist auf einen Karton von $^1/_2$ mm Dicke Sidotsche Blende einseitig aufgetragen. Halte ich diesen Schirm horizontal, so, daß die Blende sich oben befindet, und nähere von unten das Radiumpräparat, so sehen Sie den Schirm aufleuchten, nähere ich in gleicher Weise das Radiotellurpräparat, so ist keine Lichtwirkung zu erkennen. Es werden eben die α-Strahlen durch den dünnen Karton bereits absorbiert. Erst bei direkter Gegenüberstellung von Blende und Radiotellurplatte stellt sich die Lichterscheinung wieder ein. Analog kann man am Elektroskop zeigen, wie Radiotellur nur in ziemlicher Nähe die Wirkungen erzeugt, die Radiumbromid auf große Entfernung gibt. —

An der sich im Hotel Schwan anschließenden Geschäftssitzung beteiligten sich 19 Mitglieder. Es erfolgte die Aufnahme von 15 ordentlichen und 3 außerordentlichen Mitgliedern. Den Gegenstand der weiteren Verhandlungen bildete wieder die im nächsten Jahre stattfindende Versammlung des Hauptvereines. Die Vorarbeiten hierzu sind nun so weit fortgeschritten, daß die einzelnen Ausschüsse ihre Tätigkeit beginnen können.

Bezirksverein Belgien.

Monatsversammlung im November.

Die Versammlung ist stark besucht. Herr Stachow gab ein Referat über *Wißventile* und beschrieb an Hand von Zeichnungen, die er in großem Maßstabe angefertigt hatte, die verschiedenen mehr oder weniger bekannten Ventilkonstruktionen, mit ihren Fehlern, die oftmals allein die Schuld an Betriebsstörungen mit Zeit und Geldverlust, oder an Unglücksfällen mit Verlust an Menschenleben tragen.

An der Hand der Statistik über Kesselexplosionen griff der Vortragende eine ganze Anzahl solcher Fälle heraus, die auf Grund der Untersuchungen durch Undichtigkeiten, Festklemmen, Aufhängen von Ventilkegeln verursacht wurden.

Der Hauptfehler der allgemein bekannten Ventilkonstruktionen ist in folgendem zu suchen: Die zwischen Sitz und Kegel hindurchfließende Wasser- oder Dampfmenge übt auf die senkrechte Fallrichtung des Kegels einen ablenkenden Druck aus, preßt den Kegel also schief gegen die Wandung seiner Führungen; hieraus resultieren dann große Reibungen, starke Abnutzung, Einschlagen der Flügel, Aufhängen der Kegel event. Abbrechen der Kegelflügel. Eine Anzahl dem Betriebe entnommene Ventilmodelle veranschaulichten die erwähnten Ergebnisse.

Herr Stachow ging nunmehr zur Beschreibung der nach ihrem Erfinder benannten und von der Firma A. L. G. Dehne in Halle ausgeführten Wißventile über. Letztere weisen eine durch die Konstruktion bedingte, von der üblichen abweichende Gehäuseform auf. In diesen Ventilen werden die Kegel senkrecht gehoben, der Wasser- oder Dampfstrom wird über dem Kegel in zwei gleiche Teilströme zerlegt, wodurch ebensowenig ein seitlicher Durchfluß als ein seitlicher Rückflußdruck auftreten kann. Hierdurch bleibt die Abnutzung zwischen Kegelflügel und Führungsbüchsen eine ganz normale und wird nicht wie bei den andern Ventilen forziert. Versuche haben denn auch ergeben, daß Wißventile drei Jahre an Stellen in Betrieb gehalten werden konnten, wo unter gleichen Bedingungen arbeitende Normalventile bereits nach drei Monaten ausgewechselt werden mußten.

Schließlich hob Herr Stachow noch hervor, daß bei der Durchkonstruktion der Wißventile nicht nur die Beseitigung des einseitigen Durchflußdrucks zu lösen war, sondern daß auch gleichzeitig Bedacht darauf genommen wurde, die Sitzfläche möglichst hoch zu legen, um sie leicht zugänglich zu machen, leicht besichtigen, nachschleifen und reinigen zu können, was bei anderen Ventilkonstruktionen, die das gleiche Ziel verfolgen, nicht der Fall ist.

Im Namen der Versammlung dankte Herr Dr. Zanner dem Referenten. Die Frage betreffend Carborundum wurde nur teilweise beantwortet; die aus der Versammlung über verbogene eiserne Platten wurde zur vollen Zufriedenheit des Fragestellers gelöst. Schluß des offiziellen Teils gegen 11 Uhr. *F. Groll.*

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 2.** 12. Januar 1906.

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

J. H. Vogel: Über Carbid und Acetylen in der Technik und im Laboratorium 49.
Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses. 1906 57.
H. H. Niedenführ: Zur Frage der zweckmäßigsten Plazierung des Ventilators beim Schwefelsäurekammerverfahren 61.
W. C. Heraeus: Schmelzpunktsbestimmungen feuerfester keramischer Produkte 65.
H. Ditz: Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat 66.

Referate:

Farbenchemie 66.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Vorschriften für den Verkehr mit Explosivstoffen 69; — Der künftige Rübenbau in Europa; — Berlin; — Stuttgart; — Tübingen; — Handelsnotizen 70; — Aus anderen Vereinen: Sitzung der deutschen Chemischen Gesellschaft: Emil Fischer: Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine 72; — Personalnotizen; — Neue Bücher 74; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 42.

Verein deutscher Chemiker:

Württembergischer Bezirksverein: Schury: Über den gegenwärtigen Stand der Abwasserfrage in Stuttgart 79; — Dr. Hesse: Über Yohimbin; — Lecanor- und Erythrinsäure; — Dr. Häußermann: Über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs; — Dr. Bujard: Über Knallfix 80.

Über Carbid und Acetylen in der Technik und im Laboratorium.

Vortrag, gehalten zu Magdeburg auf der Hauptversammlung des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker am 3./12. 1905.

Von Prof. Dr. J. H. Vogel-Berlin.

(Eingeg. den 6./12. 1905.)

Kaum 11 Jahre sind verflossen, seitdem Armin Tenner das erste technische Calciumcarbid aus Amerika nach Deutschland einführte und uns zeigte, wie man daraus Acetylengas entwickeln könne. Heute ist das Acetylenlicht schon über die ganze Welt verbreitet, und die Herstellung des Calciumcarbides ist zu einer bedeutsamen Industrie angewachsen. Eine so rasche Entwicklung wie diejenige der Acetylen- und der Carbidindustrie dürfte fast beispielslos dastehen. Einige Zahlen werden das zeigen:

Heute sind in Deutschland etwa 27 000 bis 28 000 Acetylenanlagen im Betriebe, darunter etwa 80 Ortszentralen, d. h. solche Anlagen, welche den ganzen Ort ähnlich wie beim Steinkohlengas mit Acetylengas für Licht-, Heiz- und Kraftzwecke versorgen.

Die im Laufe des Jahres 1905 in Deutschland erzeugte Carbidmenge dürfte etwa 8000 t ausmachen, die Gesamteinfuhr von Carbid aus dem Auslande wird, das läßt sich schon heute übersehen, rund das Doppelte, also 16 000 t betragen, wobei bemerkt sei, daß eine Tonne Carbid im Durchschnitt der letzten Jahre mit ungefähr 220 M bewertet werden kann.

Aus 1 kg Carbid gewinnt man in der Praxis ungefähr 290 l Acetylengas bei einem Gesamtgehalte von 300 l. Die restlichen 10 l gehen bei der Herstellung verloren. Mit 24 000 t Carbid erzeugt man, wie die Verhältnisse heute liegen, ungefähr eine Lichtmenge, wie sie bei Verbrennung von etwa 60 Millionen Liter Petroleum erhalten werden würde. Da das Acetylenlicht in der Mehrzahl der Fälle an Stelle des Petroleums tritt, so wird man angesichts dieser Zahlen den Eindruck gewinnen, daß das Acetylen einmal eine wichtige Rolle spielen kann bei der Bekämpfung des Petroleumringes und seiner willkürlichen Preiserhöhungen. Zwar bedeuten heute 60 Millionen Liter Minderverbrauch noch nicht viel angesichts des Gesamtbedarfs von 1100 Millionen Liter Petroleum jährlich, aber man darf auch nicht vergessen, daß die ersten Acetylenanlagen erst vor ca. 8 Jahren gebaut sind, und daß das Publikum erst in allerletzter Zeit anfängt, dem Acetylen nicht mehr mit dem früheren Mißtrauen zu begegnen. Wir stehen

Digitized by Google

aber gerade jetzt, wenn nicht alle Zeichen trügen, an einem entscheidenden Wendepunkte, der zu einer wesentlich rascheren Ausbreitung des Acetylenlichtes führen dürfte. Vor einigen Monaten — zum 1. Oktober nämlich — sind in allen deutschen Bundesstaaten gleichlautende Verordnungen erlassen worden über die Herstellung und Verwendung des Acetylenlichtes. Diese Verordnungen unterscheiden sich dadurch von den früher gültigen, daß sie aufgestellt sind auf Grund der inzwischen gemachten Erfahrungen. Deshalb konnten gewisse Mängel der alten Verordnungen, die der Ausdehnung des Acetylenlichtes hier und da Schwierigkeiten in den Weg legten, vermieden werden. Mehr noch als diese Tatsache wird aber der weiteren Verbreitung dieses Lichtes der Umstand Vorschub leisten, daß fortan alle Acetylenanlagen von behördlichen Sachverständigen einer Prüfung nach erfolgter Inbetriebsetzung unterworfen werden sollen. Bayern ist mit solchen Prüfungen vorangegangen, in Coburg-Gotha ist man diesem Beispiele bereits gefolgt, in Preußen wird in den nächsten Wochen ebenfalls eine Prüfungsordnung erlassen werden, und in den anderen Bundesstaaten scheint man sich auch mit der Vorbereitung zu gleichartigen Revisionsverordnungen zu beschäftigen. Das wird natürlich das Zutrauen des Publikums zum Acetylenlicht wesentlich heben, und damit wird das weite Gebiet des platten Landes und der kleineren Ortschaften, wo man sich heute noch fast ausschließlich des Petroleumlichtes bedient, dem Acetylen erschlossen werden.

Das Acetylengas wird bekanntlich mit Hilfe des Wassers aus dem Calciumcarbid erzeugt, indem das Wasser in der Weise auf letzteres einwirkt, daß CaO bzw. $Ca(OH)_2$ und Acetylen (C_2H_2) gewonnen werden. Ursprünglich erfolgte die Acetylengewinnung in sehr primitiven Apparaten, und man kannte auch nicht die Bedingungen, unter denen es rationell zu gewinnen ist, ja man kannte nicht einmal die Zusammensetzung des technischen Acetylens genau, auch besaß man keine geeigneten Brenner, um das Gas rußfrei zu verbrennen. Jedoch innerhalb weniger Jahre wurden alle offenen Fragen in einer für die Praxis zunächst ausreichenden Weise gelöst. Man lernte erkennen, daß man das Acetylen in Gegenwart eines erheblichen Wasserüberschusses erzeugen muß, daß diesem Gase stets ganz bestimmte Verunreinigungen anhaften, nämlich Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, zu denen gelegentlich auch noch Siliciumwasserstoff hinzutreten kann, und man schuf Reinigungsmassen, die teils durch Ausfällung, teils durch Oxydation diese Stoffe zu beseitigen gestatten. Gleichzeitig konstruierte man geeignete Brenner, die nicht nur ein rußfreies, sondern auch ein ökonomisches Verbrennen des Acetylens ermöglichten.

Soweit war man bis Ende des vorigen Jahrhunderts gekommen. Seitdem haben fast alle Arbeiten auf diesem Gebiete aufgehört, einerseits weil man glaubte, alle ernstlichen Schwierigkeiten überwunden zu haben, andererseits weil die ungünstigen wirtschaftlichen Verhältnisse dazu zwangen. Denn, meine Herren, fast alle Aufgaben auf diesem Gebiete sind von den Vertretern der Industrie selbst gelöst worden. Die deutschen Hochschulen haben, von ganz vereinzelten rühmlichen Ausnahmen abgesehen, dem für das Wirtschaftsleben so wichtigen Acetylen und seinem Ausgangsmaterial, dem Calciumcarbide, ihre Tore fest verschlossen, und seit Jahren harren zahlreiche offene Fragen der Lösung, ohne daß sich die berufenen Vertreter der Chemie an den deutschen Hochschulen derselben annehmen. So sind wir z. B. noch sehr wenig orientiert über die wahre Natur der Verunreinigungen des Carbides. Wohl nannte ich Ihnen vorhin die Hauptbestandteile der Verunreinigungen des Acetylens und sagte, daß man imstande ist, sie in einer praktisch ausreichenden Weise aus dem Gase zu entfernen. Allein man beherrscht theoretisch diese Verhältnisse durchaus noch nicht so weit, daß man für alle Fälle gewappnet ist. Das haben gerade wieder die letzten Wochen gezeigt. Seit dem Jahre 1901 habe ich z. B. immer wieder beobachten können, daß vereinzelt Carbide in den Handel gelangen mit der Eigenschaft, daß das aus ihnen entwickelte Acetylen, nachdem es gute und frische Reinigungsmasse durchstrichen hatte, beim Verbrennen einen bläulichen Nebel erzeugt, der die Atmungsorgane stark reizt, sowie Kopfschmerz und Übelkeit bis zum Erbrechen erzeugt. Es ist kaum anzunehmen, daß es sich um eine der bekannten Verunreinigungen handelt, da man sie sonst bei Behandlung mit den für diese brauchbaren Reinigungsmassen hätte beseitigen können. Auch in den letzten Tagen sind mir von drei verschiedenen Seiten Mitteilungen über derartige Beobachtungen zugegangen. Leider kann ich Ihnen nicht einmal eine plausible Erklärung dafür geben, um was es sich handelt. Wer im praktischen Leben steht, findet schwer die Zeit zu zeitraubenden sorgsamen Untersuchungen. Aber die Vertreter der Wissenschaft an unseren deutschen Hochschulen sollten sich die Gelegenheit nicht entgehen lassen, diese und eine ganze Reihe ähnlicher Fragen aus demselben Gebiete in

Digitized by Google

ihr Arbeitsprogramm aufzunehmen, zumal mit fast absoluter Sicherheit eine Lösung dieser Fragen bei Aufstellung eines richtigen Arbeitsprogrammes vorausgesagt werden kann. Ist man über eine ganze Reihe von Fragen, die zumeist für die Praxis von untergeordneter Bedeutung sind, dagegen aber vom theoretischen Standpunkte in hervorragender Weise interessieren, noch wenig unterrichtet, so sind doch andererseits in der Technik der Carbidgewinnung erfreuliche Fortschritte zu verzeichnen, so daß man heute mit Fug und Recht sagen kann, diese Industrie beherrscht die Fabrikation vollständig. Sie werden das beurteilen können, wenn ich darauf hinweise, wie in den Jahren 1897—99 ein sehr ungleichmäßiges, z. T. auch sehr schlechtes und dabei außerordentlich teures Carbid auf den Markt gebracht wurde. Teuer nicht nur für den Konsumenten, sondern namentlich auch für die in diesen Jahren entstandenen Carbidwerke, die sehr rasch einsehen mußten, daß die Vorgänge bei der Carbidschmelze sich im Großbetriebe völlig anders abwickelten als im Versuchsofen, und die deshalb teures Lehrgeld zahlen mußten, um überhaupt erst einmal die Fabrikation beherrschen zu lernen. Trotz hoher Carbidpreise, die z. B. im Winter 1898/99 in Deutschland auf 50—60 M und mehr für 100 kg stiegen, soll damals mehr als ein Carbidwerk bei jeder Trommel, die es auf den Markt brachte, noch Geld zugesetzt haben.

Es kamen dann die wirtschaftlich ganz allgemein so sehr ungünstigen Jahre 1900 und 1901, die einen — man kann wohl ohne Übertreibung fast sagen — völligen Zusammenbruch der Carbidindustrie brachten, aus dem wohl kaum ein einziges Carbidwerk unversehrt hervorging.

Aber nach kurzer Zeit schon raffte sich diese Industrie empor, und die Jahre 1902 bis 1904 verdienen in der Geschichte der Carbidfabrikation dauernd als ein Zeichen dafür festgelegt zu werden, was die Technik im rastlosen Eifer Großes zu schaffen vermag.

Carbidpreise, die nach meiner Kenntnis der Verhältnisse noch im Jahre 1900 mit Fug und Recht als direkt ruinös bezeichnet werden mußten, bei denen jedes Carbidwerk Geld zulegen mußte, konnten vier Jahre später schon als hochrentable angesehen werden, so sehr haben es die Carbidindustrie und die ihr nahestehenden Zweige derselben, von denen hier nur die Elektrodenfabrikation genannt sei, verstanden, die Vorgänge bei der Herstellung des Carbides in ihren Einzelheiten zu erforschen und zu beherrschen und die erforderlichen Einrichtungen zu verbilligen. Wenn ich auch zugeben will, daß die heute gegen früher zum Teil erheblich verbilligten Wasserkräfte mit beigetragen haben zur Erniedrigung der Gestehungskosten des Carbids, so hätte doch dieser Umstand allein sicherlich nicht genügt zur Herbeiführung der heutigen Verhältnisse.

Als vor etwa 4 Jahren die großen Carbidsyndikate gebildet wurden, und die Carbidpreise um fast 100% in die Höhe schnellten, ging ein Sturm der Entrüstung durch die Reihen der Acetyleninteressenten. Es wurden zahlreiche Protestversammlungen abgehalten, in welchen man die Herabsetzung der Carbidpreise auf einen gewissen Normalpreis verlangte, ohne daß deshalb die Verhältnisse zunächst andere wurden. Die Preise, welche heute die allerdings nicht mehr geeinigten Carbidwerke freiwillig gewähren, sind nicht unerheblich niedriger als jene Preise, die vor etwa 4 Jahren von den Acetyleninteressenten stürmisch, aber vergeblich als Normalpreise gefordert wurden.

Diese Preise sind, was meines Erachtens noch weit wichtiger ist, derart, daß die Carbidindustrie mit ihnen zufrieden sein kann. Sie verdient endlich einmal. Ihr Verdienst wird kein großer sein, aber er muß so sein, daß von einem Notstande der heutigen Carbidindustrie nicht mehr die Rede sein kann, vielmehr eine Rente sicher gewährleistet ist, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß nicht dieses oder jenes Carbidwerk, das noch heute unter den Verlusten früherer Jahre zu leiden hat, um seine Existenz ringen muß. Es ist anzunehmen, daß in den nächsten Jahren zahlreiche neue Carbidwerke entstehen werden, da der heutige Bedarf kaum gedeckt werden kann, und man mit einer jährlichen Zunahme des Weltkonsums um 20% rechnen kann. Es ist das um so wahrscheinlicher, als man in neuester Zeit anfängt, einen Teil des Carbids bzw. der bislang für die Carbidfabrikation verfügbaren Kräfte für andere Zwecke zu benutzen, nämlich zur Gewinnung von Amiden, insbesondere des Calciumcyanamids, das unter der Bezeichnung „Kalkstickstoff" nach dem von Prof. Frank in Charlottenburg ersonnenen Verfahren hergestellt und als Stickstoffdünger im nächsten Frühjahr zum ersten Male an den Markt kommen wird, nachdem es bereits seit Jahren im Kleinbetriebe hergestellt wurde. Bei den hervorragend günstigen Resultaten, die mit diesem Dünger überall da in der Praxis erzielt wurden, wo man die Versuche richtig und zweckentsprechend anstellte, steht ein großer Konsum an Kalkstickstoff zu erwarten.

(Zuruf des Herrn Generaldirektor Gräßner, Leopoldshall: „Nein!")

Digitized by Google

Mir wird soeben in so energischer Weise ein „Nein“ entgegengerufen, daß ich doch meine Behauptung etwas näher begründen möchte. Ich glaube sehr wohl zu wissen, worauf sich die zum Ausdruck gebrachten Zweifel stützen. Es sind nämlich in letzter Zeit einige ungünstige Berichte über die Wirkung des Kalkstickstoffes veröffentlicht worden.

Ja, meine Herren, das kann doch aber keinen Einfluß ausüben auf die Entscheidung der Frage, ob der Kalkstickstoff ein brauchbares Düngemittel ist oder nicht, da hierfür ganz ausschließlich der Umstand maßgebend ist, ob der Kalkstickstoff

a) unter sonst geeigneten Voraussetzungen als Pflanzengift wirkt oder nicht,
b) eine direkt düngende Wirkung in einer den wirtschaftlichen Anforderungen entsprechenden Weise ausübt.

Zahlreiche Versuche, namentlich solche, welche auf freiem Felde ausgeführt wurden, haben nun aber übereinstimmend gezeigt, daß das Cyan im Calciumcyanamid bei richtiger Anwendung kein Pflanzengift ist. Ferner ist mit einer jeden Zweifel ausschließenden Sicherheit ebenfalls übereinstimmend an zahlreichen Stellen ermittelt worden, daß der Kalkstickstoff bei Anwendung gleicher Mengen Stickstoff ein in seiner Wirkung dem schwefelsauren Ammoniak, dem Chilisalpeter und den anderen hochwertigen Stickstoffdüngern vollständig gleichwertiges Düngemittel ist. Bald hat Kalkstickstoff etwas günstiger, bald etwas weniger günstig gewirkt als die Vergleichsdünger. Das sind Resultate, welche die kühnsten Erwartungen übertroffen haben, denn, meine Herren, es darf nicht übersehen werden, daß die Versuche sämtlich unter ungleichen, für den Kalkstickstoff sehr ungünstigen Bedingungen angestellt sind.

Auf der einen Seite operierte man nämlich mit Vergleichsdüngern, deren zweckmäßige Anwendung und Abmessung in jahrzehnte langer Praxis und in zahlreichen wissenschaftlichen Versuchen genau festgelegt ist, auf der anderen Seite hatte man es mit einem in seiner Wirkungsweise völlig unbekannten Stoffe zu tun. Wenn trotzdem nicht etwa vereinzelt, sondern übereinstimmend an zahlreichen Stellen und in den verschiedensten Ländern mit dem Kalkstickstoff Resultate erzielt wurden, die denjenigen mit den bestbewährten, altbekannten Stickstoffdüngern nicht nachstanden, so muß das als ein geradezu glänzendes Resultat bezeichnet werden, zumal die Mehrzahl dieser Versuche im praktischen Betriebe angestellt sind, und doch schließlich diese den Ausschlag zu geben haben.

Auch seitens der landwirtschaftlichen Versuchsstationen ist anfänglich über äußerst günstige Resultate mit dem Kalkstickstoff berichtet worden. Wenn nun neuerdings einige ungünstige Berichte veröffentlicht sind, so kann das an der ganzen Sachlage doch nicht das geringste ändern. Das bedeutet doch nur, daß festgestellt wurde, was wir von allen anderen guten Düngemitteln längst wissen, daß nämlich, wie diese, auch der Kalkstickstoff unter Umständen nicht nur nicht fördernd auf den Pflanzenwuchs einwirkt, daß er vielmehr noch eine hemmende Wirkung auf denselben auszuüben vermag.

Kennen wir denn diese Erscheinung nicht aber auch am Chilisalpeter?

Jeder Landwirt, der gewohnt ist, in rationeller Weise Kunstdünger zu verwenden, kann Ihnen das bestätigen. Ich erinnere nur an besonders trockene Jahre, in denen der als Kopfdünger gegebene Chilisalpeter vielfach einen geradezu hemmenden Einfluß auf das Pflanzenwachstum ausübt. Ich erinnere an die vielfachen Mißerfolge mit Kunstdünger ganz allgemein, sobald ein einzelner Pflanzennährstoff im bedeutenden Überschuß gegeben wird. Ich erinnere an die nachteilige Wirkung, welche die einseitige nach sonst bewährtem Rezept erfolgende Anwendung irgend eines Nährstoffes auf bestimmte Pflanzen ausüben kann[1]).

Ich erinnere schließlich daran, daß noch vor wenigen Jahrzehnten in den Kontrakten der Zuckerfabriken mit den Landwirten die Anwendung des Chilisalpeters zu Zuckerrüben direkt verboten war. Dies war auf damals vielfach beobachtete nachteilige Wirkungen des Salpeters zurückzuführen. Welcher einsichtige Rübenbauer möchte aber heute der Vorteile einer richtig angewandten Salpeterdüngung zu Zuckerrüben verlustig gehen?

---

[1]) Nachtrag. So wirkt z. B. Kalk oft auf Lupinen, Phosphorsäure gelegentlich auf Kartoffeln ungünstig. Wer hätte nicht vor 25—30 Jahren mit fast absoluter Sicherheit eine direkte Schädigung vorausgesagt, wenn man 12 dz Kainit und mehr auf 1 ha hätte anwenden wollen. Forscher wie Maercker und Schultz-Lupitz mußten uns erst zeigen, daß dies nicht nur ohne Schaden geschehen kann, sondern daß damit sogar quantitativ wie qualitativ früher ungeahnte Mehrerträge zu erzielen sind, wenn nur die Anwendung in richtiger Weise und zur rechten Zeit erfolgt. Wer hätte nicht noch die ersten ungünstigen Berichte über die Wirkung der Thomasschlacke in Erinnerung? Und welche ausgedehnte Anwendung hat nicht dieser hervorragende Phosphorsäuredünger innerhalb 3—4 Jahren gefunden?

d by Google

Die vereinzelten ungünstigen Berichte über die Wirkung des Kalkstickstoffes berechtigen nie und nimmer dazu, diesem Dünger seine hervorragende und nicht mehr anzuzweifelnde Wirkung als Pflanzennährstoff, seine volle Ebenbürtigkeit mit den besten Stickstoffdüngern abzusprechen. Sie zeigen nur, daß auf einen Erfolg bei Anwendung dieses Düngers lediglich dann zu rechnen ist, wenn die Bedingungen innegehalten werden, unter denen er seine volle Wirkung entfalten kann. Sie haben bis jetzt gezeigt, daß der Kalkstickstoff sich ebensowenig als Kopfdünger eignet wie das schwefelsaure Ammoniak oder der Guano, und in dieser Hinsicht den Chilisalpeter nicht ersetzen kann, daß er nicht unmittelbar vor der Aussaat gegeben werden darf, und daß er vor der Aussaat eingeeggt oder untergepflügt werden muß, daß man bislang die richtigen Verhältnisse noch nicht kennt, unter denen er das Wachstum der Pflanzen auf Moorboden fördert u. a. m. Das alles aber sind Fragen, die gerade so, wie das bei anderen Düngemitteln der Fall war, bald gelöst sein werden, da an sich der Anwendung des Kalkstickstoffes in der Praxis nichts mehr im Wege steht. Wir wissen ja heute schon, daß bei rechtzeitiger Anwendung in Mengen von etwa 2—3 dz auf 1 ha und Unterbringung vor der Aussaat eine günstige Wirkung mit derselben Sicherheit vorausgesagt werden kann, wie dies z. B. bei Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak oder Peruguano möglich ist, sobald im übrigen die sonst erforderlichen Vorbedingungen für eine rationelle Pflanzenernährung (Gesetz vom Minimum) innegehalten werden.

Also, meine Herren, ich bleibe bei meiner Auffassung, und bin fest überzeugt davon, daß die Kalkstickstoffabrikation, wenn wir erst einmal 10 Jahre weiter sein werden, der Menge nach weit bedeutender sein wird als die Gewinnung von Calciumcarbid für Beleuchtungszwecke, trotzdem auch diese, wie ich schon betonte, in steter und recht bedeutender Zunahme begriffen ist.

Um zum Acetylengas und seiner Verwendung zurückzukehren, so erscheint es auffallend, daß bei der großen Ausbreitung des Acetylenlichtes bis jetzt eine so verschwindend geringe Anwendung desselben im Laboratorium erfolgte. Es gibt zahlreiche chemische Laboratorien für Fabriken, Versuchsstationen usw., in denen Steinkohlengas nicht zur Verfügung steht, und in denen man sich notdürftig mit minderwertigen Surrogaten behilft, trotzdem man in dem Acetylen ein für den Laboratoriumsbetrieb nach mancher Richtung dem Steinkohlengas erheblich überlegenes Gas zur Verfügung hat, da es einerseits als Heizgas eine weit größere Hitzeentwicklung gestattet und andererseits vielfach als chemisches Reagens wertvolle Dienste zu leisten vermag.

Von den einzelnen Verwendungsarten des Acetylens im Laboratorium sei kurz folgendes hervorgehoben:

Für die Beleuchtung des Laboratoriums eignet sich Acetylenglühlicht vortrefflich, aber es dürfte sich empfehlen, mindestens in einem Zimmer eine offene Acetylenflamme anzubringen. Die weiße Farbe des Acetylenlichtes ist nämlich für verschiedene Arbeiten von Vorteil, besonders bei maßanalytischen und kolorimetrischen Bestimmungen, die im genügend stark mit Acetylen beleuchteten Zimmer sich ebenso leicht ausführen lassen wie beim Tageslicht. Dies ist ein nicht unbedeutender Vorteil, den das Acetylen vor allen anderen Gasarten besitzt. So berichtet Birger Carlson über gute Resultate mit Indikatoren für Alkalimetrie, nämlich Lackmus, Lackmoid, Methylorange, Phenolphtalein, Tropeolin, Cochenille, Eosin und Fluorescein. Ebenso gute Resultate erhielt er beim Titrieren mit Permanganat und mit Jod, Bestimmung von Silber resp. Chlor nach Mohr und Volhardt usw. Auch bei anderen Arbeiten, insbesondere bei solchen, welche die Augen anstrengen, z. B. beim Mikroskopieren, ist die weiße Farbe des Acetylenlichtes angenehm.

Als Koch- und Heizgas war anfänglich mit dem Acetylen wenig anzufangen und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1. Es wurden Brenner von ungeeigneter Konstruktion und Stärke angewendet.
2. Der Gasdruck wurde zu niedrig gehalten.
3. Das Acetylen wurde nicht befreit vom Phosphorwasserstoff und anderen Verunreinigungen und nicht hinreichend getrocknet.

Besonders die Konstruktion der Brenner ist eine schwierige Sache, und heute noch gelangen ungeeignete, komplizierte Brenner in den Handel. Nur solche sind selbstverständlich zu kaufen, deren Güte man genau kennt. Weitgehende Erfahrungen mit dem Acetylen als Kochgas für Laboratoriumszwecke sind in den letzten Jahren in Schweden und Nordamerika gemacht, wo immer mehr Laboratorien damit versehen werden. So hat Birger Carlson in Mansbo, dessen Ausführungen ich vornehmlich folge, über die von ihm mit Erfolg seit Jahren benutzten Brenner berichtet, die er von der Berliner Firma Kaehler & Martini bezogen hat. Er benutzt Bunsenbrenner in drei Größen für

Digitized by Google

ca. 13 und 25 und 45 Liter Acetylen in der Stunde, ferner dreifache Brenner für 120 Liter und fünffache Brenner für 200 Liter Stundenverbrauch, Berthelotbrenner, Gebläse von gewöhnlichem Typus, Verbrennungsofen für Elementaranalyse, Gasofen nach H e m p e l, Acetylenkocher usw., die sämtlich vorzüglich funktionieren. Man kann mit ihrer Hilfe alle im Laboratorium vorkommenden Arbeiten erledigen.

Von den Acetylenblaubrennern wird derjenige mit 25 Litern Stundenkonsum meist verwendet; er dürfte einem Steinkohlengasblaubrenner von gewöhnlicher Größe entsprechen. Er paßt für das gewöhnlich vorkommende Kochen, reicht in den meisten Fällen aus zum Glühen der Niederschläge im Platintiegel usw. Brenner für 45 Liter Stundenverbrauch und die Mehrflammenbrenner werden verwendet zum Kochen größerer Flüssigkeitsmengen, für Schmelzzwecke u. a. m., die Brenner mit 13 Litern Stundenkonsum für Trockenschränke und andere Zwecke, bei denen nur eine mäßige Erwärmung erforderlich ist. Zwar könnte man mit einer einzigen Brennergröße auskommen, da ein guter Blaubrenner für Acetylen leichter auf verschiedene Flammengrößen einstellbar ist, als ein solcher für Steinkohlengas. Aus Sparsamkeitsrücksichten empfiehlt es sich indessen, die drei verschiedenen Brennergrößen nebeneinander im Gebrauch zu haben. Es mag zunächst auffallend erscheinen, daß ein Blaubrenner für Acetylen von nur 25 Litern Stundenverbrauch einen solchen für Steinkohlengas mit 5—6mal so großem Stundenverbrauch ersetzen kann, aber die praktische Erfahrung bestätigt diese Tatsache. Allerdings ist der kalorimetrische Effekt von 1 cbm Acetylen nur ca. 2,8mal so groß wie derjenige von 1 cbm Steinkohlengas (14 000 Kal. gegen 5000 Kal.), aber hierbei ist folgendes zu bemerken:

1. Beim Acetylen sind verhältnismäßig weniger Verbrennungsprodukte zu erwärmen als beim Steinkohlengas;
2. Infolgedessen wird die Temperatur der Acetylenblauflamme bedeutend höher und damit auch das Volumen derselben verhältnismäßig groß.

Es wird also bei Benutzung des Acetylens weniger Wärme unbenutzt weggeführt. Dazu kommt, daß die höhere Temperatur und das größere Volumen desselben Gewichtes Verbrennungsgase die Überführung der Wärme von der Flamme zu dem zu erwärmenden Gegenstand begünstigen. Es ist also klar, daß die Wirkung eines Blaubrenners für Acetylen höher sein muß, als diejenige eines solchen für Steinkohlengas. Die erzeugte Wärme wird eben bei den Acetylenbrennern besser ausgenutzt. Wie gesagt, wurde vornehmlich die Neigung der Brenner, zurückzuschlagen und zu rußen, besonders lästig empfunden. Diese Schwierigkeit ist nunmehr aber vollständig überwunden, und zwar lediglich dadurch, daß die Mündung des Brennerrohres halbkugelig zugestaucht wurde[2]).

Damit wurde ein wesentlicher Fortschritt erzielt, wie daraus hervorgeht, daß Acetylenbunsenbrenner ohne diese Modifikation oft ohne sichtbare Ursache zurückschlagen. Auch Steinkohlengasbrenner zeigen diese unangenehme Eigenschaft, sobald der Druck auf 25—30% des normalen vermindert wird, dagegen kann der Druck bei einem Acetylenbunsenbrenner der angegebenen Konstruktion auf ca. 14% oder auf 20 mm herabgesetzt werden, ohne daß die Flamme zurückschlägt. Eine Acetylenblauflamme kann also weit mehr verkleinert werden als eine Steinkohlengasblauflamme, wenn nur richtig gebaute Brenner verwendet werden.

Das gilt selbstverständlich nur für die frei brennende Acetylenblauflamme, bei welcher der Luftzutritt zur Flamme selbst ungehindert erfolgen kann. Wird aber der Luftzutritt z. B. durch einen Glühstrumpf, wie beim Acetylenglühlicht, erschwert, so muß dem Acetylen im Brennerrohr selbst viel mehr Luft beigemischt werden, wodurch die Acetylen-Luftmischung selbst noch bei vollvollständiger Durchmischung an und für sich explosiv wird. Um ein Zurückschlagen bei solchen Brennern vermeiden zu können, müssen viel kompliziertere Konstruktionen verwendet werden, worauf ich hier aber nicht näher eingehen kann.

Völlig verkehrt ist es, was aber doch vorkommt, die Blaubrenner für Laboratorien nach denselben Grundsätzen wie die Glühlichtbrenner zu bauen. Ein so komplizierter Brenner von oft subtiler Konstruktion dürfte den praktischen Forderungen im Laboratorium, wo er oft ziemlich unzarter Behandlung ausgesetzt ist, nicht entsprechen können.

Obschon ein gut konstruierter Acetylenblaubrenner bei einem Wasserdrucke von nur 80 mm zuverlässig funktioniert, empfiehlt es sich doch, im Laboratorium einen Druck von 150 mm zu verwenden. Die Kochflammen, die normal bei 150 mm Druck brennen, können verhältnismäßig kleiner gestellt werden als ein Brenner, der normal mit nur

[2]) Eine ausführliche Beschreibung dieser Konstruktion hat B i r g e r C a r l s o n veröffentlicht in der Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation, Acetylen- und Klein-Beleuchtung, VIII, 155, 1904. Er gibt dort auch eine Begründung für die bessere Funktion solcher Brenner.

Digitized by Google

80 mm Druck arbeitet. Bei beiden kann man, wie gesagt, den Druck bis auf ca. 20 mm herabmindern. Der Brenner, der normal bei 150 mm arbeitet, hat also ungefähr doppelt so große Regulierfähigkeit wie der andere. Noch wichtiger ist aber, daß die meisten Kocher nicht gut bei 80 mm brennen, und auch das Glühlicht Schwierigkeiten macht, während beide bei höherem Druck gut funktionieren. Für Laboratorien besonders empfiehlt es sich also, die Anlage für 150 mm Druck zu bauen.

Die gründliche Reinigung des Acetylens, die ja überall von größter Wichtigkeit ist, ist im Laboratorium von besonders durchgreifender Bedeutung. Die bei der Verbrennung unreinen Acetylens entstehende Phosphorsäure greift nämlich die Platintiegel stark an. Die Oberfläche des Platins wird erst wie kariert, und schließlich platzt der Tiegel. Bei guter Reinigung des Gases, die ja jetzt keine Schwierigkeiten mehr bietet, werden die Tiegel gar nicht angegriffen. Für Laboratoriumsanlagen dürfte man den Reiniger am besten mindestens doppelt so groß wie gewöhnlich nehmen. Zeigt die Farbe der Bunsenflamme, daß das Acetylen unrein ist — bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff wird die sonst blaue Flamme rötlichviolett —, so schaltet man sicherheitshalber zwischen Hahn und Brenner sofort solange einen Trockenturm mit Acetylenreinigungsmasse ein, bis der Hauptreiniger neu gefüllt werden konnte.

Beim Anzünden sollen die Luftventile und Brennerrohre offen sein, da sonst eine große Rauchwolke aufsteigt, und von letzteren schon einige wenige genügen, um das ganze Laboratorium zu verschmutzen.

Vielfach wird die Ansicht geäußert, es sei nicht möglich, die Acetylenblauflamme bei offenen Ventilen anzuzünden, weil die Flamme dann zurückschlagen würde. Dies geschieht aber nur, wenn man mit dem Streichholz der Brenneröffnung zu nahe kommt. Wenn das Streichholz ca. 8—10 cm über der Mündung gehalten wird, schlägt die Flamme nie zurück, außer wenn das Acetylen in der Leitung so viel Luft enthält, daß die Mischung im Brennerrohr explosiv wird. Ist eine Flamme zurückgeschlagen, was ja unter abnormalen Verhältnissen hier wie beim Steinkohlengas passieren kann, so setzt sich oft so viel Ruß im Brennerrohr ab, daß die Flamme vom mitgeführten Ruß leuchtend wird. Oft genügt zur Beseitigung dieses Übelstandes ein einfaches Stoßen gegen den Tisch, sonst muß man das Brennerrohr abschrauben und reinigen.

Beim Acetylen wie auch bei anderen Gasarten ist die Temperatur der Blauflamme keine konstante. Sie hängt vielmehr von verschiedenen Umständen ab, und zwar in erster Linie von dem angewandten Luftüberschuß und von dem Druck des Gases. Je größer die dem Gase beigemengte Luftmenge ist, desto mehr Abgase müssen erhitzt werden, desto niedriger wird also die Temperatur der Flamme sein. Je höher der Druck wird, desto intensiver wird die Verbrennung, desto kleiner wird also das Flammenvolumen, und damit steigt naturgemäß die Temperatur. Bei den gewöhnlich verwendeten Bunsenbrennern dürfte die Maximaltemperatur der Acetylenblauflamme nach den darüber von Le Chatelier und anderen angestellten Untersuchungen ca. 2000° betragen. Sie ist also nicht unbeträchtlich höher als diejenige der Steinkohlengasblauflamme (ca. 1700°). Die Arbeit im Laboratorium wird durch diese hohe Temperatur nicht unwesentlich erleichtert.

Beim Glühen von Niederschlägen wird z. B. infolgedessen früher und sicherer Gewichtskonstanz erreicht; das Gebläse braucht nur selten dafür verwendet zu werden. Calciumoxalat wird so ohne Anwendung des Gebläses nach Versuchen von Birger Carlson leicht und vollständig in Kalk übergeführt, und Magnesiumpyrophosphat kann, wie O. Carlson jun. durch genaue Versuche gezeigt hat, leicht in der gewöhnlichen Acetylenblauflamme zur Konstanz gebracht werden. Von anderer Seite ist beobachtet, daß Silikate leicht in Soda, Zinnerze in Soda und Schwefel ohne Verwendung des Gebläses durch die einfache Acetylenblauflamme aufgeschlossen werden können.

Daß die hohe Temperatur für die meisten metallurgischen Zwecke förderlich ist, liegt klar auf der Hand. Aber man muß auch verstehen, mit einer so hohen Temperatur umzugehen. Die Flammentemperatur liegt bei Acetylen über dem Schmelzpunkt des Platins, und ist dies besonders beim Glühen von Platingegenständen zu beachten. Allzu große Flammen dürfen für diesen Zweck nicht verwendet werden, unter keinen Umständen größere als solche für 45 Liter Stundenkonsum; gewöhnlich reicht ein Brenner für 25 Liter Stundenkonsum völlig aus. Läßt man es in dieser Hinsicht an der nötigen Sorgfalt nicht fehlen, so werden die Platintiegel sogar weniger angegriffen als bei Benutzung von Steinkohlengas, vorausgesetzt, daß das Acetylen frei von Verunreinigungen ist. So berichtet Birger Carlson, daß Platintiegel, die tagtäglich in Gäddviken zum Glühen von Pyrophosphat verwendet wurden, im Verlaufe von $1^1/_2$ Jahren im Gewicht nicht

Digitized

abgenommen haben, während diese Arbeiten bei Verwendung von Steinkohlengasgebläse für die Platintiegel leicht verhängnisvoll werden.

Messing- und Kupferdrahtnetze können nicht, wie bei Steinkohlengas, zum Kochen verwendet werden, da sie direkt durchschmelzen. Auch Eisennetz wird angegriffen und unter Umständen durchgeschmolzen. Dagegen leisten Eisennetze, die in bekannter Weise mit Asbest oder Kaolin und Wasserglas imprägniert sind, gute Dienste.

Die Böden in Trockenschränken u. dgl. dürfen nicht aus Kupfer ausgeführt werden — nicht etwa wegen der explosiven Acetylen-Kupferverbindungen, die ja gar nicht bei höherer Temperatur entstehen —, sondern weil sie leicht durchschmelzen. Hat man einen kupfernen Trockenschrank, so stellt man ihn am besten auf ein ca. 2 mm dickes Eisenblech, das von der Flamme erhitzt wird.

In bezug auf die Kosten kann Acetylen den Wettbewerb mit Steinkohlengas wohl aufnehmen. Bei nachstehendem, von Birger Carlson auf Grund seiner praktischen Erfahrungen aufgestellten Vergleich werden Zins und Amortisation der Anlage nicht mit in Betracht gezogen. Wenn dies aber geschehen würde, würde die Konkurrenzfähigkeit des Acetylens sich noch höher zeigen, da sich eine kleine Steinkohlengasanlage für ein Laboratorium sehr teuer stellt.

Bei einem Carbidpreise von 25 M für 100 kg kostet 1 cbm Acetylen ca. 90 Pf. Eine Bunsenflamme für 25 Liter Acetylen kostet also ca. $2^1/_4$ Pf pro Stunde. Eine Blauflamme für 150 Liter Steinkohlengas kostet ebenfalls $2^1/_4$ Pf pro Stunde bei einem Preise von 15 Pf pro cbm, ein Preis, für den man nur ausnahmsweise Steinkohlengas aus einer Zentrale in Kleinstädten beziehen und unter keinen Umständen in einer kleineren Anlage, die lediglich für den Bedarf eines Laboratorium oder einer einzelnen Fabrik berechnet ist, selbst darstellen kann.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Acetylen auch zum Antrieb von Motoren im Laboratorium sehr gut verwendet werden kann, da wir über tadellos funktionierende Motoren für Acetylengas verfügen.

Wie ich schon vorhin andeutete, ist das Acetylen außer für die soeben genannten Zwecke auch noch als chemisches Reagens im Laboratorium vielfach mit großem Erfolge zu verwenden, wie wir namentlich aus den schönen Arbeiten von Prof. Erdmann in Charlottenburg und Dr. Makowka, seinem Mitarbeiter, wissen. Das Acetylen ist ein ganz charakteristisches Reagens zur Abscheidung von Palladium. Schon in der Kälte fällt dieses Gas oder seine wässerige Lösung das Palladium aus saurer Lösung quantitativ als einen hellbraunen, flockigen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag aus, der beim Glühen ohne weiteres in metallisches Palladium umgewandelt wird. Ferner kann das Kupfer durch Acetylen von den in technischen Produkten häufig auftretenden Begleitmetallen wie Nickel, Zink, Kadmium in einer für die Wägung geeigneten Form niedergeschlagen werden, was nicht nur eine außerordentliche Vereinfachung bedeutet, sondern auch gestattet, die Anwendung des unangenehmen Schwefelwasserstoffes zu vermeiden. Nach einer Mitteilung von Prof. Erdmann ist in dem seiner Leitung unterstellten anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin schon mehr als die Hälfte aller früher notwendig gewesenen Schwefelwasserstoffällungen durch das neue Reagens überflüssig geworden. Es findet dort stete Anwendung und ist eins der alltäglich gebrauchten Reagenzien.

Schließlich möchte ich noch auf eine ebenfalls von Prof. Erdmann angegebene Verwendungsart gewisser Halogenadditionsprodukte des Acetylens aufmerksam machen. Die bisher zur Scheidung von Mineralien verschiedenen spez. Gewichtes in Anwendung gekommenen Flüssigkeiten haben meist folgende Nachteile:

1. Sie lösen die Mineralien auf oder greifen sie an.
2. Sie haben zu niederen Siedepunkt und gehen daher rasch durch Verdunstung verloren.
3. Sie sind zu schwer zu beschaffen und stellen sich daher zu hoch im Preise.

Diese Nachteile fallen fort oder werden doch auf ein Minimum reduziert bei der Anwendung von Acetylentetrachlorid im Gemenge mit Acetylentetrabromid. Ersteres ist bereits im Handel zu haben. Es soll als Lösungsmittel für Fette gewisse Vorzüge vor Benzin und anderen zu diesem Zwecke benutzten Stoffen aufweisen. Das Acetylentetrabromid, welches sich nach Angaben von Prof. Erdmann außerordentlich leicht und völlig gefahrlos herstellen läßt, ist meines Wissens allerdings noch nicht im Handel zu haben[3]). Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß man dasselbe herstellen wird, sobald Nachfrage danach vorhanden ist. Das

[3]) Wie mir nachträglich von Herrn Prof. Dr. Precht mitgeteilt wird, wird Acetylentetrabromid seit Jahren im Laboratorium des Salzbergwerks Neustaßfurt hergestellt, und ist auch von letzterem die erste Anregung dazu ausgegangen, die genannten Halogenadditionsprodukte des Acetylens zur Trennung von Mineralien zu benutzen.

Digitized by Google

Acetylentetrachlorid hat ein spez. Gewicht von 1,6 und siedet erst bei 147°; das Acetylentetrabromid zeigt das ungemein hohe spez. Gewicht von 3,0 und läßt sich bei gewöhnlichem Druck überhaupt nicht destillieren. Durch Mischung beider Halogenderivate miteinander lassen sich leicht Flüssigkeiten von jedem spez. beliebigen Gewicht zwischen 1,6 und 3,0 erzielen, welche sich nicht wieder durch Verdunstung entmischen, da die Tension beider Komponenten klein ist. Mit großer Leichtigkeit kann man mit Hilfe solcher Mischungen Mineralien, welche nur geringe Unterschiede im spez. Gewichte aufweisen, voneinander trennen. So bildet dieses Verfahren z. B. ein sicheres, einfaches und schnelles Mittel zur Unterscheidung verschiedener Alkalisalze voneinander.

Es hieße Ihre Geduld gar zu sehr auf die Probe stellen, wollte ich nicht endlich zum Schluß kommen. Ich könnte Ihnen noch mancherlei berichten über verschiedene andere Verwendungsarten, welche Carbid und Acetylen sonst noch gefunden haben, allein das dürfte heute doch zu weit führen. Ich will schließen mit einem kurzen Hinweis darauf, wie diese beiden so interessanten Körper schon in den wenigen Jahren, seitdem man ihre Herstellung im Großbetriebe kennt, eine so äußerst vielseitige Verwendung gefunden haben. Ich zweifle nicht, daß die Zukunft uns weitere große Verwendungsgebiete für diese Körper oder die aus ihnen hergestellten Derivate lehren wird, und möchte deshalb zum Schluß nochmals meine Anregung wiederholen zum genaueren Studium dieser Körper. Mein Apell gilt in erster Linie den Hochschullehrern, dann aber auch allen anderen Fachgenossen, denen die nötige Zeit und Gelegenheit für derartige Studien zur Verfügung steht.

Reiche, wissenschaftlich interessante Beobachtungen dürften nicht der alleinige Lohn solcher Arbeiten sein, da aus ihnen unzweifelhaft noch wertvolle Fingerzeige für weitere wichtige technische Verwendungsgebiete hervorgehen dürften.

Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses. 1906.

(Eingeg. d. 13./12. 1905.)

Die Tätigkeit auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen im Laufe des Jahres 1905 war eine ungewöhnlich rege, und ein Teil dieser Arbeiten bezieht sich auf Werte von fundamentaler Bedeutung. Das ganze System der Atomgewichte wird durch sie mehr oder minder einschneidend berührt und für das nächste Jahr dürfte eine allgemeine Revision der Atomgewichtstabelle sich nötig erweisen. In nachstehendem sind die seit unserem letzten Berichte erschienen wichtigeren Arbeiten kurz aufgeführt.

Chlor und Natrium. In einer sehr ausführlichen Untersuchung über die Atomgewichte von Chlor und Natrium haben Richards und Wells[1]) gezeigt, daß die von Stas gefundenen Werte von merklichen Fehlern beeinflußt sind. Zehn Synthesen des Silberchlorids ergaben im Mittel Cl = 35,473, wenn Silber = 107,93. Aus je zehn Bestimmungen des Verhältnisses Ag : NaCl und AgCl : NaCl ergab sich, mit den vorstehenden Werten für Silber und Chlor, Na = 23,008. Die Stasschen Werte sind Cl = 35,455 und Na = 23,048.

Die obigen Resultate sind freilich nur indirekt gewonnen, denn sie sind vom Atomgewicht des Silbers abhängig; es sind daher die Versuche von Dixon und Edgar[2]) von besonderer Bedeutung, da sie die gegenseitige Beziehung der Atomgewichte von Chlor und Wasserstoff ohne Zuhilfenahme von Zwischenwerten ergeben. Es wurde Chlorwasserstoff durch direkte Synthese aus gewogenen Mengen von Chlor und Wasserstoff dargestellt und als Mittel aus neun gut übereinstimmenden Versuchen erhalten Cl = 35,195 (+0,0019), bezogen auf den Wasserstoff als Einheit, oder Cl = 35,463, wenn O = 16. Dieser Wert ist annähernd das Mittel zwischen dem von Stas und der neuen Zahl von Richards und Wells. In Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten der Versuche ist die Übereinstimmung zwischen diesen und den vorerwähnten Untersuchungen so gut, wie sie billigerweise erwartet werden kann.

Gadolinium. Urbain[3]) findet aus zehn Analysen des Sulfats mit $8H_2O$ Gd = 157,23, wenn H = 1,007 und S = 32,06. Dieser Wert, mehr als eine Einheit höher als der in der Tabelle angegebene, ist wahrscheinlich der zuverlässigere[4]).

Jod. Baxter hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen von 1904 über das Atomgewicht des Jods eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht[5]). Zu-

[1]) Veröffentlicht durch die Carnegie Institution of Washington, April 1905, 70 S. Siehe auch J. Am. Chem. Soc. **27**, 459.

[2]) Chem. News **91**, 263. Vorgetragen vor der Royal Society.

[3]) Compt. rend. **140**, 583.

[4]) Vgl. Eberhard, Z. anorg. Chem. **45**, 374; Spektrographische Untersuchungen über die Reinheit der von Urbain u. a. untersuchten seltenen Erden.

[5]) J. Am. Chem. Soc. **27**, 876.

nächst fand er durch Überführung von Silberjodid in Bromid durch Erhitzen im Bromdampf aus acht Versuchen J = 126,985. Zwei Reihen von je fünf Bestimmungen des Verhältnisses AgJ : AgCl ergaben 126,982, bezw. 126,984. Acht direkte Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Silber und Jod, jedes für sich gewogen, ergaben im Mittel 126,987; fünf Bestimmungen des Verhältnisses J : AgJ ergaben 126,983 und vier des Verhältnisses Ag : AgJ ergaben 126,989. Das Mittel aus allen sechs Reihen ist J = 126,985, wenn Ag = 107,93, Cl = 35,473 und Br = 79,955. Der letzte der vorstehenden Werte wurde kontrolliert durch direkte Vergleichung von AgBr mit AgCl und als Mittel aus sechs Versuchen Br = 79,953 gefunden. Der von Baxter vorher für Jod gefundene Wert war 126,975; die Abweichung von dem jetzigen (126,985) rührt zum Teil von der Benutzung der neuen Zahl für Chlor von Richards und Wells in der späteren Untersuchung her. Diese Arbeit über Jod bedeutet daher zugleich eine Bestätigung des neuen Wertes für Chlor.

Kadmium. Das Atomgewicht wurde von Baxter und Hines[6]) durch Analyse des Kadmiumchlorids bestimmt. Drei Messungen des Verhältnisses $CdCl_2$: 2AgCl ergaben im Mittel Cd = 112,476; sechs Messungen von $CdCl_2$: 2Ag im Mittel Cd = 112,462. Das Mittel aus beiden Reihen ist, wenn Ag = 107,93 und Cl = 35,473 gesetzt wird, Cd = 112,469. Da noch weitere Versuche unter Verwendung von Kadmiumbromid in Aussicht gestellt sind, so kann von einer Änderung des in der Tabelle aufgeführten Wertes für Kadmium vorläufig noch Abstand genommen werden.

Kalium. Das Atomgewicht wurde von Archibald[7]) durch Analyse des Chlorids neu bestimmt. Vier Messungen des Verhältnisses AgCl : KCl ergaben K = 39,139 und vier weitere des Verhältnisses Ag : KCl ergaben 39,140, wenn Ag = 107,93 und Cl = 35,455. Setzt man Cl = 35,473, so wird K = 39,122.

Kohlenstoff. Aus den 1904 veröffentlichten Daten über das basische Acetat und das Acetylacetonat des Berylliums hat Parsons[8]) das Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Die durch algebraische Behandlung der beiden Verhältnisse erhaltenen Werte sind Be = 9,112 und C = 12,007; da die letztere Zahl von allen früheren Bestimmungen für Kohlenstoff völlig unabhängig ist, verdient sie als Bestätigung dieser immerhin Beachtung.

Silicium. W. Becker und J. Meyer[9]) bestimmten das Atomgewicht des Siliciums durch Überführung des Chlorids in das Oxyd. In acht Versuchen wurden im ganzen aus 46,82400 g $SiCl_4$ 16,58236 g SiO_2 erhalten, woraus sich, mit Cl = 35,45, Si = 28,207 berechnet. Mit dem Richards-Wells'schen Werte für Cl = 35,473 wird Si = 28,257. Es sind noch weitere Versuche nach anderen Methoden in Aussicht gestellt. Vorausgeschickt ist eine sehr beachtenswerte Abhandlung J. Meyers über die Berechnung von Atomgewichten[10]).

Stickstoff. In einer vorläufigen Mitteilung[11]) gibt R. W. Gray die Resultate seiner Versuche mit Stickoxyd. Zehn Bestimmungen der Dichte dieses Gases, korrigiert mittels der Formel von D. Berthelot, ergaben das Molekulargewicht zu 30,005, woraus N = 14,005. Aus sechs Analysen des Gases, durch Verbrennen von fein verteiltem Nickel in demselben, ergab sich N = 14,006. Die Untersuchung soll noch fortgesetzt werden.

Guye hat in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Paris[12]) eine vollständige Übersicht über die Untersuchungen zur Bestimmung dieses Atomgewichts gegeben, die von ihm und seinen Mitarbeitern in Genf ausgeführt wurden. Er bespricht auch ziemlich ausführlich alle vorangegangenen Bestimmungen dieser Konstante und kommt hauptsächlich auf physikalischer Grundlage zu dem Schluß, daß das Atomgewicht des Stickstoffes nicht weit von 14,01 sein kann, und daß der Stassche Wert 14,04 nicht länger haltbar ist. Indem er noch weiter geht, kehrt er die bekannten gewichtsanalytischen Beziehungen, aus denen das seither angenommene Atomgewicht des Stickstoffs abgeleitet ist, um und berechnet aus ihnen, unter Anwendung des neuen Wertes für N, das Atomgewicht des Silbers. Dieses letztere wird so von 107,93 noch unter 107,89 und sogar auf 107,871 heruntergesetzt. Für diese niederen Werte bringt Guye viel Beweismaterial bei, das nicht leichthin außer acht gelassen werden darf. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Strontium. Aus vier Messungen des Verhältnisses 2 Ag : $SrCl_2$ findet Richards[13]) Sr = 87,661, wenn Ag = 107,93

6) J. Am. Chem. Soc. **27**, 222.

7) Transact. Roy. Soc. Canada, Ser. 2, vol. 10, section III, p. 47.

8) J. Am. Chem. Soc. **27**, 1204; Z. anorg. Chem. **46**, 215.

9) Z. anorg. Chem. **43**, 251; **46**, 45.

10) Z. anorg. Chem. **43**, 242.

11) Proc. Chem. Soc. **21**, 156.

12) Bull. Soc. chim., 5. Aug. 1905 (Eigene Paginierung); vgl. Richards, Proc. Amer. Phil. Soc. **43**, 116 (1904).

13) Proc. Amer. Acad. **40**, 603; Z. anorg. Chem. **47**, 145.

Digitized by Google

und Cl = 35,473. Es bestätigt dies den früher von Richards bei seinen Versuchen mit Strontiumbromid erhaltenen Wert.

Tellur. Gallo[14]) bestimmte das Verhältnis zwischen Silber und Tellur auf elektrolytischem Wege und fand als Mittel aus zwölf Versuchen Te = 127,61, wenn Ag = 107,93. Anläßlich dieser Untersuchung und zur Kontrolle der angewendeten Methode wurden auch vier Versuche über das Verhältnis Cu : Ag ausgeführt, die im Mittel Cu = 63,58 ergaben.

Thorium. R. J. Meyer und Gumperz[15]) versuchten, das gewöhnliche Thorium in Fraktionen von verschiedenem Atomgewicht zu zerlegen, können aber die Beobachtungen von Baskerville nicht bestätigen. Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Fraktionen ergaben Atomgewichte zwischen 232,2 und 232,7, welche Werte im wesentlichen identisch sind mit dem in der Tabelle angegebenen.

Vorstehende Übersicht der Ergebnisse der neuen Bestimmungen zeigt deutlich, daß in Bälde eine größere Reihe von Änderungen in unserem System der Atomgewichte nötig wird. Eine Änderung von Chlor oder Stickstoff zieht so manche andere in der Tabelle nach sich, und sollte der seither geltende Wert für Silber geändert werden müssen, so würden noch weit zahlreichere Änderungen notwendig werden. Die Atomgewichte von Silber, Chlor und Brom greifen in die Berechnung nahezu aller anderen Atomgewichte ein und bilden sozusagen das Fundament, auf dem sich das ganze Gebäude erhebt.

Die notwendigen Änderungen lassen sich jedoch noch nicht endgültig bestimmen. In verschiedenen Laboratorien sind Arbeiten im Gange, welche manche der jetzt angenommenen Werte bestätigen oder auch nochmals abändern können, und bis zum Abschluß dieser Arbeiten erscheint es uns das klügste, mit dem Urteil noch zurückzuhalten und die weitere Entwicklung abzuwarten. Würden wir die Atomgewichtstabelle nur auf der Grundlage des augenblicklich vorliegenden Materials neu aufstellen, so würde dies Stückwerk sein, und schon im nächsten oder übernächsten Jahre könnte wieder eine Revision erforderlich werden, was unvermeidlich Verwirrung zur Folge hätte. Glücklicherweise ist die Angelegenheit nicht dringlich, denn die bis jetzt erforderlichen Korrektionen sind nicht groß, und die seither angenommenen Zahlenwerte sind für alle gewöhnlichen Zwecke hinreichend genau. Wir empfehlen daher, die Tabelle von 1905 auch für 1906 unverändert beizubehalten, wenn auch vom theoretischen Standpunkte aus einige Abänderungen jetzt schon wünschenswert erscheinen; übers Jahr werden wir zu einer kritischen Auswahl unter den Daten eher in der Lage sein, auch liegt ja keine Gefahr im Verzuge. In Übereinstimmung mit den Wünschen der Mehrheit der großen Kommission empfehlen wir ferner, daß die auf die Sauerstoffnorm basierte Tabelle zur offiziellen gemacht wird. Was unseren Ausschuß anbelangt, so unterordnen sich die privaten Ansichten seiner Mitglieder den Wünschen der Mehrheit, und die auf Wasserstoff bezogene Tabelle wird somit ferner nicht mehr in unserem Bericht erscheinen.

Bei dieser Gelegenheit dürften einige Betrachtungen nicht unangebracht sein, die sich aus einer genaueren Durchsicht des Vortrages von Guye ergeben. Rayleigh, Leduc, Guye, Gray und andere haben durch ihre Studien über Stickstoff und seine Oxyde eine Menge von gewichtigem Beweismaterial zugunsten des niedrigeren Wertes für Stickstoff beigebracht. Auf der anderen Seite führen die von Stas erhaltenen Daten zu dem höheren, bisher allgemein angenommenen Werte. Dürfen wir den einen zugunsten des anderen aufgeben und die neue Zahl ohne Vorbehalt annehmen?

Zugunsten des neuen Wertes für Stickstoff müssen wir zugeben, daß die Bestimmungen eine bemerkenswerte Übereinstimmung zeigen, und daß sie auf einer direkten Vergleichung dieses Elementes mit Sauerstoff beruhen. Die Stasschen Werte samt ihren Bestätigungen durch andere Chemiker stimmen zwar auch gut miteinander überein, sind aber nur auf indirektem Wege gewonnen. Sie beruhen alle in erster Linie auf den Atomgewichten des Silbers, Chlors und Broms, und diese wurden mit dem Sauerstoff verknüpft durch Versuche mit Chloraten und Bromaten. Unser ganzes System der Atomgewichte beruht heute, mit wenigen Ausnahmen, auf den Analysen einiger Salze von Halogensauerstoffsäuren. Ihre Genauigkeit wird stillschweigend angenommen, und alle Abweichungen, die sich bei Untersuchungen nach anderen Methoden ergeben, werden gewöhnlich unbekannten Fehlerquellen zugeschrieben. Diese Voraussetzung kann ja gemacht werden, aber sie liegt nicht außer dem Bereich der Kritik.

Man betrachte beispielsweise das wohlbekannte Verhältnis $Ag : AgNO_3 = 100 : 157,149$. Ist Ag = 107,93, wie dies durch die Analysen von Chloraten und Bromaten bestimmt wurde, so wird N = 14,037 oder

---

14) Atti Accad. Lincei (5) **14**, 23 und 104.
15) Berl. Berichte **38**, 817.

Digitized by Google

14,04, wie in unserer Tabelle angegeben. Ist dagegen N = 14,009 nach den Angaben von Guye, so wird Ag = 107,881. Die Abweichung zwischen diesen beiden Werten für Silber rührt offenbar von dem Unterschied in unseren Methoden zur Beziehung dieses Elementes auf den als Norm gewählten Sauerstoff her. Für jedes Verfahren lassen sich gewichtige Gründe beibringen, für jeden Wert kann ein anderer bestätigender Beweis angeführt werden, aber da kein Verfahren völlig einwandsfrei ist, so bleibt die Schlußfolgerung eine unsichere. Wir können nicht einfach eine Beweisreihe verwerfen, noch können wir eine als die unzweifelhaft genauere annehmen. Unter sich übereinstimmende Werte für Silber lassen sich, wie Guye gezeigt hat, nach jeder Art der Diskussion gewinnen; durch sie wird aber das ganze System unserer Atomgewichte beeinflußt.

Bei dieser Sachlage kann die Stellungnahme des Ausschusses nur eine konservativ abwartende sein. Es ist besser, die seitherige Tafel beizubehalten, bis wenigstens einige der Zweifel, unter denen sie jetzt noch leidet, gehoben sind. Von Wichtigkeit ist, daß die Grundlagen der Atomgewichtstabelle sowohl erweitert als auch befestigt werden, und daß neue Wege aufgesucht werden zur Beziehung der grundlegenden Werte auf den Sauerstoff. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits zugesagt vom Laboratorium der Harvard-Universität und werden von Richards und seinen Kollegen ausgeführt, aber damit soll die Tätigkeit anderer nicht ausgeschlossen werden. Es ist vielmehr zu hoffen, daß eine größere Zahl von Untersuchern die Lösung dieses Problems aufnimmt, und daß die Methoden zu seiner Inangriffnahme vermehrt werden. Das sorgfältige Studium von Salzen, wie Sulfate, Carbonate und Nitrate, dürfte vielleicht von Nutzen sein, während es noch ungewiß ist, ob die organischen Silbersalze zu genauen Atomgewichtsbestimmungen dienen können.

F. W. Clarke, H. Moissan,
K. Seubert, T. E. Thorpe.

Internationale Atomgewichte 1906.

		O = 16			O = 16
Aluminium	Al	27,1	Nickel	Ni	58,7
Antimon	Sb	120,2	Niobium	Nb	94
Argon	A	39,9	Osmium	Os	191
Arsen	As	75,0	Palladium	Pd	106,5
Baryum	Ba	137,4	Phosphor	P	31,0
Beryllium	Be	9,1	Platin	Pt	194,8
Blei	Pb	206,9	Praseodym	Pr	140,5
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200,0
Brom	Br	79,96	Radium	Ra	225
Cäsium	Cs	132,9	Rhodium	Rh	103,0
Calcium	Ca	40,1	Rubidium	Rb	85,5
Cerium	Ce	140,25	Ruthenium	Ru	101,7
Chlor	Cl	35,45	Samarium	Sa	150,3
Chrom	Cr	52,1	Sauerstoff	O	16,00
Eisen	Fe	55,9	Scandium	Sc	44,1
Erbium	Er	166	Schwefel	S	32,06
Fluor	F	19	Selen	Se	79,2
Gadolinium	Gd	156	Silber	Ag	107,93
Gallium	Ga	70	Silicium	Si	28,4
Germanium	Ge	72,5	Stickstoff	N	14,04
Gold	Au	197,2	Strontium	Sr	87,6
Helium	He	4	Tantal	Ta	183
Indium	In	115	Tellur	Te	127,6
Iridium	Ir	193,0	Terbium	Tb	160
Jod	J	126,97	Thallium	Tl	204,1
Kadmium	Cd	112,4	Thorium	Th	232,5
Kalium	K	39,15	Thulium	Tu	171
Kobalt	Co	59,0	Titan	Ti	48,1
Kohlenstoff	C	12,00	Uran	U	238,5
Krypton	Kr	81,8	Vanadin	V	51,2
Kupfer	Cu	63,6	Wasserstoff	H	1,008
Lanthan	La	138,9	Wismut	Bi	208,5
Lithium	Li	7,03	Wolfram	W	184,0
Magnesium	Mg	24,36	Xenon	X	128
Mangan	Mn	55,0	Ytterbium	Yb	173,0
Molybdän	Mo	96,0	Yttrium	Y	89,0
Natrium	Na	23,05	Zink	Zn	65,4
Neodym	Nd	143,6	Zinn	Sn	119,0
Neon	Ne	20	Zirkonium	Zr	90,6

Digitized by Google

Zur Frage der zweckmäßigsten Plazierung des Ventilators beim Schwefelsäurekammerverfahren.

Von H. H. NIEDENFÜHR.

(Eingeg. d. 28./11. 1905.)

Auf Seite 1735 des 18. Jahrg. d. Z. (1905) veröffentlicht Dr. Hermann Rabe eine recht interessante Abhandlung über: „Die richtige Bewertung des Ventilators im Schwefelsäurekammerverfahren".

Dieser Aufsatz verdient die vollste Beachtung, da durch ihn gewisse, tatsächlich in Fachkreisen bestehende irrtümliche Anschauungen über die mit dem Ventilatorenbetriebe beim Kammerprozeß geschaffenen Verhältnisse berichtigt werden. Auch ich habe mich in früheren Jahren in dieser Hinsicht von unzutreffenden Vorstellungen beeinflussen lassen und weiß dem Autor dafür Dank, daß er mich gelegentlich einer Aussprache auf meine bezüglichen Irrtümer aufmerksam gemacht hat.

Dagegen treffen, meiner Meinung nach, die Konsequenzen, die Dr. Rabe aus seinen theoretischen Erwägungen zieht, für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation zum Teil nicht zu.

Ich möchte mir darum erlauben, an dieser Stelle auch meinen Erfahrungen in der vorliegenden Frage Ausdruck zu geben, und aus ihnen meine Schlußfolgerungen zu ziehen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch auf zwei weitere, auf Seite 1814 und 1900 d. Zeitschr. (1905) veröffentlichte Aufsätze, die ebenfalls die Wirkung des Ventilators und seine zweckmäßige Plazierung beim Kammerbetriebe behandeln: „Ventilatoren im Schwefelsäurebetriebe" von Dr. Schliebs und: „Das Niedenführsche Intensivverfahren" von M. Neumann, soweit erforderlich, eingehen.

Bevor ich mich dem Thema meiner Arbeit zuwende, möchte ich bezüglich der letzt aufgeführten Abhandlung konstatieren, daß schon der Ton, in dem dieselbe gehalten ist, ihr von vornherein den Eindruck der Sachlichkeit benehmen muß. Ich gehe wohl auch in der Annahme nicht fehl, daß M. Neumann die Veranlassung zu seinem Aufsatze in dem Umstande gefunden hat, daß ich vor einiger Zeit an zuständiger Stelle gegen seine deutsche Patentanmeldung Nr. 6190 Einspruch erhoben habe.

Vor allem muß ich mich mit größter Entschiedenheit gegen die maßlose Selbstüberhebung verwahren, die der zitierte Autor mir anzudichten beliebt. Ich bin selbstverständlich weit davon entfernt, Falding's Verdienste um die rationelle Anwendung des Ventilators beim Bleikammerprozeß herabsetzen zu wollen. Ich schätze den Genannten und nicht weniger Benker als hervorragende Praktiker unseres Faches, aus deren Tätigkeit auch ich vielfache Anregungen erhalten habe, für die ich denselben nur Dank weiß. Das deutsche Reichspatent 140 825 enthält eine Schlußfolgerung aus Ideen und Erfahrungen, die die Praxis der Kammerschwefelsäureindustrie im Laufe von Jahren angeregt resp. gegeben hatte. Der Erfolg der industriellen Anwendung desselben ist ein guter gewesen. Doch hat er mich nie zu derartigen Anmaßungen, wie sie mir Neumann zu unterlegen sich erlaubt, veranlaßt.

Ich unterlasse es, an dieser Stelle auf die Details der Angriffe des Genannten auf das vorbezeichnete Patent einzugehen, weil das wenige Sachliche derselben noch im weiteren Verlauf dieses Aufsatzes berührt werden wird. Was dann noch übrig bleibt, kann ich getrost dem Leser zur Beurteilung überlassen, insbesondere betreffs der Beweismittel, wie sie Neumann für seine Absichten heranzieht, wenn er beispielsweise das Patent 76 691 und das Zannersche Verfahren, die beide die Gewinnung von 66grädiger Schwefelsäure zum Zwecke haben, mit dem Patent 140 825 für identisch erklärt oder den Satz aufstellt, daß der Einfluß der Verunreinigungen der Röstgase aus den diversen in Frage kommenden Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation für den Salpetersäureverbrauch eines Kammersystems als „nicht ins Gewicht fallend" zu bezeichnen sei. Wenn Neumann endlich Beweise der von Lüty in seinem auf Seite 1253 d. Zeitschr. (1905) abgedruckten Vortrage mitgeteilten Resultate der nach dem D. R. P. 140 825 arbeitenden Kammersysteme verlangt, so verzichte ich darauf, diese ihm vorzulegen, nachdem ich solche schon vielen maßgebendsten Persönlichkeiten aus der Schwefelsäureindustrie beizubringen Veranlassung hatte, und darum auch heute, als im dritten Jahre der Einführung der Methode, für fast 30 Systeme Lizenzen vergeben habe. Selbstverständlich stehen diese Belege allen ernstlichen Interessenten zur Verfügung.

Mit diesen Bemerkungen möge der persönlichen Beweggründen entstammende Inhalt der Neumannschen Veröffentlichung seine Erledigung gefunden haben; ich wende mich nunmehr der eigentlichen Aufgabe meines heutigen Aufsatzes zu:

Die eingangs zitierte Rabesche Abhandlung gibt ein klares Bild der mit der Ventilatorenanwendung beim Bleikammerbetrieb resultierenden Verhältnisse der Gasbewegung. Die Geschwindigkeit derselben wird in erster Linie eine gleichmäßigere, als bei Anwendung von Essenzug. Infolgedessen variiert die Reaktionsdauer, der jedes Gasmolekül ausgesetzt ist, weniger, und ist man in der Lage, das für ein gegebenes Apparaturvolumen zulässige Maximum der Geschwindigkeit der Gaspassage durch dasselbe anzuwenden, das heißt, es mit der größten Produktion auszunutzen. Zu letzterem Ziele führt auch wieder der Umstand, daß man mit der Ventilatoranwendung eine konstantere und dabei die für den Reaktionsverlauf beste Zusammensetzung der Röstgase mehr in der Hand hat.

Rabe bezeichnet den Ventilator als Gasbewegungsmaschine, bei der die vor und hinter derselben resultierenden Verhältnisse voneinander abhängig sind, so daß jede Gasgeschwindigkeitsveränderung auf der einen Seite des Apparates auch auf der anderen zum Ausdruck kommt, und folgert hieraus, daß es darum im Prinzip gleichgültig sei, an welche Stelle der Ventilator im Kammersystem plaziert und ebenso, wo die durch die Betriebsverhältnisse gebotenen Drosselungen des Gasstroms vorgenommen würden. Der Vorteil der Anwendung des Apparates läge darin, daß die Leistung der Kammern damit bis zum äußersten gebracht werden könne, daß man für das in der Zeiteinheit durch dieselben zu treibende Gasquantum nicht mehr nur

Digitized by Google

von der Größe der Auftriebskraft abhängig sei. Hierbei ist wohl selbstverständlich nicht nur die für die Bewegung der Gase bis in die Kammern wirkende Auftriebskraft, sondern auch die mit der folgenden Apparatur und endlich mit der etwa vorhandenen Esse gegebene vom Autor mit berücksichtigt.

Nun handelt es sich aber nicht nur darum, in einer gegebenen Zeit die größtmöglichste Menge schwefliger Säure durch die Reaktionsraumeinheit zu führen, sondern sie auch in ihr vollkommen und möglichst rationell in Schwefelsäure umzuwandeln. Die Praxis hat darüber Aufschluß gegeben, daß zu diesem Zwecke folgenden Bedingungen Rechnung getragen werden muß:

1. Die Geschwindigkeit der Gasbewegung durch das Kammersystem muß vom Röstofen an eine möglichst gleichmäßige, also auch beim Austritt aus den Gay-Lussacs, möglichst wenig variierend sein. Dann müssen aber auch die Widerstände vor dem Zugerreger tunlichst beschränkt werden, da diese, wenn die Verhältnisse, unter denen der Prozeß verläuft, Änderungen erleiden, große Varianten in der Gasgeschwindigkeit verursachen. Der schädliche Einfluß großer und variabler Widerstände beim Kammerprozeß ist von vielen Fachleuten bestätigt und auch von mir in verschiedenen früheren Arbeiten hervorgehoben worden. Dr. Schliebs stimmt in seinem Aufsatz ebenfalls dieser Erfahrung bei. Unter dieser Voraussetzung gehört aber der Zugerreger möglichst nahe hinter die Röstöfen, indem er so, soweit möglich, die Wirkung der Ursachen ausschließt, die die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung und Bewegungsgeschwindigkeit der Gase beeinflussen können. Zugleich mit dieser Stellung des Zugerregers ist dann auch die wichtigste Drosselung als hinter den Gay-Lussacs motiviert. Mit derselben werden wieder die möglichen Varianten der Bewegungsgeschwindigkeit der Gase bei ihrem Austritt aus der Apparatur reduziert. Noch besser wird die Wirkung sein, wenn außer dem zwischen Öfen und Reaktionsraum funktionierenden Ventilator noch ein zweiter Ventilator hinter den Gay-Lussacs zur Aufstellung kommt, und erst hinter diesem die erforderliche Gasdrosselung vorgenommen wird.

Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich annehme, daß heute die Mehrzahl aller Schwefelsäureanlagen den Ventilatorenbetrieb aufgenommen hat. Ich hatte durch meinen Beruf die Möglichkeit, in die Resultate einer sehr großen Anzahl von mir sowie von anderen Konstrukteuren mit Ventilatoren arrangierter Kammeranlagen Einsicht zu nehmen, und habe bei allen Systemen, bei denen die Ventilatoren am Ende derselben wirkten, zunächst einmal stets in dem Maße günstigere Resultate gefunden, als bei den betreffenden Fabriken bessere Gasauftriebsverhältnisse von den Öfen zu Glover und erster Kammer vorhanden waren. Bei Anlagen, bei denen von vornherein in dieser Hinsicht Fehler vorlagen, wurde oft auch mit dem Einbau eines Ventilators in die hinterste Systempartie kaum eine merkliche Besserung der quantitativen (ebensowenig der qualitativen) Leistung erreicht. Im Durchschnitt lag dieselbe zwischen 5—7 kg 50iger Säure pro ccm. Eine weitere Produktionssteigerung wurde wohl nur durch Forzierung des Betriebes erhalten. Für das vorliegende Thema besonders interessante Daten konnte ich im Jahre 1903 aus dem Betriebe einer ersten westdeutschen Firma bei meiner persönlichen Mitbetätigung an den bezüglichen Versuchen konstatieren. Bei dem betreffendem Systeme war die hinterste Kammerpartie durch einen Plattenturm ersetzt, hinter den — vor den Gay-Lussacs — ein Ventilator gestellt war. Unter diesen Verhältnissen ließ sich die Produktion der Anlage auf etwa 15—16 000 kg Pyritverarbeitung in 24 Stunden ohne Forzierung halten. Jeder Versuch, über dieses Quantum hinauszugehen, führte zu den Erscheinungen überanstrengten Betriebes. Sobald der Ventilator aber vor den Plattenturm plaziert wurde, also nicht mehr hinter dem, sondern schon im Reaktionsraum stand, traten erst bei gegen 20 000 kg Pyritbeschickung in 24 Stunden die Erscheinungen überanstrengten Betriebes auf. Hierbei möchte ich — im Gegensatz zu den Schliebsschen Beobachtungen — erwähnen, daß der reichlich groß bemessene Ventilator eine stark bleihaltige Säure lieferte, und daß aus diesem Grunde der Gasbeweger auch wieder auf seinen früheren Platz hinter den Plattenturm gestellt wurde. Möglich ist es, daß wir durch das Aussehen der im Ventilator kondensierten Säure zu übermäßigen Befürchtungen geführt wurden, und daß derselbe, auch im Reaktionsraum plaziert, genügend lange Stand gehalten hätte. Die von Dr. Schliebs gegebene Erklärung der Ursachen verschiedener Haltbarkeit der Ventilatoren an derselben Stelle im Reaktionsraum ist ja freilich recht einleuchtend. Die Umdrehungsgeschwindigkeit, mit der man den Apparat arbeiten läßt, muß in der Tat den Grad der Korrosion, den er erleidet, beeinflussen. Allerdings teilt bei weitem die größte Zahl der Fachkollegen ungünstige Erfahrungen über die Haltbarkeit der Ventilatoren im eigentlichen Reaktionsraum mit. Dabei muß aber wieder berücksichtigt werden, daß die verschiedenen Werke auch sehr unterschiedliche Ansprüche an die Betriebsdauer ihrer Apparaturen stellen. Wie der vorgeschilderte Versuch besonders drastisch zeigt, und nach den vielen Erfahrungen, die ich über die Frage überhaupt zu sammeln Gelegenheit hatte, ist also der Vorteil der Ventilatorverwendung am Ende eines Systems ein mehr oder weniger beschränkter und durch die Gasauftriebsbedingungen von den Öfen durch den Glover zur Kammer stark modifiziert. Er gestaltet sich ferner um so geringer, je weiter nach dem hinteren Teile der Apparatur zu der Zugerreger gestellt wird.

Mit diesen Beobachtungen bin ich zu demselben Schlusse wie Falding gekommen, daß der günstigste Platz des Zugerregers mit seinem Einbau zwischen Röstöfen und Reaktionsraum gegeben sei. Bei der ersten in diesem Sinne, und zwar mit vor dem Denitrierglover arrangierten Ventilator von mir ausgearbeiteten Tangentialkammeranlage, die Dr. Schliebs zunächst ohne meine Mitbetätigung in Betrieb gesetzt und dann, nach Tagen bemessene, kurze Zeit geführt hat, habe ich, als ich einige Wochen nach seinem Austritt aus der betreffenden Fabrik persönlich die Führung der Anlage auf einige Tage übernahm, sofort eine viel höhere Leistung, als sie alle anderen bisher erbauten

Digitized by Google

Tangentialkammern gehabt haben, durchsetzen können. Das in Frage stehende System erzeugte damals pro cbm (Kammern- und Plattentürmeraum) etwa 9,5 kg 50iger Säure, ohne jedoch bei weitem noch völlig ausgenutzt zu sein. Infolgedessen wurden zu demselben später, lange nach dem Fortgange des Dr. Schliebs, weitere Öfen zugebaut und die Produktion der Raumeinheit bis auf 12 kg gebracht; derjenige Fachkollege, der nach Dr. Schliebs zwei Jahre lang, bis vor kürzester Zeit, den Betrieb der fraglichen Anlage geleitet hat, ist mit mir der Ansicht, daß dieser hohe Effekt, den keine zweite Tangentialkammeranlage, selbst bei forciertestem Betriebe erreicht hat, dem Ventilator und seiner Stellung beizumessen ist. Den nächsten praktischen Beweis, daß die Vorstellung des Zugerregers vor den Reaktionsraum und die Bedingungen, die mit dem D. R. P. 140 825 gegeben sind, diese so wesentliche erhöhte Raumleistung beim Kammerprozeß ergeben hatten, erhielt ich mit der Inbetriebsetzung einer völlig heterogen konstruierten französischen Anlage bei einem Werke, das mit einer anderen, mit Ventilatoren hinter dem Reaktionsraum arbeitenden Anlage nur 6 kg 50iger Säure pro cbm Kammerraum erzeugen konnte. Bei dieser war das Verfahren des D. R. P. 140 825 für ein aus 4 Kammern bestehendes System erworben worden, und wurde zunächst nur mit zwischen Konzentrier- und Denitrierglover plaziertem Ventilator gearbeitet. Die Kammern waren nicht als Tangentialapparate konstruiert, sondern hatten einen viereckigen Querschnitt von 5,5 m Breite und 10 m Höhe. Die mittlere Produktion dieser Anlage (wobei wohl zu beachten ist, daß dieselbe ohne Plattentürme arrangiert war, die ja die Produktion eines Systems wesentlich erhöhen) betrug bis 10 kg 50iger Säure pro cbm; sie weiter zu steigern, wurde durch den zu engen Querschnitt der Gay-Lussactürme des Systems und die mit den durch ihn resultierenden, die Gleichmäßigkeit der Gasbewegungsgeschwindigkeit ungünstig beeinflussenden Widerstände erschwert. Die Betriebsleitung des Werkes baute dann noch einen zweiten Ventilator zwischen die Gay-Lussacs ein, worauf die Leistungsfähigkeit des Systems auf etwa 11,5 kg Leistung, ohne daß der Betrieb forciert war, gebracht werden konnte. Dieser zweite Fall zeigt ebenfalls den Einfluß der Plazierung des Zugerregers vor dem Reaktionsraum zwischen Konzentrier- und Denitrierturm, aber dann auch die Förderung des Resultats, nachdem durch Anwendung eines zweiten Ventilators am Ende des Systems noch gleichmäßigere Bedingungen für die Geschwindigkeit der Gaspassage durch den Kammerraum geschaffen worden waren. Er ergibt ferner, daß die zuerst behandelte Tangentialanlage mit etwa 2600 cbm Kammerraum und 140 cbm Plattenturmraum mit etwa 12 kg Produktion unter Berücksichtigung der Plattenturmleistung zum mindesten bei Verwendung des Verfahrens des D. R. P. 140 825 nicht besser arbeite, als die aus rektangulären Kammern bestehende, die ohne Plattentürme bei 11,5 kg faktisch produzierte.

Ich habe bis heute schon das 28ste System nach meinem Verfahren auszuführen in Auftrag erhalten, und bei den inzwischen in Betrieb gegangenen Fabriken stets so gut wie gleiche Resultate erhalten, so daß, da dieselben soviel höher sind, als bei allen Anlagen, die mit anders plaziertem Zugerreger oder mit Essenzug allein arbeiten, deren Ursache den mit dem D. R. P. 140 825 gegebenen Bedingungen zugeschrieben werden muß, die auch den Erfordernissen vorzüglich entsprechen, die zum Zwecke möglichsten Ausgleichs schädlicher Einflüsse der mit der Apparatur gegebenen Widerstände auf die Gleichmäßigkeit der Bewegungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung der Gase in Frage kommen.

2. Weitaus die Mehrzahl aller Fachleute bestätigt die Erfahrung, daß für die beste Arbeitsleistung eines Kammersystems ein gewisser Gasüberdruck erforderlich sei.

Dieser Ansicht wird durch Dr. Rabe widersprochen. Ich möchte zunächst dahingestellt sein lassen, ob ein Verhältnis zwischen Druckvermehrung und Reaktionsgeschwindigkeit beim Kammerprozeß existiert. An und für sich will es mir logisch erscheinen, daß ein gesteigerter Gasdruck einen innigeren Kontakt der in Reaktion zu setzenden Gase, und damit einen schnelleren Verlauf des Prozesses veranlaßt. Ich besitze ferner die Bestätigung des Leiters einer Schwefelsäurefabrik in Mexiko, die an einem Platze von 2300 m Seehöhe errichtet ist, daß dort die Raumleistung der Kammern, verglichen mit der an anderen Orten geringeren Höhenlage von ihm geführter Systeme, eine proportional geringere ist, und daß auch bei Einrichtung anderer Fabrikationen, die gasförmige Materien betrafen, durch die Nichtbeachtung der Ortshöhe, entsprechende Minderleistungen erzielt wurden. Endlich habe ich bei nach dem D. R. P. 140 825 ausgeführten Anlagen mehrfach versucht, mit bis über 20 mm Wassersäule gesteigertem Überdruck zu arbeiten, und dabei immer eine Beschleunigung der Reaktion wahrnehmen können, wobei aber, wenn man über eine gewisse Grenze des Überdrucks hinausging, die Absorption im Gay-Lussac eine mangelhafte wurde. Meine Versuche in dieser Richtung waren aus begreiflichen Gründen sehr beschränkt, jedoch dürfte sich mir Gelegenheit bieten, mich mit diesem Gegenstande in Zukunft eingehender zu beschäftigen.

Dagegen habe ich bei den nach meinem Verfahren arbeitenden Anlagen bei einem um 4 bis 8 mm betragenden Überdruck in den Kammern die angeführte hohe Raumleistung derselben bei rationellem Betriebsgange erhalten, während mit der Verminderung der Pressung unter diese Norm die Produktion zurückging und am niedrigsten ausfiel, sobald die Kammergase nur wenige Zehntel Millimeter Überdruck oder gar Unterdruck aufwiesen.

Diese Beobachtung erkläre ich mir damit, daß mit der erwähnten Druckgrenze erst die Einflüsse, die eine gleichmäßige Fortbewegung des Gases durch den gesamten Kammerraum stören können, aufgehoben werden, und so ein mehr oder weniger starkes Stagnieren von Gasresten nicht eintreten kann. Da sich mit dieser Erscheinung aber der zur Verarbeitung der gegebenen SO_2-Menge zur Verfügung stehende Raum vermindert, muß auch die Leistung einer unter derartigen Verhältnissen arbeitenden Anlage eine geringere sein, was ebenfalls noch darum der Fall sein wird, weil die Konzen-

Digitized by Google

tration des zur Verarbeitung kommenden Gasgemisches durch die Diffusion mit zurückbleibenden inaktiven Resten und hiermit die Reaktionsintensität vermindert wird.

Folgende praktische Beobachtungen sprechen für die vorstehende Annahme.

Wenn man zwei aufeinanderfolgende Bleikammern mit mehreren Gasleitungen verbindet, so werden diese unter sich bei Systemen, die nur mit an ihrem Ende wirkendem Zugerreger und mehr oder weniger beschränktem Auftrieb der Gase von den Öfen arbeiten, oft sehr verschiedene Temperaturen aufweisen und bald das eine, bald das andere sich mehr oder weniger warm zeigen, ja, oft wird der Temperaturunterschied zwischen den einzelnen Verbindungsrohren mehrere Zehner Grade Celsius ausmachen. Ich habe auch bei nach dem Verfahren D. R. P. 140 825 arbeitenden Systemen die Vereinigung zweier Kammern mehrfach mit 2, 3, ja auch 4 Rohren bewerkstelligt und in diesen, bei größerem Gasüberdruck immer einen viel geringeren, meist so gut wie keinen Wärmeunterschied feststellen können.

Interessante Schlüsse gibt ferner folgende, schon im Anfang der 80iger Jahre bei einer mit dolomithaltiger Zinkblende arbeitenden oberschlesischen Fabrik gemachten Erfahrung. Dieselbe hatte neben mit Stückblende bedienten Systemen, die bessere Gasauftriebsverhältnisse zeigten, solche für feines Erz, die mit den alten H a s e n k l e v e r-schen Öfen bedient wurden und schlechte Zugbedingungen aufwiesen. Bei diesen wurde ständig ein Zurückgehen ihrer Leistung festgestellt, dem erst wieder zeitweise abgeholfen werden konnte, wenn die Rostöfen einige Zeit auf die Esse gestellt und die Kammern gelüftet wurden. Bei den betreffenden Feinblendesystemen wurde nun in den seitlich der Verbindungslinie zwischen Gas-Ein- und Austritt der Kammern liegenden Raumpartien ein größerer Kohlensäuregehalt nachgewiesen, als in dem mit der gedachten Linie gegebenen Gaswege. Nach der Entlüftung der Kammern durch zeitweiliges Ableiten der Röstgase in den Schornstein verschwand dieser Unterschied stets wieder. Bei den mit Stückblende arbeitenden Systemen, die bessere Auftriebsbedingungen hatten, machte sich der geschilderte Übelstand nicht merkbar.

Auch diese Beobachtung deutet darauf hin, daß man bei zu geringem Überdrucke in den Kammern mit dem Stagnieren der restierenden inaktiven Gase zu rechnen hat.

Vergegenwärtigt man sich, wie gering die die Gase vorwärts treibende Kraft unter Umständen in den Kammern sein darf, so muß man zugestehen, daß die möglichen Gegenkräfte leicht an den Stellen, an denen sie auftreten, das Fortschreiten des Gases hemmen und zu Stagnierungen führen können, während letztere nach den gemachten praktischen Erfahrungen bei der Anwendung eines entsprechenden Gasüberdruckes vermieden werden.

3. Die Höhe der Raumleistung ist weiter von dem Grade abhängig, in dem es gelingt, das Temperaturoptimum für den Verlauf des Prozesses innezuhalten. Zu diesem Zwecke bedient man beim Intensivbetriebe die Bleikammern mit zerstäubtem Wasser statt Wasserdampf. L ü t y erwähnt in seinem Aufsatze, daß die Arrangements sich hierzu bei hohen Kammern günstiger gestalten lassen als bei niedrigen. Wie alle Fachleute, mit denen ich über den Gegenstand bisher einen Meinungsaustausch hatte, schließe ich mich seiner Ansicht an. Im Gegensatz hierzu will Dr. S c h l i e b s von der Wasserzerstäubung bei niedrigeren Kammern noch mehr als bei hohen befriedigt gewesen sein. Es ist sicher, daß man bei letzteren mit größerem Druck, also mit um so feinerer Verteilung des Reagenzes arbeiten kann, was doch bestimmt von Vorteil ist. Ebenso ist es bei sehr hohen Kammern möglich, die Decke derselben mit einer viel größeren Düsenzahl zu besetzen, also das Kammerinnere gleichmäßiger mit Wasserstaub zu erfüllen. Selbst wenn man bei einer guten Düsenkonstruktion nicht die Folgen unvollkommener Zerstäubung bei niedrigen Kammern zu befürchten haben sollte, so empfehlen doch die vorgeschilderten Vorteile für die Wirkung der Wasserzerstäubung bei hohen Kammern die Benutzung solcher.

Ist es schon für die Raumleistung der Bleikammern von Vorteil, die Gase nicht mit zu hoher Temperatur in diese einzuführen, so wird es nicht weniger zweckmäßig sein, auch die Denitrierung der Gay-Lussacsäure mit weniger heißen Gasen vorzunehmen, als es allgemein üblich ist. In diesem Sinne Vorkehrungen zu treffen, empfiehlt auch die bekannte Tatsache, daß der Gloverapparat den Kammern einen verhältnismäßig hohen Teil ihrer Produktionsarbeit abnimmt.

Bei dem Verfahren des D. R. P. 140 825 treten die Gase mit nur ca. 80° in den Denitrierturm, den sie mit annähernd gleicher Temperatur wieder verlassen. Es sind also auch für die Beteiligung dieser Apparatur an dem Gesamtresultat günstige Verhältnisse geschaffen. Dr. S c h l i e b s erhebt gegen die Arbeit mit besonderem Konzentrier- und Denitrierglover den Einwand, daß ihm aus 2 Fällen eine ungenügende Verdampfungsleistung des ersteren Turmes bekannt sei. Der eine derselben betrifft die erste nach dem Verfahren errichtete, mit mechanischen Röstöfen kombinierte Anlage, bei der anfangs überhaupt die Konzentration der denitrierten Säure nicht im Vorturm, sondern hauptsächlich in auf den Flugstaubkammern plazierten Bleipfannen geplant war. Da die Herreshofföfen an und für sich kältere Röstgase liefern wie Handöfen, und da weder dieselben, noch die Flugstaubkammern gegen Wärmeausstrahlung geschützt waren, funktionierte die Bleipfannenanlage ungenügend. Nachdem die letztere später von den Kanälen entfernt und diese und die Röstöfen isoliert worden waren, gelang es, die Gase auf einer genügend hohen Temperatur zu halten, um mit ihnen die Eindampfung der denitrierten Säure im auf die Öfen folgenden Vorturm zu bewerkstelligen. In einem zweiten Falle kam ein Pyrit, der abnorm stark Flugstaub bildete, zur Verwendung und wurde versucht, einer vorschnellen Verstopfung des ersten Glovers mit besonders weiter Aussetzung des Turmes vorzubeugen, wodurch sein Verdampfungseffekt reduziert wurde. Heute kenne ich in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten, habe vielmehr bei einem System in Österreich-Schlesien besondere Maßnahmen treffen müssen, um die allzu hohe Konzen-

Digitized by Google

trierleistung des dortigen ersten Turmes herabzusetzen.

Die Annahme N e u m a n n s , daß der aus dem ersten Turm freiwerdende Wasserdampf im zweiten sämtlich kondensiert werden würde, und daß infolgedessen hier eine so schwache Säure entstände, daß dieselbe im Vorglover nicht auf 60° Bé. zu bringen möglich sein würde, trifft in der Praxis nicht zu. Selbst wenn man im ersten Apparat noch eine größere Menge Kammersäure mit eindampft, gibt der Denitrierturm unter normalen Betriebsverhältnissen, wenn er nur mit Nitrose von 60 bis 61° Bé. gespeist wird, ein Produkt von 58—59°, so daß er vielmehr ebenfalls um seiner Bestimmung zu genügen, noch mit etwas Kammersäure resp. Wasser bedient werden muß. Da die Gase im Austrittsrohr aus diesem Apparat 70—80° aufweisen, wird eben noch eine sehr beträchtliche Menge des Wasserdampfes nach den Bleikammern fortgeführt, übrigens resultiert auch aus dem Ventilator ein grösserer Anteil des Wassergehaltes der Gase in Form von schwacher Säure.

Nicht zu unterschätzen ist auch der günstige Einfluß der Verteilung der Gloverfunktionen auf zwei Apparate für die Haltbarkeit derselben. Indem der erste, heißgehende, nicht mit nitrosen Verbindungen gespeist wird, und diese erst im zweiten nur mit bei 70—80° warmem Gase beschickten Apparat zur Anwendung kommen, wird der Reparaturbedarf der Glovertürme ganz beträchtlich verringert.

An dieser Stelle mögen auch gleich N e u m a n n s Behauptungen über die Bleiabnutzung intensiv arbeitender Schwefelsäuresysteme ihre Widerlegung finden. Nach meinen Erfahrungen bedingt nicht eine stärkere Raumausnutzung größeren Kammerverschleiß, sondern unaufmerksame Bedienung oder überhaupt ungleicher Gang der Systeme. Wechselnde Gaskonzentration, schroffe Varianten, in der Salpetersäurezufuhr, der Dampf resp. die Wassereinführung und Stärke der sich kondensierenden Schwefelsäure schaffen dann, daß der die Kammerwände schützende Überzug von Bleisalzen abgewaschen wird und sich auf Kosten des Metalls erneuern muß. Vielmehr, wie bei einem gut geführten Intensivbetriebe, wird das Kammermaterial bei träger Reaktion und kleiner Raumleistung korrodiert, wenn dann eine zu niedrige Gastemperatur zur Salpetersäurebildung Veranlassung gibt. Berücksichtigt man endlich, daß für eine gegebene Produktion die Ausführung einer Schwefelsäureanlage nach dem Verfahren des D. R. P. 140 825 weniger als die Hälfte des Bleiquantums beansprucht, das noch vor etwa 10 Jahren als erforderlich galt, daß also nur noch die halbe Gewichtsmenge an Blei der Korrosion ausgesetzt wird, so berechtigt sich die Folgerung, daß der in Frage stehende Intensivprozeß eben ganz beträchtlich niedrigere Reparaturkosten bedingt, als die frühere Betriebsweise.

4. Einen weiteren Faktor, der die von der Raumeinheit eines Kammersystems in die Zeiteinheit geleistete Säuremenge beeinflußt, repräsentiert das Verhältnis des Quantums der in Zirkulation gehaltenen Stickstoffsäuren zur Produktion an Schwefelsäure. Man soll zwar die Gay-Lussacs so stark berieseln, daß eine vollkommene Bindung der salpetrigen Säure erreicht wird, muß aber auch wieder darauf Rücksicht nehmen, daß die zu erhaltende Nitrosemenge im Glover noch gut denitriert wird. Mit dieser Notwendigkeit ist auch dem Verfahren des D. R. P. 140 825 die gleiche Grenze gesetzt, wie jedem anderen bekannten Arbeitsgange, so daß man die mit demselben erzielte Mehrproduktion nicht als Folge einer größeren Umtriebsmenge an Stickstoffsäuren bezeichnen kann. Vielmehr habe ich in neuester Zeit, da selbstverständlich bei der Denitrierung mit kälteren Gasen sorgfältiger aufgepaßt werden muß, das Quantum der Berieselungssäuren im Gegensatz zu früher etwas vermindert, so daß ich jetzt gegen 80—100% der Gewichtsziffer, die die Kammern als 50°ige Säure leisten, an Säure von 60° Bé. zur Gay-Lussacbedienung verwende.

Ich habe versucht, in vorstehendem vor allem die Folgerungen, die Dr. R a b e an seine interressanten Betrachtungen über die Wirkung der Ventilatoren beim Kammerprozeß knüpft, soweit sie mir nach meinen Erfahrungen nicht zutreffend erscheinen, durch in der Praxis festgestellte Tatsachen zu widerlegen und zu beweisen, daß der in Frage stehende Apparat seine Stellung vor dem Reaktionsraum haben soll. — Ich habe die Vorteile aufgeführt, die sich dabei mit seiner Plazierung zwischen zwei besonderen Glovertürmen, die die Funktionen der Konzentration und Denitrierung getrennt ausüben lassen, im Betriebe ergeben haben, und die im gleichen Maße bei der Benutzung des Ventilators zwischen Öfen und einem gewöhnlichen Glover, ebenso zwischen Glover und Kammer bisher nicht erreicht worden sind. Ein ähnlicher Effekt für den Gasdruck in den Kammern, wie er mit der Stellung des Zugerregers vor dem Reaktionsraum erreicht wird, ließe sich freilich mit einer entsprechenden hohen Stellung des Glovers zu den Öfen und der Verwendung hoher und hochplazierter Kammern, selbstverständlich auch von rektangulärem Querschnitt erzielen, doch darf nicht übersehen werden, daß hiermit wieder die Bau- und Betriebskosten des Systems eine entsprechende Steigerung erfahren würden, ohne dem Prozeß alle Vorteile zu gewähren, die ihm das in Frage stehende Verfahren sichert.

Ich werde in kürzerer Zeit Gelegenheit nehmen, über weitere Betriebsresultate des D. R. P. 140 825 zu berichten, nachdem in nächster Zeit wieder mehrere Anlagen für verschiedene Rohstoffe und unter teilweise recht heterogenen allgemeinen Verhältnissen in Betrieb gehen werden, bei denen ich auch die Konsequenzen der bisher gemachten praktischen Erfahrungen mit berücksichtigen konnte.

Schmelzpunktsbestimmungen feuerfester keramischer Produkte.

Von W. C. HERAEUS-Hanau a. M.

(Eingeg. d. 14./12. 1905.)

In dieser Zeitschrift, **18**, 49 (1905), habe ich eine Methode über Schmelzpunktsbestimmungen feuerfester keramischer Produkte veröffentlicht,

Digitized

welcher der seiner Zeit von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bestimmte Wert von 1780° für den Platinschmelzpunkt zugrunde liegt. Nachdem nunmehr durch die Arbeit des Herrn Prof. Holborn von der Phys.-techn. Reichsanstalt in den Berliner Akademie-Berichten 1905 auf Seite 316 der genannte Wert zu 1710° festgestellt wurde, so ändern sich die seiner Zeit angegebenen Werte der Schmelzpunkte dem absoluten Betrag nach, während selbstverständlich ihre relativen Unterschiede und die Reihenfolge der Tone vollkommen unberührt bleiben.

Nachstehend findet sich die umgerechnete Tabelle der Schmelzpunkte.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte keramischer Erzeugnisse.

Benennung der Masse	Schmelztemp. in Graden	
Saarkohlenschiefer Nr. 1 der Liste der Kohlenschiefertone	1710	1710
Rakonitzer Schiefer Nr. 5 der Liste der Kohlenschiefertone	1695	1705
Saarauer Blauton	1672	1675
Saarauer Kaolin	1690	1690
Zettlitzer Kaolin	1680	1685
Ton von Kährlich	1624	1632
Mährischer Tonschiefer Blosdorf Wenzelstollen	1700	
Plastischer Ton Iaff. von Briesen i. M.	1677	
Dito schwarz	1664	
Schieferton Blosdorf, Josephistollen	1695	
Schieferton Blosdorfer Wald	1695	
Tone von Grünstadt.		
Nr. 1. Kaolinton von Grünstadt	1667	
Nr. 2. weißer heller Ton von Eisenberg (Pfalz)	1653	
Nr. 3. Chamotte, gebrannter Schieferton	1680	
Nr. 4. desgl. Rakonitzer Tonschiefer	1690	
Nr. 5. desgl. Saarkohlenschiefer	1705	
Nr. 6. Glashafenton, gebrannt, Pfälzer	1670	
Nr. 7. geschlämmter Steingutton	1630	1630
Nr. 8. blauer Tiegelton, Pfälzer	1653	
Chamottewaren.		
Qu 7	1680	
Palatina X	1675	
P Q X	1675	
Palaina	1670	
A	1657	
P Q	1650	
J	1650	
A Q	1630	
Segerkegel.		
Nr. 36	1705	1705
Nr. 35	1685	1690
Nr. 34	1670	
Nr. 33	1650	
Nr. 32	1635	
Nr. 31	1618	
Nr. 30	1605	

Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat.

Von Hugo Ditz.

(Eingeg. den 23./11. 1905.)

In Heft 43 des 18. Jahrganges dieser Zeitschrift (1905), S. 1693, äußert sich A. Kolb über meine unter gleichem Titel publizierte Abhandlung[1]), in welcher ich die Arbeiten von Kolb und Davidson[2]) in Besprechung gezogen hatte.

Da aus meiner Abhandlung, wie ich glaube, mit genügender Klarheit und nicht mißzuverstehender Deutlichkeit zu ersehen ist, welche Gründe mich zur Abfassung derselben und — trotz der „sachlichen" Zitierung meiner und meiner Mitarbeiter Arbeiten von Seiten Kolbs — zur ausdrücklichen Prioritätswahrung am Schlusse der „Nachschrift" veranlaßten, kann ich darauf verzichten, auf die Einzelheiten der Erwiderung Kolbs näher einzugehen und mich damit begnügen, nochmals auf meine erwähnte Abhandlung — besonders auf die „Nachschrift" derselben, die die zweite, von Davidson veröffentlichte Arbeit betrifft — hinzuweisen.

Ich entspreche damit gleichzeitig, wie ich mir ausdrücklich zu bemerken erlaube, dem Wunsche der Redaktion, eine weitere Polemik über diesen Gegenstand möglichst zu vermeiden.

Brünn, im November 1905.

Referate.

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Herstellung von Farblacken. (Nr. 160 172. Kl. 22f. Vom 28./5. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Farblacken, darin bestehend, daß man Azofarbstoffe aus 1, 8-Alkyloxynaphtol-3, 6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. —

Die z. B. durch Fällen mit Baryt auf Tonerde erhaltenen Lacke kommen an Schönheit und Feuer den aus Eosinen erhältlichen Blei- oder Zinntonerdelacken gleich, sind aber lichtechter als diese, und, während sie in Wasser ebenso schwer löslich sind, im Gegensatz zu den Eosinlacken in Alkohol unlöslich und daher lackierfähig. Vor den Lacken aus Naphtolsulfosäurefarbstoffen zeichnen sie sich durch größere Klarheit und größeres Feuer aus. Beispielsweise erhält man aus dem Farbstoff aus diazotiertem 2-Naphtylamin-6, 8-disulfosäure einen

[1]) Diese Z. **18**, 1516 (1905).

[2]) Diese Z. **17**, 1883 (1904); **18**, 1047 (1905).

Digitized by Google

feurigen, blaustichig roten Lack, mittels diaz. o-Chloranilin ein feuriges Gelbrot, mittels diaz. p-Toluidin-o-sulfosäure ein feuriges Rot usw. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen. (Nr. 160 536. Kl. 22*a*. Vom 8./1. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verbesserung in den Verfahren der Patente 145 906, 148 881, 148 882 und 156 440 (s. diese Z. **17**, 472, 473 [1904]; **18**, 192 [1905]), betreffend Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe, darin bestehend, daß man auf die Diazoverbindungen der dort benutzten Naphtylaminsulfosäuren die mineralsäurebindenden Mittel nicht allein, sondern bei Gegenwart von Chlor oder im Gemisch mit Hypochloriten einwirken läßt, oder daß man auf die in den Verfahren der oben genannten Patente entstehenden o-Oxydiazoverbindungen nachträglich Chlor bzw. Hypochlorite einwirken läßt und dann erst die Kombination mit β-Naphtol, Resorcin, 2,7-Dioxynaphtalin und 1,8, 4-Amidonaphtolsulfosäure vornimmt. —

Bei der in den zitierten Patenten beschriebenen Behandlung von Diazoverbindungen der Di- und Polysulfosäuren des β- bzw. α-Naphtylamins, die eine Sulfogruppe in der α_1- bzw. β_1-Stelle enthalten, zwecks Austauschens dieser Gruppe gegen Hydroxyl führt das ausgeschiedene Sulfit zur Bildung einer Diazosulfonsäure. Das sich bei deren Kupplung wieder abspaltende Sulfit wirkt in den meisten Fällen zerstörend auf den bereits gebildeten Farbstoff und vermindert daher die Ausbeute. Die Bildung der Diazosulfonsäuren kann zwar durch Austausch der Sulfogruppe mittels Nitrits vermieden werden, doch ist hierzu eine so hohe Temperatur erforderlich, daß leicht Zersetzung eintritt. Bei dem vorliegenden Verfahren wird dagegen die Bildung von Diazosulfonsäure vollkommen vermieden und eine nahezu theoretische Ausbeute an Farbstoff erhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe. (Nr. 162 635. Kl. 22*a*. Vom 12./7. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der 3, 4-Dichloranilin-5- bzw. -6-sulfosäure mit β-Naphtol kombiniert. —

Die beiden bisher noch nicht bekannten Dichloranilinsulfosäuren werden erhalten, indem man 3, 4-Dichlornitrobenzol sulfoniert und das Produkt reduziert oder Dichloranilin sulfoniert oder 3, 4-Dichlorbenzolsulfosäure nitriert und das Produkt reduziert. Die aus den Diazoverbindungen dieser Säuren mit β-Naphtol entstehenden, sehr schwer löslichen orangeroten Farbstoffe liefern Lacke von guter Wasser- und Kalkechtheit und außerordentlicher Lichtechtheit. Dies war nicht vorauszusehen, da Azofarbstoffe aus Dichloranilinsulfosäuren bisher nicht bekannt waren, und die aus anderen technisch darstellbaren Dichloranilinsulfosäuren darstellbaren Farbstoffe wegen ihrer vollständigen Lichtunbeständigkeit für Lacke unbrauchbar sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs. Nr. 162 636. Kl. 22*a*. Vom 25./10. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines zur Bereitung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man diazotiertes p-Chloranilin mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert. —

Während die Farbstoffe aus anderen Monosubstitutionsprodukten des Anilins, auch aus o- und m-Chloranilin, für die Lackfabrikation keine Bedeutung haben, liefert die vorliegende Kombination Lacke von hervorragender Schönheit der Nuance, großer Deckkraft und vorzüglicher Lichtbeständigkeit, z. B. einen intensiv blauroten Barytlack. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Farblacke. (Nr. 163 055. Kl. 22*a*. Vom 24./8. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines für Farblacke wertvollen Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der durch Chlorieren, Nitrieren und Reduzieren aus der p-Chlorbenzylsulfosäure erhältlichen o-Dichloranilinhomosulfosäure mit β-Naphtol kombiniert. —

Die o-Dichlorhomosulfosäure hat wahrscheinlich die Konstitution $SO_3H, NH_2, Cl, Cl = 1, 2, 4, 5$. Der Farbstoff liefert lichtechte rote Farblacke, die durch Klarheit ausgezeichnet sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung orangefarbener Disazofarbstoffe für Wolle. (Nr. 163 142. Kl. 22*a*. Vom 1./11. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 160 675 vom 10./5. 1904; s. diese Z. **18**, 1797 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 160 675 zur Darstellung von Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure anstatt mit 2 Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon hier in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Molekül β-Naphtol kuppelt. —

Die Farbstoffe besitzen ebenso wie die nach dem Hauptpatent mittels zweier Moleküle des Pyrazolons erhältlichen die Eigenschaft, bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und weiße Baumwolle walkecht zu sein. Beide färben Wolle orange. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, ungefärbten Fuchsinpräparaten. (Nr. 163 104. Kl. 12*q*. Vom 13./8. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, ungefärbten Fuchsinpräparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit einwirken läßt auf die Trichlorhydrate der Fuchsine mit 21 und 22 Atomen Kohlenstoff. —

Es bilden sich unter Aufnahme von 4 Mol. Wasser ungefärbte Verbindungen, die in kaltem Wasser sehr viel leichter als die ursprünglichen Fuchsine löslich sind, und deshalb besonders für

Digitized by Google

die Lack- und Papierfärberei von Bedeutung sind. Von den bekannten dreifach salzsauren Salzen der Rosaniline unterscheiden sie sich dadurch, daß sie sich in Wasser farblos, ohne Zersetzung lösen, während jene gefärbt sind und durch Wasser zum Teil dissoziiert werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Chinizarin. (Nr. 162 792. Kl. 12*q*. Vom 3./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chinizarin, darin bestehend, daß man Erythrooxyanthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure oder deren Verbindungen, zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure, erhitzt. —

Die Bildung des 1, 4-Dioxyanthrachinons (Chinizarins) ist insofern überraschend, als bei der Oxydation mit rauchender Schwefelsäure (Patent 97 674) die 1, 5-Dioxyverbindung entsteht, und bei der Oxydation des Anthrachinons selbst mittels salpetriger Säure (Patent 81 245) zwei Hydroxylgruppen eintreten, so daß hier die Bildung von 1, 4, 5-Trioxyanthrachinon zu erwarten gewesen wäre. Der Zusatz von Borsäure erhöht die Ausbeute an reinem Chinizarin. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1, 4, 8-Trioxyanthrachinon. (Nr. 163 041. Kl. 12*q*. Vom 3./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1, 4, 8-Trioxyanthrachinon, darin bestehend, daß man 1, 8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) mit salpetriger Säure oder deren Verbindungen, zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure, oxydiert. —

Selbst bei hohen Temperaturen tritt nur eine Hydroxylgruppe ein, während eher der Eintritt von zweien und die Bildung von 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon zu erwarten gewesen wäre, da in das Anthrachinon selbst bei gleicher Behandlung zwei Hydroxylgruppen eintreten (Patent 81 245) und im 1, 8-Dioxyanthrachinon beide Kerne durch die Hydroxylgruppe gleichmäßig für die Oxydation zugänglich gemacht sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-α-oxyanthrachinonen. (Nr. 163 042. Kl. 12*q*. Vom 23./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-α-oxyanthrachinonen, darin bestehend, daß man Erythrooxyanthrachinon, Chrysazin und Anthrarufin in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure nitriert. —

Es tritt fast ausschließlich die Bildung von p-Nitroderivaten ein, welche die Nitrogruppe in α-Stellung enthalten, während bei der Nitrierung der Borsäureäther der färbenden Oxyanthrachinone der Eintritt in β-Stellung stattfindet. (Patent 74 562) p-Nitroderivate sind zwar schon durch Nitrieren in konz. Schwefelsäure erhalten worden (Patent 98 639), aber nur unter gleichzeitiger Bildung großer Mengen anderer in Schwefelsäure leicht löslicher Nitroderivate. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden. (Nr. 162 824. Kl. 12*q*. Vom 30./10. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden, darin bestehend, daß man Halogenanthrachinonderivate mit Aminoanthrachinonderivaten unter Zusatz von Metallsalzen, z. B. Kupferchlorid, erwärmt. —

Die nach dem Verfahren erhaltenen Dianthrachinonimide bilden eine ganz neue Körperklasse, die wertvolle Materialien zur Herstellung von Farbstoffen liefert. Das Verfahren wird im allgemeinen unter Zusatz eines Verdünnungsmittels ausgeführt. Der Zusatz von Metallsalzen, wie z. B. Kupferchlorid, die anscheinend als Kontaktsubstanzen wirken, ist zur glatten Durchführung der Kondensation erforderlich, während bei der Kondensation mit anderen Aminen dies nicht der Fall ist. Näher beschrieben ist die Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon, 1,8-Diaminoanthrachinon, von 1,5-Dichloranthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon, 1,4 Nitrochloranthrachinon mit 1,5-Diaminoanthrachinon und einige andere. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 160 814. Kl. 22*b*. Vom 17./7. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 157 685 vom 10./1. 1904; s. diese Z. **18**, 550 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Hauptpatent 157 685 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zur Darstellung brauner Farbstoffe der Anthracenreihe die in der Patentschrift 123 745 beschriebenen Formaldehydverbindungen der 1, 5- und 1, 8-Diamidoanthrachinone mit kaustischen Alkalien verschmilzt. —

Die Farbstoffe sind von den nach dem Hauptpatent aus den Diamidoanthrachinonen selbst erhaltenen blaugrauen bis rotgrauen Produkten durch die rotbraune Färbung unterschieden. Sie besitzen ebenso wie die des Hauptpatentes dieselbe Eigenschaft wie das Indanthren, insbesondere dessen hervorragende Echtheit, und bilden mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von Alkali eine braunrote Küpe, die die vegetabilische Faser direkt anfärbt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Indigos sowie seiner Homologen. (Nr. 162 670. Kl. 22*e*. Vom 3./5. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 160 817 vom 24./2. 1904; s. diese Z. **18**, 1747.)

Patentanspruch: Abänderung des in der Patentschrift 160 817 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels organische Säurechloride verwendet. —

Die organischen Säurechloride dienen als Chlorüberträger bei der Chlorierung von Indigo und seinen Homologen durch Einwirkung von Chlor oder chlorentwickelnden Substanzen bei Abwesenheit von Wasser. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen. (Nr. 163 039. Kl. 12*p*. Vom 27./8. 1901 ab. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst am Main.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

Digitized by Google

Indoxyl und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche aromatische Verbindungen welche die Gruppe

$$R-\underset{|}{N}-CH_2-CO$$

(worin R Phenyl oder dessen Homologe bedeutet) ein- oder mehreremal im Molekül enthalten, ausgenommen die ortho-carboxylierten Derivate derselben, mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder deren Legierungen oder Amalgamen, mit oder ohne Anwendung von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Das Verfahren liefert gute Ausbeuten, z. B. 40—50% des angewendeten Phenylglycins, während mit Ätzalkalien allein höchstens 8—10% erhalten werden können, und bei letzterem Verfahren nur die o-Carbonsäuren befriedigende Resultate liefern. Bei dem Verfahren können als Ausgangsmaterial dienen

1. das Phenylglycin und seine Homologen sowie die Salze, Ester, Amide und Anhydride dieser Körper;

2. das sogenannte Phenylglycinphenylglycin (Beilstein III, **2**, 430) und seine Homologen sowie Salze, Ester und Amide dieser Verbindungen;

3. das α-Phenylhydantoin (Beilstein III, **2**, 383) und das Diphenylhydantoin (Beilstein III, **2**, 402) sowie Homologe dieser Körper.

Als Schmelzmittel können außer den Ätzalkalien auch die Alkalicyanide verwendet werden, besonders verwendbar ist das niedrig schmelzende molekulare Gemenge von Ätzkali und Ätznatron. In dieses wird beispielsweise Natrium in Form einer 10—20%igen Bleinatriumlegierung eingetragen und dann bei etwa 220—230° Phenylglycinkali langsam eingeführt und erhitzt, bis eine Probe beim Auflösen in Wasser nicht mehr merkbar Wasserstoff entwickelt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Oxyphenylrosindulinen. (Nr. 163 239. Kl. 22*c*. Vom 19./4. 1904 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 158 077 vom 4./12. 1902; s. diese Z. **18**, 551 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patentschrift 158 077, darin bestehend, daß man bei den Ausführungsformen der Zusatzpatente 158 101, 160 789 und 160 815 (s. diese Z. **18**, 583, 1077 [1905]) das dort verwendete p-Amidophenol durch das p-Amido-o-kresol ($CH_3 . OH . NH_2$, 1 . 2 . 5) ersetzt. —

Während die Verwendung des p-Amido-o-kresols im Verfahren des Hauptpatentes selbst nur ein wenig brauchbares Produkt ergibt, erhält man bei der Einwirkung auf Benzolazo-α-naphtylamin bzw. Benzolazophenyl-α-naphtylamin unter Kochen am Rückflußkühler bei Anwendung von Wasser als Verdünnungs- oder Alkohol als Lösungsmittel Kondensationsprodukte, die sich von denen des Hauptpatentes dadurch unterscheiden, daß die aus ihnen dargestellten Schwefelfarbstoffe reinere und etwas mehr gelbrote Farbstoffe liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen. (Nr. 163 001. Kl. 22*d*. Vom 19./4. 1904 ab. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Ürdingen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen von p-Nitro-o-toluidin bzw. o-Nitro-p-toluidin mit Benzidin (oder Tolidin) und Schwefel auf Temperaturen von etwa 220—300°. —

Man erhält Farbstoffe von reiner gelber Nuance, die bei dem Farbstoff aus o-Nitro-p-toluidin noch wesentlich grüner ist, als bei dem aus p-Nitro-o-toluidin, während man hätte annehmen sollen, daß die gleichen Farbstoffe entstehen würden wie beim Erhitzen eines Gemisches von m-Toluylendiamin und Benzidin oder Toluidin (Zusätze vom 4./8. 1903 zum franz. Patent 321 183). Von den braunen, aus den Nitrotoluidinen selbst mittels Polysulfid erhaltenen Farbstoffen (franz. Patent 239 714) sind die vorliegenden durch ihre rein gelbe Nuance verschieden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines gelben Baumwollfarbstoffs. (Nr. 163 143. Kl. 22*d*. Vom 16./7. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines direkt gelb färbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs, darin bestehend, daß man m-Toluylendiamin mit Benzidin und Schwefel bei einer Temperatur von etwa 170—240° zusammenschmilzt und diese Schmelze dann durch Eintragen in heißes Schwefelalkali in lösliche Form überführt. —

Infolge der Gegenwart des Benzidins in der Schmelze unterscheidet sich der Farbstoff nicht nur von dem aus m-Toluylendiamin und Schwefel allein erhaltenen, sondern auch von solchen, die unter Ersatz des Benzidins z. B. durch Glycerin erhalten werden. Die Erhitzung wird bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung fortgesetzt. Durch Veränderung der Dauer und der Temperatur lassen sich die Nuancen etwas verschieben. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Vorschriften für den Verkehr mit Explosivstoffen. Durch eine in der Transvaal Government Gazette vom 15. September v. J. veröffentlichte Verordnung — Explosives Ordinance 1905 (Nr. 4, 1905) — sind die in Transvaal gültigen gesetzlichen Bestimmungen, betreffend die Herstellung, Lagerung, den Verkauf sowie die Ein- und Ausfuhr von Explosivstoffen, zusammengefaßt und ergänzt worden. Nach dieser Verordnung, die am 1./1. 1906 in Wirksamkeit treten soll, darf niemand Explosivstoffe ohne eine von einem Inspektor of explosives erteilte Erlaubnis in die Kolonie ein- oder aus dieser ausführen. Des weiteren enthält die Verordnung Vorschriften für die Lagerung von Explosivstoffen, über die Konzessionserteilung für Explosivstofffabriken und -Lager und über die Befugnisse des Berg-Ingenieurs und -Inspektors der Regierung. *Cl.*

Der künftige Rübenanbau in Europa spielt schon heute eine große Rolle bei der marktmäßigen Bewertung des Zuckers. Die Rohzuckerfabrikanten aller Länder sind dabei, ihre Abschlüsse für das nächste Jahr zu vollziehen, und auf die von ihnen gezahlten Preise für die Rüben kommt es in hohem Maße an, welche Ausdehnung der nächstjährige Rübenanbau erfahren wird. Obwohl heute noch nichts Bestimmtes fest steht, genügte doch schon das Gerücht, daß von einigen deutschen Fabrikanten die vorjährigen Preise gezahlt sein sollten, vollkommen, den Markt zu beunruhigen. Denn es ist wohl anzunehmen, daß eine Einschränkung des Rübenanbaues bei Gewährung dieser Preise kaum eintreten dürfte. Geschieht das aber nicht, so steht die europäische Zuckerindustrie im nächsten Jahre vor einer Überproduktion, die für die Industrie nur verhängnisvoll werden kann. Schon die augenblicklichen Preise am Weltmarkte sind derart, daß ein Gewinn für die Produzenten kaum noch herausspringt. Die diesjährige große Ernte ist allein schon geeignet, die Werte weiter herunter zu drücken. Der einzige Ausweg aus diesem Dilemma ist daher eben eine Einschränkung des Rübenanbaues. Wenn auch zu Anfang von überall her verlautete, daß eine Einschränkung stattfinden würde, so ist das heute nicht mehr der Fall. Die Rohzuckerfabrikanten des einen Landes sehen scheel auf ihre Nachbarn, und so wird auch jetzt sogar aus Frankreich, dessen Produzenten sich zu Anfang eine nicht weniger als 20%ige Verminderung vorgenommen hatten, gemeldet, daß eine Einschränkung überhaupt fraglich erscheine. Eine Regelung ist übrigens nur auf internationalem Wege möglich.

Das offizielle Ergebnis der **Umfrage** vom 6.—16. Dezember, die die **Internationale Vereinigung für Zuckerindustrie** veranstaltete, liegt, nunmehr vor. Nach der Aufstellung der Vereinigung waren 1905/6 in Betrieb in Deutschland 376 Fabriken (gegen 1904/5 +2), in Frankreich 291 (+16), in Rußland 276 (+0), in Österreich-Ungarn 207 (+1), in Belgien 92 (+2), in Holland 28 (+2), in Schweden 19 (+1), in Dänemark 7 (+0). Die Rübenverarbeitung der sämtlichen Fabriken beträgt 1905/6 in Deutschland voraussichtlich 15 345 300 t, gegen 1904/5 + 5 274 088 t in Österreich-Ungarn 9 861 000 t (+ 3 474 000), in Frankreich 8 078 300 t (+ 3 408 300) in Rußland 7 885 240 t (+ 1 440 850), in Belgien 2 318 000 t (+ 1 122 000), in Holland 1 430 000 t (+ 554 000), in Schweden 822 000 t (+ 265 119), in Dänemark 512 000 t (+ 191 500). Nach Maßgabe dieser Rübenverarbeitungsziffern wird im Kampagnejahr 1905/6 voraussichtlich die Zuckerproduktion betragen in Deutschland 2 308 820 t (+ 703 382), in Österreich-Ungarn 1 467 700 t (+ 686 200), in Frankreich 1 019 800 t (+ 405 000), in Rußland 1 001 820 t (+ 71 200), in Belgien 326 000 t (+ 155 189), in Holland 201 000 t (+ 64 400), in Schweden 121 000 t (+ 37 920), in Dänemark 66 500 t (+ 21 630). Die gesamte Rübenverarbeitung der angeführten 8 Länder ergibt 46 071 840 t, ihre gesamte Zuckerproduktion 6 512 640 t.

Berlin. Behufs umfassenderer Bekämpfung der in den Superphosphatfabriken obwaltenden Gefahren für die Gesundheit der Arbeiter hat neuerdings der Staatssekretär des Innern die Bundesregierungen um Anstellung eingehender Ermittlungen über die Einrichtung und den Betrieb in den Superphosphatfabriken ersucht. Auf Grund des Ergebnisses der Erhebungen soll geprüft werden, ob zum Schutze der Arbeiter in den Superphosphatfabriken einheitliche Vorschriften gemäß dem § 120 der Gewerbeordnung zu erlassen sind.

Berlin. In einem Artikel der „Germania", in dem die Stellung der Zentrumspartei zu den neuen Reichssteuern präzisiert wird, wird gesagt, daß ein Ausfuhrzoll für Kalidüngesalze ernstlich in Betracht gezogen werden könne. Kalisalze werden allein in Deutschland gewonnen und das Ausland bedarf ihrer. Warum soll das Reich sich aus diesem Schatz nicht auch eine Einnahmequelle erschließen, ähnlich wie es Chile durch seinen Salpeter tut. Die Ausfuhr hat alljährlich stark zugenommen. So betrug dieselbe von Januar bis November 1903 4 582 674 dz, 1905 7 920 009 dz. Es läßt sich also durch einen angemessenen Ausfuhrzoll eine ziemlich hohe Einnahme erzielen.

Stuttgart. Durch Beschluß des Aufsichtsrats der Stuttgarter Lebensversicherungsbank a. G. werden die an die Versicherten im Jahre 1906 zu zahlenden Dividenden wie folgt festgesetzt: An die nach Plan A I am Gewinn Beteiligten kommen 36% der ordentlichen Jahresprämie und außerdem 18% der alternativen Zusatzprämie und an die nach Plan A II Beteiligten 40% und 20% zur Verteilung. An die nach Plan B (steigende Dividende) Versicherten werden 2,6% der Gesamtprämiensumme verteilt. Alles wie im Vorjahr. Die nach Plan A III Versicherten bekommen dieselbe Dividende gutgeschrieben wie die nach Plan A II Versicherten. Die ältesten Versicherten nach Plan B erhalten im Jahre 1906 75,4% der Jahresprämie.

Tübingen. Das chemische Laboratorium der Universität erhielt eine namhafte Zuwendung zur Förderung von wissenschaftlichen Untersuchungen durch eine Schenkung der Witwe des verstorbenen Geh. Kommerzienrates Dr. R. G. Siegle in Stuttgart; das gestiftete Kapital beläuft sich auf 50 000 M. Geheimrat Siegle war vor mehreren Jahren zum Ehrendoktor der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen ernannt worden.

Handelsnotizen.

Essen. Der Vorstand des Kohlensyndikats erklärt, daß der Markt die volle Absatzmenge aufnehmen könne; es wird daher entgegen dem Beschluß der letzten Zechenbesitzerversammlung (10% Einschränkung) die vollen Beteiligungsanteile in Kohlen, Koks und Briketts für das erste Quartal in Anspruch genommen werden.

Es verlautet, daß erwogen werde, die Magerkohlenzechen des Ruhrreviers zu einem Verkaufsverein innerhalb des Syndikats zusammenzuschließen.

Siegen. Die Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co., A.-G. in Hamburg, beabsichtigen eine bedeutende Erweiterung ihrer Dynamitfabrik in Anzhausen bei Siegen. Es ist die Errichtung von sechs Patronenhäusern, eines

Digitized by Google

Trockenhauses für Collodium und eines großen Dynamitlagerkellers in Aussicht genommen.

Frankfurt a. M. Die chemisch Fabrik Griesheim-Electron teilt mit, daß sie nunmehr die Firma K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach, mit allen Aktiven und Passiven übernommen hat und daß die kaufmännischen Geschäfte des Werkes Oehler in Offenbach mit dem Frankfurter Hauptbureau der Gesellschaft vereinigt wurden.

Bei den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst wird für das vollendete Geschäftsjahr ein sehr gutes Ergebnis erwartet, sodaß eine beträchtliche Erhöhung der Dividende möglich wäre. Trotzdem machte sich in der Verwaltung der Gesellschaft das Bestreben geltend, die Dividende in der alten Höhe (20%) zu belassen.

Offenbach. Die Schrammschen Lack- und Farbenfabriken vorm. Christoph Schramm und Schramm & Werner A.-G. erzielten im abgelaufenen Geschäftsjahr nach Abschreibung von M 26 417 (i. V. M 30 863) einen Reingewinn von M 327 383) (M 314 495), aus dem 14% Dividende auf 1,25 Mill. Mark Aktienkapital verteilt werden.

Hannover. Auf der Gewerkschaft Schieferkaute (vgl. diese Z. 18, 2009) hat der Gefrierschacht nunmehr die vorgesehene vertragsmäßige Teufe von 180 m erreicht und ist fertig in Tübbings ausgebaut. Der Gefrierschacht ist demnach vier Monate früher als vertragsmäßig bestimmt fertiggestellt worden. Die Abteufung des Schachtes, der sich jetzt im wasserundurchlässigen Ton befindet, bis in das Salzlager, welches bei ungefähr 250 m Teufe etwa Anfang März 1906 erwartet wird, nimmt sofort ihren weiteren Fortgang.

Der Befahrungsausschuß des Kalisyndikats hat am Donnerstag den Albertschacht in Ronnenberg befahren. Die Aufnahme der Alkaliwerke Ronnenberg in das Kalisyndikat dürfte bald erfolgen, da auf beiden Seiten guter Wille vorhanden ist.

Hannover. Unter dem Namen Glückauf-Bayern hat sich eine Kali-Gewerkschaft gebildet, welche die Abbaugerechtsame der Gemarkungen Sehlem, Harbarnsen und Irmensen, ein Terrain von ca. 6000 Morgen, erworben hat. Die neue Gewerkschaft liegt zwischen den Kaliwerken Hohenzollern und Salzdetfurth, östlich, resp. südöstlich von Desdemona und Hildesia, und nordwestlich von Carlsfund.

Staßfurt. Die Meinungsverschiedenheiten, die unter den Mitgliedern der Bromkonvention bestehen, konnten in der angezeigten Zusammenkunft (s. diese Z. 18,. 2019) nicht behoben werden. Es ist deshalb zu erwarten, daß, wenn nicht eine Auflösung der Konvention erfolgt, eine bedeutende Herabsetzung der Brompreise eintreten wird.

Staßfurt. Das Kalisyndikat hat die Preise für Abschlüsse in Kalisalzen für 1906 wie folgt bestimmt, mit dem ausdrücklichen Vorbehalt einer jederzeitigen Abänderung. Für Chlorkalium bei Abschlüssen von wenigstens 50 000 kg stellen sich 100 kg netto mit einem Mindestgehalt von 80% auf M 14,25, bei einem Mindestgehalt von 98% und einem verbürgten Höchstgehalt von 1/2% Kochsalz auf M 15,25 frei Bahnhof Staßfurt. Hochprozentiges schwefelsaures Kalium stellt sich bei beliebig großen Abschlüssen mit einem Höchstgehalt von 90% schwefelsaurem Kalium und einem Höchstgehalt von 2 1/2% Chlor auf M 16,45 pro 100 kg netto und 90%, mit einem Mindestgehalt von 96% schwefelsaurem Kalium und einem Höchstgehalt von 1% Chlor auf M 16,85 frei Bahnhof Staßfurt. Calcinierte schwefelsaure Kalimagnesia mit einem Mindestgehalt von 48% schwefelsaurem Kalium und einem Höchstgehalt von 2 1/2% Chlor stellt sich auf M 8, kristallisierte schwefelsaure Kalimagnesia mit einem Mindestgehalt von 40% schwefelsaurem Kalium und einem Höchstgehalt von 1% Chlor auf M 6,40. Calcinierter gemahlener Kieserit mit einem Mindestgehalt von 70% schwefelsaurem Magnesium kostet M 2,60 pro 100 kg. Bei allen Aufträgen für Lieferungen, die vor dem 15. Januar 1906 dem Syndikat gegeben werden, tritt eine Preisermäßigung ein, für Chlorkalium und hochprozentiges schwefelsaures Kalium um 0,25 M, für schwefelsaure Kalimagnesia um 0,15 M und für calcinierten gemahlenen Kieserit um 0,10 M pro 100 kg.

Staßfurt. Der Streit zwischen der Gewerkschaft Hohenfels und dem Kalisyndikat hat sich derart zugespitzt, daß die Gewerkschaft Hohenfels ihren Austritt aus dem Kalisyndikat in Aussicht stellt.

Halle/Saale. Das Oberbergamt verlieh der Gewerkschaft Heldrungen I unter dem Namen „Marie und Albert" Bergwerkseigentum auf 2 Normalfelder zur Kaligewinnung.

Halle a.S. Der Mansfelder Kupferpreis stieg weiter um eine Mark auf 174—177 M für 100 kg.

Leipzig. Die Generalversammlung der Hera-Prometheus A.-G. für Carbid und Acetylen beschloß die Herabsetzung des M 513 000 betragenden Grundkapitals um 434 000 M durch Zusammenlegung der Vorzugsaktien von 5 zu 1 und der Stammaktien von 10 zu 1 und Amortisation der übrigbleibenden M 8000. Der Sitz der Gesellschaft wird nach Berlin verlegt.

Stettin. Die Union Fabrik chemischer Produkte erzielte im verflossenen Geschäftsjahr einen Reingewinn von 969 570 M (i. V. 754 898 M). Er wird wie folgt verwendet: Reserve 96 947 M (24 252 M), Tantiemen 107 070 M (77 756 M), 11% (9%) Dividende gleich 693 000 M (567 000 M), Pensionskasse 10 000 M (wie i. V.) und Vortrag 62 452 M (25 756 M). Der Geschäftsgang war durchaus befriedigend, die Beteiligung bei der Pacific Phosphate Company war von Vorteil für das Unternehmen. Die Leistungsfähigkeit der Fabriken konnte voll ausgenutzt werden; infolgedessen und dank der vorteilhaften Einkäufe des Rohstoffes konnte das günstige Ergebnis erzielt werden. Nur die Königsberger Knochenmehl- und Leimfabrik hat ungünstiger gearbeitet infolge der unnatürlichen Preiserhöhung des Rohstoffes, die durch die Auflösung des Knocheneinkaufssyndikates bewirkt wurde. Die

Aussicht auf das kommende Jahr ist keineswegs ungünstig. Besonders ist zu erwarten, daß der Verbrauch künstlicher Düngemittel im Frühjahr besonders groß sein wird, da die Bestellung der Äcker, die im Herbst infolge anhaltender Regengüsse unterbleiben mußte, nun eintreten muß. Außerdem wird die intensive Landeskultur und damit der Düngerkonsum durch den am 1. März eintretenden höheren Zollschutz der landwirtschaftlichen Erzeugnisse begünstigt.

Berlin. Die Sinnersche Preßhefe- und Spiritusfabrik A.-G., die Stahlbergsche Spritfabrik und die pommersche Spiritusverwertungs-Genossenschaft in Stettin lassen mit dem 1. Oktober 1908 eine Gesellschaft m. b. H. ins Leben treten, in welche die Sinnersche A.-G. ihre Stettiner Spritfabrik zum Preise von M 600 000, die Stahlbergsche Spritfabrik ihr Stettiner Unternehmen zum Preise von 500 000 M und die dritte Gesellschaft ihr Lagerhaus zum Preise von 400 000 M einbringt. Die Beteiligten glauben dadurch eine Sicherung ihrer Lage für den Fall der Sprengung des Spiritusringes zu erreichen. Sinner soll auch die Spiritusabteilung des Frankeschen Geschäftes in Stolpe und das Stolper Spirituslagerhaus gekauft haben.

Berlin. Dem Jahresbericht der Zentrale für Spiritusverwertung G. m. b. H. entnehmen wir, daß in dem am 30. September beendeten Geschäftsjahr dem Unternehmen 304,6 (i. V. 306 Mill. l) r. A. zugeführt wurden. Der Absatz an gereinigtem, ungereinigtem und denaturiertem Branntwein betrug 262,6 (306,5) Mill. l. In beiden Zahlen sind die Mengen enthalten, die die an der Zentrale beteiligten Brenner aus der eigenen Produktion zurückbehalten haben. Die von der Zentrale erworbenen und weiter verkauften Mengen ausländischen Branntweins sind hierbei nicht berücksichtigt. Über den Spiritusverwertungspreis und die Abrechnungsart s. diese Z. 18, 2020. Während in den 5 ersten Jahren des Bestehens des Unternehmens eine dauernde Steigerung des Gesamtabsatzes stattfand, ist im letzten Geschäftsjahr der Absatz beträchtlich gegen das Vorjahr zurückgegangen. Das weniger günstige Ergebnis wird in der Hauptsache darauf zurückgeführt, daß sich die Kartoffeln im Winter weit besser hielten, als man vorausgesetzt hatte, und daß die Produktion von Ostpreußen, Westpreußen und Pommern mit einer Mehrerzeugung von 17,8 Mill. l Spiritus unerwartet groß ausfiel und nicht genügend beachtet wurde. Der Rückgang des Absatzes machte sich sowohl beim Trinkspiritus als auch beim denaturierten Spiritus geltend. Über die Vorbereitungen zur Verlängerung der Zentrale über den 1. Oktober 1908 hinaus liegen keine wesentlichen Mitteilungen vor.

Die außerordentliche Generalversammlung der Deutschen Hartspiritus- und Chemikalienfabrik, A.-G. in Berlin-Grünau, in der ein Kapital von 599 000 M vertreten war, stimmte dem Antrage auf Auflösung der Gesellschaft einstimmig zu und ernannte den bisherigen Direktor, Ingenieur Hempel, zum Liquidator. Das Grundstück und die Anlage der Fabrik werden am 23. Januar d. J. versteigert.

Der Verkaufsstelle der schlesischen Zinkwalzwerke erhöhte den Zinkblechpreis um eine Mark pro dz, so daß die jetzigen Richtpreise 62 M Frachtbasis Morgenroth und $62^1/_2$ M Frachtbasis Oberhausen betragen.

Nach den soeben versendeten Preislisten haben die oberschlesischen Kohlenwerke den Steinkohlenpreis um 4 M erhöht.

Wie verlautet, hat die Anglo-Galizian-Petroleum-Compagnie den Kommissionsvertrag, welchen sie mit der Galizischen Karpathen-Petroleumgesellschaft eingegangen hatte, gekündigt. Dieser Kommissionsvertrag war Mitte 1903 abgeschlossen worden, und ohne Kündigung wäre seine Dauer bis 1908 in Kraft gewesen.

Kattowitz. Nach den Ermittelungen des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins betrug der Durchschnittspreis für eine Tonne Rohzink im Oberschlesischen Industriebezirk 547 M, gegen 481 M im dritten Vierteljahr.

Aus anderen Vereinen.

In einer besonderen Sitzung der **Deutschen Chemischen Gesellschaft** am 6. Jan. 1906 im Hofmann-Haus zu Berlin hielt Geheimrat Prof. Dr. Emil Fischer einen zusammenfassenden Vortrag über seine und seiner Schüler

„Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine“.

Der geschätzte Forscher führte ungefähr folgendes aus:

Eiweißstoffe oder Proteine sind bei fast allen chemischen Prozessen des Organismus auf die eine oder andere Art beteiligt. Obwohl daher das Studium dieser Körperklasse für die Erkenntnis der chemischen Vorgänge im Pflanzen- und Tierkörper von größter Wichtigkeit ist, hat es doch zirka ein Menschenalter lang geruht. Jetzt aber scheint die organische Chemie, an deren Wiege die Eiweißkörper gestanden haben, sich ihnen wieder mit erneutem Interesse zuzuwenden. Die Möglichkeit einer rationellen Ausarbeitung wird von vielen beteiligten Forschern wegen der großen entgegentretenden Schwierigkeiten noch durchaus bezweifelt. Auf der anderen Seite macht sich dagegen bereits eine optimistischere Anschauung geltend, zu der sich auch der Vortragende bekennt.

Schon seit längerer Zeit verfügt die biologische Chemie über die Kenntnis einer Reihe von Eigenschaften der Proteine, die zu ihrer Unterscheidung führen können. Abgesehen von der Elementaranalyse ist besonders das Verhalten bei der Hydrolyse durch Säuren und Alkalien, vor allem aber durch Fermente wichtig.

Am besten sind wir über die letzten Spaltungsprodukte der Proteine, über die Aminosäuren unterrichtet. Von ihnen ist auch der Vortragende bei seinen Untersuchungen ausgegangen, als er vor 6 Jahren die experimentelle Behandlung der Proteine in Angriff nahm. Die in den Eiweißkörpern insgesamt aufgefundenen Aminosäuren von bekannter chemischer Struktur sind: Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Tyro-

Digitized by Google

sin, Prolin (die von dem Vortragenden sogenannte α-Pyrrolidincarbonsäure), Oxyprolin, Tryptophan, Arginin, (Ornithin, Harnstoff) Lysin, Histidin, Diaminotrioxydodekansäure, Cystin.

Mit Ausnahme der ersten Aminosäure, dem Glykokoll, enthalten alle anderen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. In der Natur sind immer nur die optisch aktiven Formen vorhanden; denn diese werden stets gewonnen, wenn die Spaltung gemäßigt geleitet wird.

Zur chemischen Individualisierung dieser optisch-aktiven Aminosäuren war ihre Synthese und die Spaltung des zunächst erhaltenen Racemkörpers geboten. Die letztere Aufgabe, die bisher nur für das Asparagin und unvollkommen für das Leucin gelöst war, konnte der Vortragende für eine große Reihe der oben genannten Stoffe durchführen, indem er die Benzoyl- oder Formylderivate mit aktiven Alkaloiden kuppelte. Die Aminosäuren selbst können deshalb nicht verwendet werden, weil sie mit Alkaloiden keine beständigen Salze bilden. Die fermentative Spaltung ist hier unzweckmäßig, da gerade der natürlich vorkommende aktive Teil zerstört wird.

Zur Synthese der Mono-aminosäuren dient mit eventuellen Modifikationen die Streckersche Methode (Cyanhydrinsynthese). Diese hat sich im allgemeinen als sehr fruchtbar erwiesen. Auf Arabinosen z. B. angewandt gibt sie eine wahrscheinlich biochemisch sehr wichtige Klasse von Körpern, die eine Zwischenstellung zwischen den Kohlehydraten und Aminosäuren (d. h. auch den Eiweißstoffen) einnehmen (z. B. Glukosaminsäure).

Die Darstellung der Diaminosäuren, z. B. des Ornithins (α-, δ-Aminovaleriansäure) auf verschiedenen Wegen mißglückte zunächst, in dem sich unter Ringschluß die Pyrrolidincarbonsäure bildete: $\underline{NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH}.COOH$. Es ist dies die vom Vortragenden Prolin genannte Substanz, von der sich später herausstellte, daß sie nur selten in den Proteïnen fehlt. Die Diaminosäuren konnten aber doch noch auf zwei verschiedenen Wegen durch „kleine Kunstgriffe", wie sich der Vortragende ausdrückte, gewonnnen werden. Die von Gabriel erhaltene Phtalimidverbindung $C_6H_4:(CO)_2N.(CH_2)_3.CH:(CO_2.C_2H_5)_2$ läßt sich an dem Kohlenstoff der Malonsäuregruppe leicht bromieren. Nach vorsichtiger Verseifung wird ein CO_2 abgespalten, worauf die Substitution des Br durch NH_2 glatt gelingt, und nur noch die Abspaltung der Phtalylgruppe zu erfolgen hat. Ein zweiter Weg führt von dem auch von Gabriel beschriebenem Malonsäurederivat $CN.(CH_2)_3.CH:(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Hilfe von NO_2H zu $CN.(CH_2)_3.C:NOH(CO_2.C_2H_5)$. Letzteres gibt durch Reduktion gleichfalls die Diaminosäure.

Das Resultat dieser Untersuchungen besteht darin, daß von den angeführten Aminosäuren nur drei bis jetzt noch nicht synthetisch erhalten worden sind. Auch die Racemspaltung ist bis auf 3 Fälle überall durchgeführt.

Zur Erkennung der verschiedenen Aminosäuren sind besonders die Ester sehr wichtig, da sie einmal nach der Methode von Curtius (mit Alkohol und HCl-Gas) leicht darstellbar, andererseits durch fraktionierte Destillation im absoluten Vakuum zu trennen sind. Die nach der Methode zunächst erhaltenen HCl-Salze lassen sich in der Kälte mit Alkali zerlegen, und der freie Aminosäureester wird durch Äther unter Aussalzen mit Kaliumcarbonat der wäßrigen Lösung entzogen. Diese Ester stellen außerordentlich reaktionsfähige Stoffe dar.

Zur Synthese von Proteïnstoffen sind besonders die (Säure-)Chloride der Aminosäuren wichtig, vom Typus $NH_2.CH_2.COCl$. Die salzsauren Salze entstehen durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid, wobei sich aber als einziges brauchbares Lösungsmittel Acetylchlorid erwiesen hat. Merkwürdig hierbei ist auch, daß die Reaktion nur dann eintritt, wenn die Aminosäuren aus Alkohol kristallisiert sind, nicht aber wenn sie aus wäßrigen Lösungen gewonnen wurden.

Die Säurechloride sind nun wichtig zum Aufbau der vom Vortragenden sogenannten Polypeptide, d. h. der amidartigen Anhydride der Aminosäuren von dem Typus $NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2COOH$ (Glycylglycin).

Die ersten synthetischen Polypeptide wurden aus Diketopiperazinen durch Aufspaltung mit verdünnten Säuren oder Alkalien gewonnen, nach dem Schema:

$$NH\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH + H_2O$$

$$= NH_2.CH_2.CONH.CH_2.COOH.$$

Diese Methode liefert aber nur Dipeptide mit gleichen Aminosäuren. Für den Aufbau gemischter Polypeptide, d. h. für die Aneinanderreihung beliebiger Aminosäuren ist zu unterscheiden, ob die Verlängerung der Kette von der Amidogruppe, oder der Carboxylgruppe ausgeht.

Der erstere Weg läßt sich unter Benutzung von Chloracylverbindungen z. B. Chloracetylchlorid erreichen und führt zunächst zu den Verbindungen z. B. folgender Form: $Cl.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$. Das Chlor läßt sich durch Ammoniak leicht substituieren.

Um aber eine Verlängerung an der Carboxylgruppe durchzuführen, und nicht nur eine Aminosäure, sondern eine ganze Polypeptidkette an eine andere anzureihen, sind die obengenannten Säurechloride, die sich ebenso einfach von Polypeptiden gewinnen lassen, äußerst wertvoll, da sie direkt mit anderen Polypeptiden reagieren, z. B. $C_4H_9.CH(NH_2)COCl + NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2COOH = C_4H_9.CH(NH_2)CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH + HCl$. Eine oft noch bequemere Modifikation der Methode besteht darin, daß man auf der einen Seite die Bromderivate ($C_4H_9.CHBr.COCl$) auf der anderen die Ester ($NH_2.CH_2.CONH.CH_2.CO_2C_2H_9$) benutzt. Auf diese Weise konnte die Synthese bis zu den Heptapeptiden realisiert werden.

Der Vortragende glaubt, daß mit der Synthese der Polypeptide auch die Synthese der Peptone, der Produkte der Magenverdauung gelungen ist. Er hält beide für wesensgleich. Diese Meinung wird einmal durch die gleichen Eigenschaften der Polypeptide und Peptone gestärkt (Leichtlöslichkeit der gemischten Polypeptide in Wasser, bitterer Geschmack, Eintritt der Biuretreaktion, Fällung durch Wolframphosphorsäure); zum anderen ganz besonders durch das gleiche Verhalten zu dem Pan-

Digitized by Google

kreasferment. Es muß der frisch von der Pankreasfistel des Hundes abgezogene und mit Darmsaft aktivierte Saft verwendet werden (Pawlow), da käufliches Pankreatin nicht gleich gute Resultate gibt. Die Hydrolyse durch das Pankreasferment ist eine außerordentlich subtile chemische Reaktion. Es machen sich ganz geringe Unterschiede in den synthetischen Polypeptiden, dadurch bemerkbar, daß man diese in zwei Gruppen ordnen kann, die hydrolysierbaren und nicht hydrolysierbaren. So wird z. B. Alanylglycin gespalten, Glycylalanin nicht. Racemische Polypeptide werden asymmetrisch hydrolysiert.

Aus den von Pankreassaft zerlegten Polypeptiden lassen sich die einzelnen Aminosäuren nach der oben erwähnten Estermethode z. T. quantitativ abscheiden. Da nur sehr wenig Pankreassaft nötig ist, gewinnt man die Spaltungsprodukte völlig rein.

Durch Verlängerung der Polypeptidkette wird man zu Stoffen gelangen die sehr wahrscheinlich bereits die Magenverdauung zeigen, und mit den Albumosen verwandt sind. Der Vortragende nimmt für sie eine Kette von etwa 8—15 Amidosäuren an. Besondere Aussicht verspricht das Studium des Seidenfibroins, das nur aus Glykokoll, Alanin, Tyrosin, und Serin besteht. Aus dem Fibroin wurde auch bereits durch Spaltung mit Salzsäure, Trypsin und Barythydrat ein Dipeptid in Form der α-Naphtylsulfoverbindung erhalten, dem Glycin und Alanin zugrunde liegen. Trotzdem gelang es nicht, dasselbe mit synthetisch dargestellten, entsprechenden Produkten zu identifizieren. Wohl aber ist in letzter Zeit aus dem Seidenfibroin das Diketopiperazin, (Glycylglycinanhydrid) gewonnen worden, welches mit dem schon bekannten synthetischen Produkt identisch ist. Vielleicht ist es möglich, noch andere Diketopiperazine aus den Albumosen zu gewinnen und mit den synthetischen zu identifizieren.

Für die eigentlichen Proteïne, die noch nicht in dieser Richtung untersucht sind, nimmt der Vortragende Ketten von etwa 30—40 Aminosäuren an, er hofft, daß die Chemie durch weitere systematische, vorsichtige Untersuchung im Stande sein wird, die Struktur der Eiweißstoffe aufzuklären. Er betont, daß die schrittweise Absuchung und Durchforschung des unbekannten Gebietes uns mit demselben viel besser vertraut macht, als eine etwa durch Zusall gefundene brutale Synthese eines Eiweißstoffes, der einem natürlichen vollkommen gleicht. Eine erfolgreiche Durchforschung des Gebietes der Eiweißstoffe wäre aber für die Biochemie überhaupt von fundamentaler Bedeutung, da wie eingangs erwähnt, gerade die Eiweißstoffe wohl an allen chemischen Vorgängen im Organismus beteiligt sind. Mit dem Geheimnis, das noch über den Eiweißstoffen schwebt, würde auch das Rätselhafte vieler biochemischer Prozesse schwinden. Besonders scheint die schon erwähnte Beziehung zwischen den Eiweißstoffen und den Kohlehydraten neue Aussichten zu eröffnen.

Der außerordentlich inhaltsreiche Vortrag, von dem das vorstehende Referat nur ein ungefähres Bild geben kann, wurde noch durch die praktische Vorführung einiger der beschriebenen Operationen illustriert. Die sehr zahlreiche Versammlung zollte durch einen wahrhaft stürmischen Beifall dem Vortragenden Dank, dem auch Geheimer Rat Professor Dr. Witt, der den Vorsitz führte, in beredten Worten Ausdruck verlieh. *Liesche.*

Personalnotizen.

Prof. Dr. Adolf Lieben in Wien wurde zum auswärtigen Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Rom ernannt.

Dr. H. A. Wilson wurde zum Professor der Physik an dem Kings College in London ernannt.

Prof. Dr. Sigmund Gabriel, Abteilungsvorsteher des I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin ist der Charakter als Geheimer Regierungsrat verliehen worden.

Dem Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Kommerzienrat Dr. Brunck zu Ludwigshafen a. Rh. wurde das Ritterkreuz des Verdienstordens der bayerischen Krone, mit dem der persönliche Adel verbunden ist, verliehen.

Dr. Juckenack in Berlin ist zum Professor ernannt worden.

Der Oberingenieur des Simplontunnels, Dr. phil. Konrad Psussel wurde zum Honorarprofessor an der techn. Hochschule München ernannt.

Der Oberinspektor an der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Erlangen, Dr. E. von Raumer, erhielt dem Titel Professor.

Fabrikbesitzer E. Poensgen zu Düsseldorf, erhielt den Charakter als Kommerzienrat.

Dr. Viktor Hänisch, Betriebsdirektor der chemischen Fabrik Matthes & Weber, Duisburg, ist in den Vorstand dieser Fabrik eingetreten.

Prof. Dr. Dieterici hat die Berufung als ord. Professor der Physik an die Universität Rostock angenommen.

Der Prof. für Chemie, Dr. Gupe, an der Universität Genf hat seinen Ruf nach Brüssel abgelehnt.

Prof. Dr. Dietzel-Bonn hat einen Ruf als Professor der Nationalökonomie an der Handelshochschule Berlin abgelehnt.

An der K. tschechischen Universität Prag habilitierten sich Dr. J. Sebor für Elektrochemie, Dr. J. Milbaur für analytische Chemie, Dr. O. Laxa für Milch-Chemie.

Der Vorstand der chem.-techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt zu Karlsruhe, Prof. Dr. Robert Haaß ist im Alter von 58 Jahren gestorben.

Emanuel Feiler, Direktor der Dynamitfabrik Zamky bei Rostock, ist am 6. November im Alter von 47 Jahren gestorben.

Ingenieur Whitehead, bekannt durch die Konstruktion des nach ihm benannten Fischtorpedos, ist am 14. November in Shrivenham (England) gestorben.

Neue Bücher.

Feilbogen, Prof. Dr. Siegm. Alkoholmonopol und Spiritusexport. [Aus: „Jahrb. d. Export-Akad. d. öst. Handels-Museums".] (18 S.) gr. 8°. Wien, Verlag des österr. Handels-Museums 1905. M —.60

Digitized by Google

Handbuch der Physik. 2. Aufl. Hrsg. v. Prof. Dr. A. Winkelmann. Lex. 8°. V. Bd. I. Hälfte. Elektrizität u. Magnetismus. II. Mit 215 Abbildgn. 1. Hälfte. (VIII, 515 S.) Leipzig, J. A. Barth 1905. M 16.—

Herbst, Edgar, Fabrikdirektor. Kalender für die Gummiindustrie und verwandte Betriebe 1906. Ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Zelluloidbranche. Mit der Beilage: Jahrbuch der Kautschukindustrie. Dresden, Steinkopff & Springer. M 0.—

Tonindustrie-Kalender 1906. Verlag der Tonindustrie-Zeitung Berlin NW. 21. M 0.—

Bücherbesprechungen.

Die Zuckerindustrie. Von Dr. Ernst Leher, Diplomingenieur, Unterrichtsassistent am chemischen Institut der k. Universität Bonn a. Rh. Mit 11 Abbildungen. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung 1905. Ladenpreis geb. M —.80

In 95 Oktavseiten bringt der Verf. in klarer und anschaulicher Weise das Wissenswerteste aus der Zuckerindustrie; auch der Geschichte der Rohrzuckerindustrie sowie der Besteuerung, Produktion und Statistik sind besondere Kapitel gewidmet. Einige wenige fehlerhafte Angaben bei der Beschreibung der Fabrikpraxis beeinträchtigen nicht den Gesamtwert des Schriftchens, welches in erster Linie für Laien bestimmt, aber auch dem Chemiker zur Lektüre zu empfehlen ist. *pr.*

Zur Geschichte der Zuckerfabrikation (25 Jahre ohne Knochenkohle) von Dr. G. Fr. Meyer, gerichtlich vereidigtem Chemiker. Mit 35 Abbildungen im Text. Braunschweig, E. Appelhaus & Comp. 1905. M 4.—

Der Verf. ruft dem Leser die Zeit in das Gedächtnis zurück, in der sich in der Zuckerfabrikation der Übergang von der Knochenkohlenfiltration zur mechanischen Filtration vollzog. Dieser große Fortschritt ist hauptsächlich seinen Arbeiten und Anregungen zu verdanken; wenn die Darstellung aus diesem Grunde auch ein ziemlich subjektives Gepräge hat, so bietet sie dem Fachmanne doch großes Interesse. Eine recht vollständige Zusammenstellung der verschiedenen Arten von in der Zuckerfabrikation angewandten, mechanischen Filtern bildet den zweiten Teil des Buches.

Dr. H. Claassen.

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 2./1. 1906.

8m. B. 37 115. Verfahren zur Erzeugung von **Anilinschwarz** auf Wolle. Zus. z. Anm. B. 36 804. Dr. Georg Bethmann, Leipzig, Elsterstr. 41. 6./5. 1904.

10a. O. 4980. Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der **Steinkohlendestillation.** Zus. z. Anm. K. 23 537. Dr. C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr. 14./7. 1902.

12a. F. 18 900. Apparat zur ununterbrochenen Destillation bzw. Verdampfung von **Flüssigkeiten.** John Sims Forbes, Philadelphia. 24./5. 1904.

12d. N. 7675. **Hochdruck-Sandsäulenfilter** mit Strahlwaschvorrichtung. August Neumann, Berlin, Augsburgerstr. 97. 4./2. 1905.

12e. S. 20 146. Verfahren zur Reinigung von Gicht- und anderen **Gasen,** bei welchem das Gas in einem Zickzackwege eine rotierende, gelöcherte und benetzte Trommel durchströmt. Axel Sahlin, London. 12./10. 1904.

12k. T. 9918. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von **Ammoniak** aus seinen Elementen. Dr. Max Trautz, Freiburg i. B., Goethestr. 60. 3./10. 1904.

12k. Z. 4211. Sättigungsapparat für die Herstellung von **schwefelsaurem Ammoniak.** Zus. z. Pat. 161 718. Karl Zimpell, Stettin, Städt. Gaswerke. 30./3. 1904.

12o. C. 10 618. Verfahren zur Darstellung von **Pinenhydrochlorid.** Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. u. Dr. W. Naschold, Uerdingen a. Rh. 18./3. 1902.

12p. M. 24 837. Verfahren zur Darstellung cyklischer **Harnstoffe** (Pyrimidine). Zus. z. Zus.-Pat. 165 562. Fa. E. Merck, Darmstadt. 28./1. 1904.

12p. M. 27 525. Verfahren zur Darstellung von **Pyrimidinderivaten.** Zus. z. Pat. 158 591. Derselbe. 19./5. 1905.

12b. F. 20 079. Verfahren zur Darstellung von **o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.** (M.) 15./4. 1905.

26a. A. 11 726. Verfahren zur Gewinnung von **Leuchtgas** aus einem Gemisch von feiner und grober Kohle, insbesondere von Förderkohle, mit kontinuierlicher Zuführung in koksofenartigen Kammern. Adolfs-Hütte vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- und Kohlenwerke A.-G., Krosth b. Bautzen. 23./1. 1905.

29a. S. 21 040. Filterpresse zum Filtrieren der für die Herstellung künstlicher Seide bestimmten Kollodiumlösungen. Société Anonyme des Plaques & Papiers Photographiques A. Lumière & Ses Fils, Lyon. 29./4. 1905.

29b. F. 15 283. Verfahren zur Darstellung von künstlicher **Seide.** (By.) 1./8. 1901.

40a. Z. 4478. Verfahren zur Abkühlung und staubfreien Gewinnung von **Röstgut.** Albert Zavelberg, Kattowitz O.-S. 15./3. 1905.

57d. B. 39 366. Mit lichtempfindlicher Schicht versehene **Flachdruckplatten.** Otto Berger, Dresden-A., Gluckstr. 13. 3./3. 1905.

78c. H. 35 289. Verfahren zur Herstellung eines **Sicherheitssprengstoffes.** Richard Kändler, Dresden, Stephanienstr. 22. 16./3. 1905.

78e. C. 13 595. Verfahren zum Laden und Besetzen von **Sprengbohrlöchern.** Louis Cahüc, Neumarkt, Oberpf. 3./5. 1905.

Reichsanzeiger vom 4./1. 1906.

5d. M. 26 578. Verfahren zur Beseitigung der **Kaliendlauge** durch Behandlung mit Kalk und Verwendung der erhaltenen Massen zum Bergeversatz. Dr. H. Mehner, Berlin, Kurfürstendamm 239. 13./12. 1904.

8a. B. 38 606. Vorrichtung zur Behandlung von **Jute** mit Natronlauge zwecks Gewinnung eines Wolleersatzes. Ferdinand Büsser, Südende, Kr. Teltow. 26./11. 1904.

8m. B. 40 064. Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem **Indigo.** (B.) 24./5. 1905.

8n. C. 12 800. Verfahren zum **Buntätzen** von Baumwollfärbungen. (C.) 4./6. 1904.

10b. H. 30 829. Arbeitsverfahren bei der Herstellung von **Briketts** aus Kohlen (besonders

Klasse:

schlecht brikettierbaren), Koks u. dgl. mittels Wassers und gebrannten Kalkes, welch letzterer mit dem Brennstoff zusammen vermahlen wird. Desulfurit-Gesellschaft m. b. H., Breslau. 29./6. 1903.

10*b*. S. 19 221. Verfahren und Vorrichtung zum Einbinden von **Kohlenklein** durch Teer. James John Shedlock, Little Bentley b. Colchester, Engl. Vertr.: A. Elliot, Pat.-Anw., Berlin SW. 48. 24./2. 1904.

10*c*. Sch. 23 944. Vorrichtung zum Mahlen von **Torf** beim Austritt aus einer Vorzerkleinerungsmaschine. Dr. Friedrich Wilhelm Ferdinand Schultz, Berlin, Großbeerenstr. 23. 14./6. 1905.

12*k*. G. 18 555. Verfahren zur Gewinnung von **Cyanverbindungen** aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse. Erben des verstorbenen Dr. H. Gutknecht, Wiesenthal, Bad. 27./1. 1903.

12*o*. C. 13 010. 13 311 u. 13 572. Verfahren zur Darstellung haltbarer **Doppelverbindungen** von **Aldehyden** mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure. (Heyden.) 14./9. 1904, 16./1. u. 17./3. 1905.

12*o*. C. 13 311. Zus. z. Anm. C. 13 010.

12*o*. St. 8838. Verfahren zur Darstellng von **Superoxydsäuren** aus Anhydriden zweibasischer Säuren. Frederik Stearns & Co., Deroit, Michigan, V. St. A. 18./4. 1904.

12*b*. F. 18 675. Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in **p-Nitroderivate** der *α*-**Oxyanthrachinone** geeigneten Nitrokörpern. (By.) 19./3. 1904.

15*l*. C. 13 188. Glycerin und Firnis enthaltende Zusatzpaste für gewöhnliche **Flachdruckfarben.** Charlottenburger Farbwerke A.-G., Charlottenburg. 26./11. 1904.

22*a*. C. 11 771. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender **Monoazofarbstoffe.** (C.) 23./5. 1903.

22*g*. G. 21 419. Verfahren zur Herstellung von **Farbfolien.** Genthiner Cartonpapierfabrik G. m. b. H., Berlin. 2./6. 1905.

23*b*. D. 14 889. Verfahren zur Abscheidung der in **Mineralölen,** Mineralölrückständen und dgl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper. Dc. Bernard Diamond, Idaweiche O.-S. 11./7. 1904.

23*e*. M. 28 201. Verfahren zur Herstellung einer in Kohlenwasserstoffen, festen Ölen, Alkohol u. dgl. löslichen Seife aus **sulfuriertem Rizinusöl.** Carl Heinrich Meyer, Naunhof b. Leipzig. 15./9. 1905.

24*e*. C. 12 655. **Gaserzeuger.** Wilhelm Croon, Rheydt. Rhld. 15./4. 1904.

24*e*. St. 9687. Einrichtung zur Beseitigung und **Verbrennung** der **bituminösen Bestandteile** von festen **Brennstoffen** in Gasgeneratoren mit von oben nach unten geführter Verbrennung. Walther Stremme, Svedala, Schweden. 5./8. 1905.

24*h*. Sch. 23 722. Beschickungsvorrichtung für **Schachtöfen,** Gaserzeuger u. dgl. mit exzentrisch zu deren Mittelachse umlaufendem Füllkasten. Paul Schmidt & Desgraz, Technisches Bureau, G. m. b. H., Hannover. 25./4. 1905.

48*d*. U. 2711. Vorrichtung, um Rohre aus **Kupfer** und Kupferlegierungen gegen die **Einwirkung** von **Seewasser** oder salzhaltigem Wasser überhaupt zu schützen. Zus. z. Pat. 157 585. Friedrich Uthemann, Danzig-Langfuhr. 28./11. 1904.

Eingetragene Wortzeichen.

Oskito für Präparate gegen Insektenstiche. G. Hanning, Hamburg-Uhlenhorst.

Parsons' Manganesebronze für Manganbronze. The Manganese Bronze and Brass Company Limited, London.

Proterpin für Terpentinöl, Terpentinölersatz usw. Staub & Cie., Nürnberg.

Ridax für photographische Papiere. L. Gevaert & Co., Vieux-Dieu b. Antwerpen.

Sahir für chemisch-pharmazeutische und kosmetische Präparate. Ludwig Sensburg, München.

Sellagen für Heilmittel. A. Müller, Kreuznach.

Tauruman, Coronal für Schlafmittel, Heil-, Schutz- und Impfmittel. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Viscolan für Salben, Pflaster, Fliegenleim usw. Chemische Werke Mügeln bei Dresden.

Vitocol für Seifenpulver, Farben, Druckcreme usw. Charlottenburger Farbwerke A.-G., Charlottenburg.

Zinkonal für pharmazeutische Produkte. G. Siegle & Co., G. m. b. H., Stuttgart.

Patentliste des Auslandes.

Verbindungen von **Acetylen** mit Chlor. Alby Carbidfabriks Aktiebolag. Frankr. 358 146. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Reinigen von **Acetylen.** G. F. Jaubert, Paris. Belg. 188 086. (Ert. 30./11. 1905.)

Aldehydderivate. (B.) Belg. 187 976. (Ert. 30./11. 1905.)

Herstellung gesättigter **Aldehyde** und Ketone. G. Darzens. Frankr. 350 390. (Ert. 17. bis 23./12. 1995.)

Veredeln von **Aluminiumlegierungen** durch Glühen und Abschrecken. Dr. Conrad Claessen Berlin. Ung. C. 1253. (Einspr. 16./2. 1906.)

Affinierung von **Aluminiumlegierungen** durch Erhitzen und Abkühlung. C. Claessen, Berlin. Belg. 188 204. (Ert. 30./11. 1005.)

Gewinnung von **Aluminiumverbindungen** für die Herstellung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen. De Souza. Engl. 2337/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Neue **p-Amidophenyläthersulfosäure** und ein Farbstoff hieraus. (A.) Engl. 9325/1905. (Veröffentl. 4./1. 1905.)

Extraktion von **Ammoniak** aus Destillationsgasen. Brunck Engl. 15 646/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Neue Derivate und Farbstoffe der **Anthracenreihe** und ihrer Anwendung in der Färberei. (B.) Ung. A. 874, Zusatz zum Patent Nr. 34 390. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung neuer Farbstoffe der **Anthracenreihe.** (By.) Frankr. 358 271. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Roter **Azofarbstoff.** F. Klingmann und G. Kalischer. Amer. 807 119. Übertr. (C.), Neu York. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Brauner **Azofarbstoff.** Thilo Kroeber. Amer. 807 289. Übertr. Ges. f. chem. Industrie, Basel. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Lösungsmittel zur Zerteilung und Zersetzung der halbholzigen Kambiumschicht und Epidermis von **Bastfasern.** M. H. Colahan, Chicago, Ill. Amer. 806 954. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Herstellung von **Bier** durch Gärung in der Wärme. J. F. Wittemann. Frankr. 358 228. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Extraktion von **Blei** und **Silber** aus ihren

Digitized by Google

Erzen. Akkumulatoren-Fabrik A.-G., Berlin. Belg. 188 084. (Ert. 30./11. 1905.)

Trocknen von **Blut** und flüssigen Extrakten tierischer Gewebe. J. R. Hatmaker, Paris. Belg. 188 156. (Ert. 30./11. 1905.)

Herstellung von **Brennmaterialien** mit einem durch Verharzung von Kohlenwasserstoffen erzeugten Klebemittel. R. A. Le Maitre, Ixelles, J. A. Badjou, Evère, und Dr. jur. Bekaert, Brüssel. Ung. L. 1795. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung von **Briketts** aus Kohlenabfall. Th. Rouse und H. Cohn, London. Amer. 806 845. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Durchführung der Verkokung des wasserlöslichen Bindemittels in **Briketts**, um diese wetterbeständig zu machen. B. Wagner, Berlin. Ung. W. 1810. Zus. z. Pat. Nr. 33 322. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung von **Brom-** und **Jodlecithin.** Gedeon Richter, Budapest. Ung. R. 1606. (Einspr. 16./2. 1906.)

Herstellung von **Butter.** Boykin & Mitchum. Engl. 13 479/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Calcinierofen. G. N. Jeppson, Worcester, Mass. Amer. 806 894. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Herstellung von **Chlor** durch Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure. E. F. Cote und P. R. Pierron. Frankr. 358 245. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Apparat zum Wiedergewinnen der **Dämpfe** flüchtiger Lösungsmittel. Ed. Bouchaud-Praceiq, Paris. Amer. 806 866. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Verfahren zum Wiedergewinnen der **Dämpfe** flüchtiger Lösungsmittel. Jules Jean & Cie. und Raverat. Engl. 13 603/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Herstellung eines gegen **Diabetes** wirksamen Extrakts aus Cola- oder Gurunüssen und Syzygium Jambolana bzw. deren beiden Abarten. Chem. Pharmac. Laboratorium Bauer, Niederlößnitz. Ung. B. 3170. (Einspr. 9./2. 1906.)

Verfahren zur Beschickung der **Diffuseure.** F. J. Herbort. Frankr. 358 217. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Vorbereitung von **Eisenoxyd** für die Behandlung in Öfen. Wedge. Engl. 16 232/1905, 16 233/1905, 16 234/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Neuerungen an sekundären **elektrischen Elementen.** Laurence Emil Oppermann, London. Ung. O. 379. (Einspr. 16./2. 1906.)

Verfahren zur Ausziehung von **elektrischen Lichtbögen** oder Entladungen nebst Apparat zur chemischen Zersetzung und Bindung von Gasen, z. B. Luft, mittels dergl. J. J. Thoresen, Christiania, und P. Tharaldsen, Meraker. Ung. T. 996. (Einspr. 16./2. 1906.)

Elektro-Plattierapparat. L. Potthoff, Flushing, N. Y. Amer. 806 835. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Verfahren zum **Entkohlen.** Franz von Kügelgen und O. Seward. Amer. 807 034. Übertr. Willson Aluminium Co., New-York. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Behandeln von **Erzen.** H. F. Brown, Oakland, Cal. Amer. 806 774. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Reduktion von **Erzen.** H. F. Brown, Chicago, Ill. Amer. 12 424. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Sulfatisieren von **Erzen** und Metallprodukten durch Schmelzen mit Sulfaten. E. Enke, Kattowitz. Belg. 188 139 (Ert. 30./11. 1905) und Ung. E. 1010 (Einspr. 16./2. 1905.)

Grüner und gelbgrüner **Farbstoff.** Ch. Oswald, H. Loretan und Ch. de la Harpe. Amer. 807 181/1902. Übertr. Farbwerke vorm. L. Durand Huguenin & Co., Basel. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Abscheidung **fester Bestandteile** aus Flüssigkeiten. Crosfield und Markel. Engl. 5108/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Festmachen flüssiger **Fettsäuren.** A. Williame, Saint-Josse-ten-Noode, Belg. 188 059. (Ert. 30./11. 1905.)

Filzstoff für technische Zwecke. Ripert. Engl. 2974/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Gärverfahren. E. Vloeberghs, Norderwyck bei Herenthals. Belg. 188 179. (Ert. 30./11. 1905.)

Galvanisierapparat. W. A. Leonard. Amer. 806 900. Übertr. Tremont Nail Co., West Wareham, Mass. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Gas-elektrische Apparate. P. H. Thomas) Amer. 806 853. Übertr. Cooper Hewitt Electric Co., New-York. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Neuerungen an Vorrichtungen zum Ausscheiden von **Gasen** aus ihren Gemischen. Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf. Ung. P. 1909. (Einspr. 16./2. 1906.)

Herstellung von carburiertem **Generator-** oder **Wassergas.** Hutmacher. Engl. 19 595/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Pulverisieren von **Glimmer.** F. R. Tiller. Hamburg. Belg. 187 995. (Ert. 30./11. 1905.)

Bindemittel zum Befestigen von Zündmassen an **Glühstrümpfen.** L. Zucker & Co., Berlin. Ung. Z. 437. (Einspr. 9./2. 1906.)

Goldwasch- und **Ausscheidegitter.** Ch. W. Gardner, Oroville, Cal. Amer. 807 023. (Veröffentl. 12./12. 1905)

Umwandeln von **Gußeisen** in Eisen oder Stahl. Paul L. T. Héroult. Amer. 807 026. Übertr. Société Electro-Métallurgique Française. Froges, Isère. (Veröffentl. 12./12. 1805.)

Verfahren zum Schnellgerben verschiedener **Häute.** J. Misky, Pécs. Ung. M. 2461. (Einspr. 9./2. 1906.)

Färben von **Häuten,** Fellen usw. C. L. Chanel, Colombes, Frankreich. Belg. 188 043. (Ert. 30./11. 1905)

Trocknen und Konservieren von **Hefe.** Livingstone. Engl. 27 626/1904. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Verfahren zur Herstellung von elektrischen **Heizkörpern.** B. Birly und D. Szanka, Budapest. Ung. B. 3135. (Einspr. 16./2. 1906.)

Herstellung von feuerfestem, nicht hygroskopischem **Holz.** H. Rose, Frankr. 350 378. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Apparat zum Eintreiben von Flüssigkeiten in **Holz.** S. Willner, Memphis, Tenn. Amer. 807 411. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Imprägnierflüssigkeit für **Holz.** Karl Heinrich Wolman, Idaweiche O.-S. Ung. W. 1768. (Einspr. 9./2. 1906.)

Holzdestillationsretorte. J. T. Denny, Cromartle, N. C. Amer. 806 877. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Einrichtung zur Herstellung **homogener** Produkte mittels Flüssigkeiten oder verflüssigter Stoffe. Deutsche Homogenisiermaschinen-G. m. b. H., Lübeck. Belg. 188 111. (Ert. 30./11 1905.).

Herstellung einer **hornähnlichen** Masse. H. Schwarzberg. Frankr. 358 172. (Ert. 17.—23./12 1905.)

Digitized by Google

Herstellung und Zuführen von **Kalkmilch** und anderen **Reagenzien.** J. F. Wixford, St. Louis, Mo. Amer. 806 945/1906. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Kerzengießmaschine. Calderwood. Engl. 27 510/1904. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Klärapparat. P. Heyer. Frankr. 358 145. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Verfahren und Apparat zum Festmachen von **Kohlensäure.** H. S. Elworthy, Saint-Albans, England. Belg. 188 225. (Ert. 30./11. 1905.)

Goldhaltiges, selbsttonendes **Kopierpapier.** Karl Poulsen, Valby bei Kopenhagen. Ung. P. 1919. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung von **Kunstdünger,** insbesondere von gegen die bei der Fabrikation von Phosphaten und Superphosphaten vorhandenen und sich bildenden Säuren widerstehenden Stoffen. Zoltan Szavoszt, Budapest. Ung. S. 3322. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung von **Lecithinalbuminat.** Gedeon Richter, Budapest. Ung. R. 1605. (Einspr. 16./2. 1906.)

Undurchlässigmachen von **Leder,** Häuten, Pelzen. C. L. Chanel, Colombes, Frankreich. Belg. 188 042. (Ert. 30./11. 1905.)

Einrichtung zur Herstellung **lederähnlicher** Stoffe. H. Karle, Seckenheim. Belg. 188 044. Zus. zu 164 930. (Ert. 30./11.)

Elektrisches **Löten.** L. S. Lachman, Neu-York. Belg. 188 015. (Ert. 30./11. 1905.)

Verflüssigen von **Luft** und Gewinnung von Sauerstoff. R. Mewes. Frankr. 358 236. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Elektrolytische Extraktion von **Metallen** aus ihren Mineralien. M. Perreuy-Lloyd, Cureghem. Belg. 188 098. (Ert. 30./11. 1905.)

Affinieren von **Metallen** mit metallischem Calcium. F. Brandenburg und A. Wiens, Lendersdorf bei Düren und Bitterfeld. Belg. 188 085. (Ert. 30./11. 1905.)

Herstellung von Niederschlägen mit **Metallglanz** auf Metallgegenstände. C. Borgnet, Lüttich. Belg. 188 250. (Ert. 30./11. 1905.)

Behandeln von **Milchsäften** von **Kautschuk,** Guttapercha, Balata und dergl. Morisse. Engl. 7694/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Milchsäurebeize. A. A. Claflin, Littleton, Mass. Amer. 807 019. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Herstellung von **Natriumferrocyanid.** Administration der Minen von Buchsweiler, A.-G. Engl. 29 283/1904. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Nitroglycerinsprengstoffe. Deutsche Sprengstoff-A.-G. Engl. 14 958/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Ölmischung zum Sprengen von Wegen und dgl. Charles V. Potter. Amer. 807 126. Übertr. R. M. Hahn, Melbourne. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Herstellung eines **Oxyhämoglobins.** W. J. J. Hendrikszoon. Frankr. 358 161. (Ert. 17.—13./12. 1905.)

Herstellung von unregelmäßig gefärbtem **Papier.** (M.) Engl. 27 870/1904. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Herstellung von **Perboraten.** Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Rößler. Frankr. 350 388. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Behandlung von **Phosphaten** und Herstellung von chlor- und citratlöslichem Phosphat. Clemm. Engl. 9443/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Herstellung von sich direkt schwärzendem **photographischen Papier.** S. A. des Plaques & Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils, Lyon-Monplaisir. Ung. L. 1788. (Einspr. 9./2. 1906.)

Darstellung magnesiumorganischer Verbindungen der **Pinen-Haloidhydrate.** Dr. A. Hesse, Berlin. Ung. H. 2469. (Einspr. 9./2. 1906.)

Binden von **Portlandzement.** O. Emery, Crawfordsville, Ind. Amer. 806 788. (Veröffentl. 12./12. 1905).

Herstellung eines **Rizinusölprodukts.** Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G. Engl. 24 935/1905, 24 936/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Herstellung von künstlichem **Sandstein.** A. Gardeur, Brüssel. Belg. 188 228. (Ert. 30./11.)

Herstellung organischer **Säureanhydride.** Rudolf Sommer, Wien. Amer. 806 932. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Herstellung von **Sauerstoff** durch Zersetzung von Sauerstoffsalzen. G. F. Jaubert. Frankr. 350 377, (Ert. 17.—23./12. 1905.), und Engl. 24 330 1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Konzentrieren von **Schwefelsäure.** Anton Gaillard, Barcellona. Ung. G. 1902. (Einspr. 16./2. 1906.)

Vorrichtung zur Absonderung von **Schwebestoffen** aus **Flüssigkeiten.** Karl Hannig, Frankenstein. Ung. H. 2402. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung künstlicher **Seide.** H. E. A. Vittenet. Frankr. 350 383. (Ert. 17. bis 23./12. 1905.)

Herstellung geformter Stücke aus **Silicium** oder Borcarbid. F. Bölling. Frankr. Zus. 5278 und 5279/353 017. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Apparat zum Aufbewahren flüssiger **Sprengstoffe.** C. Hubert. Frankr. 358 266. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Herstellung von Verbindungen von **Stickstoff** mit Luft. Siemens & Halske, A.-G. Frankr. 358 171. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Sulfosäure und Verfahren zur Herstellung derselben. Georg Kalischer. Amer. 807 117. Übertr. (C.), Neu-York. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Gewinnung von **Terpenalkoholen.** A. Haller und C. Martine. Frankr. 350 393. (Ert. 17.—.3./12. 1905.)

Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus **Theobrominbaryum** und Natriumsalicylat. (A.) Ung. A. 893. (Einspr. 9./2. 1906.)

Thermoelektrischer Ofen. A. Wolf Fr. & Co., Frankfurt a. M. Ung. H. 2443. (Einspr. 16./2. 1906.)

Herstellung konzentrierter **Thiosinaminlösungen.** Merck. Engl. 22 533/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Generatorofen zur Behandlung von **Torf** und dergl. Materialien. F. Fleiß, Schelecken, H. Reddig, Königsberg, und M. Ziegler, Beuerberg. Ung. F. 1560. (Einspr. 9./2. 1906.)

Torfprodukt. W. H. Bunker, Lisle, Canada. Amer. 806 868. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Apparat zum **Trocknen** von Pflanzen, Früchten, Stärke und dergl. Yagn. Engl. 5225/1905. (Veröffentl. 4./1. 1906.)

Umwandeln **ungesättigter Verbindungen** in gesättigte. C. Dreymann. Frankr. 358 212. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Verfahren zum **Vergären** in drei Phasen. J. T. Board und T. H. Board, Rosencath-Wilbridge und Clifton-Bristol. Belg. 188 070. (Ert. 30./11. 1905.)

Verpacken und Aufbewahren von **Waschpulvern** mit Alkaliperoxyd. Königswarter & Ebell. Frankr. 358 267. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Digitized by Google

Klären, Altern, Verbessern von **Weinen** und **Likören** durch verlängerte Wirkung von Kälte und Luft. E. Monti. Frankr. 358 287. (Ert. 17.—23./12.)

Zellenfilter. L. Désenfans. Frankr. 358 226. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Erzeugung künstlicher Textilfäden aus **Zelluloselösungen.** Dr. E. Thiele, Brüssel. Ung. T. 1076. (Einspr. 9./2. 1906.)

Herstellung feuerfester **Ziegel** mit Hilfe eines wasserlöslichen Bindemittels. R. Bock, Smichow bei Prag. Belg. 188 202. (Ert. 30./11. 1905.)

Zinkazonaphtol-Farbstoff und Verfahren zur Herstellung desselben. Carl Elbel. Amer. 807 422. Übertr. (Kalle). (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Herstellung von **Zucker** aus Zellulose. Ch. F. Cross, London. Amer. 807 250. (Veröffentl. 12./12. 1905.)

Trocknen von **zuckerhaltigen** Früchten und Pflanzenstoffen oder von Präparaten aus solchen. J. R. Hatmaker, Paris. Ung. H. 2487. (Einspr. 16./2. 1906.)

Klären von **Zuckersäften** mittels hydroschwefliger Säure oder ihrer Salze. F. Schiller und K. Herbst. Frankr. 358 296. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Abscheidung von **Zuckersäften.** M. Weinrich. Frankr. 350 156. (Ert. 17.—23./12. 1905.)

Herstellung von **Zündhölzern.** G. A. Haffner Paris. Belg. 188 008. (Ert. 30./11. 1905.)

Verein deutscher Chemiker.

Württembergischer Bezirksverein.

Sitzung am 15./12. 1905.

Vorsitzender: Dr. Bujard, Schriftführer: Dr. Röhm. Anwesend 23 Mitglieder, 8 Gäste.

Jahres- und Kassenbericht wurden verlesen und genehmigt, und dem Vorstand wurde Entlastung erteilt. Der bisherige Vorstand wurde für das Jahr 1906 wieder gewählt in folgender Zusammensetzung:

Vorsitzender, zugleich Abgeordneter zum Vorstandsrat des Hauptvereins: Dr. A. Bujard, Vorstand des städt. chem. Laboratoriums; Stellvertreter: Professor Dr. Hugo Kauffmann; Schriftführer: Dr. Otto Röhm; Stellvertreter: Dr.-Ing. L. Sprösser; Kassenwart: Fabrikant F. Wider; Stellvertreter: Dr. A. Beißwenger sämtliche in Stuttgart.

Regierungsbaumeister Schury hielt:

„Über den gegenwärtigen Stand der Abwasserfrage in Stuttgart“,

einen interessanten Vortrag, dem folgendes entnommen wird.

Die Abwässer der Stadt Stuttgart müssen demnächst vor der Einleitung in den Neckar gereinigt werden, um der weiteren Verunreinigung des Neckars vorzubeugen. Es war deshalb durch Versuche festzustellen, welches der zur Zeit bekannten Reinigungsverfahren ohne verhältnismäßig große Kosten angewendet werden kann, unter gleichzeitiger Berücksichtigung ev. späterer Abschwemmung der Fäkalien in die Kanäle.

Die natürliche Reinigung durch intermittierende Bodenfiltration oder durch Behandlung des Abwassers auf Rieselfeldern kommt in Stuttgart nicht in Betracht, da in der Umgebung kein genügend wasserdurchlässiger Boden in der erforderlichen Ausdehnung vorhanden ist. Man hätte für durchschnittlich 300 Einwohner 1 ha, also bei der jetzigen Kopfzahl der Stuttgarter Bevölkerung 800—900 ha Rieselland nötig.

Man mußte deshalb die künstlichen Reinigungsverfahren prüfen und erbaute im Jahre 1902 eine Versuchskläranlage nach dem ursprünglich von dem englischen Chemiker Dibdin stammenden, von Anderen verbesserten biologischen Verfahren. Hier wird das Abwasser zunächst durch Rechen mit Sandfang und weiterhin durch Sedimentierbecken oder Faulraum mechanisch vorgereinigt, alsdann fließt es durch 2 hintereinander geschaltete Koks- oder Kiesfilter, aus denen es nur noch schwachgelb gefärbt abläuft. Die in dieser Anlage vom städtischen Tiefbauamt, dem städt.-chem. Laboratorium und, was die bakteriologische Seite anbetrifft, vom I. Stadtarzt ausgeführte Versuche haben ergeben, daß sich das hiesige Abwasser nach diesem Verfahren in weitgehendem Maße reinigen läßt. Es wurde festgestellt, daß schon durch die mechanische Vorreinigung in Sedimentier- oder Faulräumen ein erheblicher Reinheitsgrad des Abwassers erzielt wird, so daß man mit mechanischer Reinigung der Stuttgarter Abwässer auskommen wird, solange dieselben noch nicht durch die Einleitung der Fäkalien stark verunreinigt sind. Sollte, was übrigens durchaus noch nicht feststeht, für den letzteren Fall eine weitergehende Reinigung je nötig werden, so könnte man sich mit einfacher Filtration begnügen, da durch die Versuche ermittelt worden ist, daß die Beschaffenheit des einmal filtrierten Abwassers durch nochmalige Behandlung in einem zweiten Filter nicht mehr wesentlich verbessert wird. Für die Fische ist das geklärte Abwasser durchaus unschädlich. Allerdings sind auch noch einige Mängel vorhanden. Vor allem beansprucht das Verfahren sehr viel Platz und ziemlich viel Gefäll, außerdem bilden sich große Massen von Schlamm, deren Beseitigung nicht einfach ist.

Außer diesem sog. biologischen Verfahren wurde noch das Rothe-Degenersche Kohlebreiverfahren in einer derartigen Kläranlage der Gemeinde Tegel bei Berlin geprüft.

Neben der Erprobung dieses ebenfalls die weitgehendste Reinigung sichernden Klärverfahrens sollte durch einen Versuch hauptsächlich festgestellt werden, ob sich nicht zur Abwasserklärung statt der sonst verwendeten Braunkohle auch unser württembergischer Torf eigne. Die Versuche wurden von Schury und Bujard vorgenommen. Das Ergebnis war günstig. Das gereinigte Abwasser zeigte dieselbe gute Beschaffenheit wie das Reinwasser der hiesigen Versuchskläranlage. Der anfallende Torfbreiklärschlamm ließ sich wie der Kohlebreischlamm pressen.

Nachdem man denselben einige Tage an der Luft getrocknet hatte, war er brennbar und konnte zum Heizen des Dampfkessels der Lokomobile verwendet werden, welche die Betriebskraft für die Kläranlage liefert. Infolgedessen bereitet bei diesem Klärverfahren die Schlammbeseitigung keine Schwierigkeiten. Wahrscheinlich ist es auch möglich, aus dem Torfbreischlamm ein Kraftgas zu erzeugen. Für den Kohlebreiklärschlamm ist in einer andern Kohlebreikläranlage (Oberschönweide bei Berlin) bereits eine kleine Vergasungsanlage seit Mitte Juni ds. Js. im Betrieb. Dieselbe ist eine Generatorgasanlage, erstellt von der Köln-Deutzer Gasmotorenfabrik, und wird als Sauggasanlage betrieben. Das Gas treibt einen 60-pferdigen Motor. Zur Erzeugung einer Pferdekraftstunde sollen nach den Bremsversuchen $2^1/_4$—3 kg Schlamm, der mit 56—60% Wassergehalt zur Vergasung kommt, nötig sein. Das Gas hat einen Heizwert von 800—1000 Wärmeeinheiten. Nach dem Ergebnis des Torfbreiklärversuchs kann man auch das Kohlebrei- bezw. Torfbreiverfahren brauchen. Dasselbe hat gegenüber dem Biolog-Oxydationsverfahren manche Vorzüge (geringer Platzbedarf, kleines Gefäll, einfache Lösung der Schlammfrage).

Nach den Erfahrungen mit dem Betrieb der hiesigen Versuchskläranlage hält die Regierung in Übereinstimmung mit der Ansicht der Stadtverwaltung die Errichtung einer mechanischen Kläranlage für ausreichend. Über die Ausführung einer Kläranlage mit weitergehender Reinigung ist also bis auf weiteres keine Entscheidung zu treffen. Das Tiefbauamt hat dementsprechend Projekte für Sedimentierbeckenanlagen ausgearbeitet, welche einen weiteren Ausbau ermöglichen. Der Platzbedarf für eine Torfbreikläranlage steht gegenüber demjenigen für eine zur Doppelfiltration eingerichtete biologischen Kläranlage im Verhältnis von 1 : 10. Bis zur Ausführung der mechanischen Kläranlage wird aber noch einige Zeit vergehen, da daß flußpolizeiliche Verfahren und der Bau mehrerer Kilometer langer Hauptsammelkanäle zu beiden Seiten des Neckars vorauszugehen hat, welch letztere der Kläranlage sämtliche Abwasser von Stuttgart und seinen Vororten einschließlich Cannstatt zuführen sollen.

Die Resultate der Stuttgarter Klärversuche nach dem biologischen Verfahren sind in den Mitteilungen der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Berlin Heft 5 1904 veröffentlicht. Die Versuche in der Rothe-Degenerschen Kläranlage in Tegel mit oberschwäbischen Torf werden demnächst veröffentlicht werden.

Hofrat Dr. Hesse aus Feuerbach legte nachträglich zu seiner früheren „*Mitteilung über Yohimbin liefernde Rinden*" (siehe diese Zeitschrift **18**, 1920 [1905]) das Yohimbinchlorhydrat vor, sowie Yohimbintabletten, in welcher Form das fragliche Arzneimittel hauptsächlich Verwendung findet. Der hohe Preis dieser Präparate sei im wesentlichen dadurch bedingt, daß die aus dem Hinterlande von Kamerun zu uns kommende Rinde sehr schwer beschafft werden könne, was wieder in erster Linie darauf beruhe, daß dort so gut wie keine Verkehrswege bestehen, wie sich auch aus der vorgelegten Broschüre: „Mit der Schutztruppe durch Deutsch-Afrika", ergebe. Sollten unsere Kolonien in Afrika überhaupt prosperieren, so müßte dort zunächst für Verkehrswege gesorgt werden. Hesse kommt sodann auf „*Lecanor- und Erythrinsäure*" zu sprechen, welche die Grundlage der Orseille-Fabrikation sind. Die Farbwerte der beiden Säuren stehen zueinander im umgekehrten Verhältnis ihrer Molekulargewichte, es entsprechen etwa 3 T. Lecanorsäure, 4 T. Erythrinsäure. Nun kommt in Deutsch-Ostafrika eine Flechte (Parmelia tinctorum) vor, die 21—22% Lecanorsäure enthalte, was einer Menge von 28—30% Erythrinsäure entspreche. Die kalifornische Orseilleflechte (Roccella peruensis), welche gegenwärtig den bezüglichen Markt gewissermaßen beherrsche, enthalte nur 16—20% Erythrinsäure, so daß die afrikanische Flechte dieser bezüglich ihres Farbwertes weit überlegen ist. Leider stehe ihrer Verwendung entgegen, daß sie sich schwer einsammeln lasse, und wahrscheinlich sei sie auch nicht in großer Menge vorhanden. Hesse bespricht dann noch die Beziehungen beider Säuren, zueinander, ihr Verhalten zu Alkali bei Gegenwart von Lakmus oder Phenolphtalein als Indikatoren, und legt eine Anzahl Flechten vor, welche diese Säuren enthalten oder zu Verwechslung dieser Flechten Anlaß geben.

Professor Dr. Häußermann besprach unter Hinweis auf die in Nr. 98 der Chemikerzeitung erschienene Veröffentlichung von O. N. Witt:

„*Über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs*",

kurz das neue Verfahren von Birkeland-Eyde (s. diese Z. **19**, 37 [1906]) zur Herstellung von Salpetersäure aus Stickstoff mittels Elektrizität und zeigte Abbildungen der in Norwegen zurzeit im Betrieb befindlichen Fabrikanlage dieser Art vor.

Dr. Bujard demonstrierte

einen neuen pyrotechnischen Artikel „Knallfix",

einen Ersatz der sog. Radfahrerbombe als Schreckmittel gegen Hunde.

Er besteht aus einer vernickelten, im Innern mit Feder und Schlagbolzen versehenen, am oberen Ende quasi „eingewürgten" Messingröhre, die etwa Form und Größe eines Schwärmers größten Kalibers hat. Die Patronen hierzu bestehen aus gewöhnlichen Korken, welche in ihrem untern Teil eine Einbohrung besitzen, in welcher sich eine ganz geringe Menge eines Knallsalzes befindet, bestehend aus einer Mischung von amorphem Phosphor und chlorsaurem Kalium. Die Pfropfen werden in die Röhre eingesetzt und durch einen kurzen Ruck der in der Hand gehaltenen Röhre infolge Aufschlages des Schlagbolzens auf den Knallsatz zur Detonation gebracht. Diese Art der Anwendung ermöglicht es, mit der kleinen Menge Sprengstoff (nicht viel mehr als wie es sich in den „Amorces" für Kinderpistolen befindet) eine verhältnismäßig kräftige Detonation hervorzubringen. *Röhm.*

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. | Heft 3. | 19. Januar 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., **und Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. **37—41**

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Peterstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

C. Schwalbe: Alte und neue Zeugdruckverfahren 81.
R. Bernard: Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide 86.
D. Aufhäuser: Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittels der Bombe 89.
E. Basch: Zur Deutung technischer Wasseranalysen 92.
Neues Vakuumfilter für Laboratoriums- und Hausgebrauch mit Reinigung des Filterkörpers nach ganz neuem Prinzip 95.

Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 96; — Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 102.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York; — Die Mineralienproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika 113; — Bauxit 115; — Mailand 116; — Wien; — Köln; — Berlin 117; — Der Kupfermarkt; — Berlin; — Brieskow; — Kattowitz; — Handelsnotizen 118; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen 119; — Personalnotizen; — Neue Bücher 120; — Bücherbesprechungen 121; — Patentlisten 123.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland-Westfalen: K. Fischer: Gewinnung und Verfälschung der wichtigsten Nahrungsmittel; — Vorstand für 1906; — Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien: M. Ulle: Die rauchverzehrende und kohlensparende Feuerbrücke System Ulle, D. R. P., D. R. G. M., und deren Wirkung in sanitärer sowie ökonomischer Beziehung; — Dr. Woy: Einige interessante Fälle der Überführung von Verbrechern durch daktyloskopische und mikroskopische Untersuchungen; — Verwendung schwefliger Säure zum Bleichen von Nahrungsmitteln usw.; — Seifen und Seifenpulver mit Demonstrationen und Oxygon- und Achininseife; — Märkischer Bezirksverein: Vorstand 1906 126; — Oberrheinischer Bezirksverein: C. Schwalbe: Alte und neue Zeugdruckverfahren; — G. Keppeler: Strahlungsgesetze und ihre Verwendung zur Messung hoher Temperaturen; — Dr. Stadlmayr: Neuere Reagenzien 127; — Versammlung in Heidelberg: H. Franzen: Neuere Errungenschaften auf dem Gebiete der Gärungschemie; — H. Vieth: Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und medizinischer Wirkung in der Gruppe der Balsamika 128.

Alte und neue Zeugdruckverfahren.

Demonstrationsvortrag, gehalten vor dem Oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker in Darmstadt am 11.11. 1905.

Von Dr. C. Schwalbe.

(Eingeg. d. 8./12. 1905.)

Zur Erzeugung farbiger Muster auf Geweben kann man entweder diese aus farbigen Fäden auf dem Webstuhl herstellen oder die Farben aufmalen oder unter zu Hilfenahme mechanischer Vorrichtungen — der Druckformen — aufdrucken. Das Bemalen von Geweben ist eine uralte sich in vorgeschichtliche Zeiten verlierende Technik, die noch jetzt in China und Japan, weniger in Europa in hoher Vollendung geübt wird. Der eigentliche Zeugdruck ist sicherlich jünger; er ist übrigens nicht eine bloße, fabrikmäßige Nachahmung des Bemalens mittels mechanischer Hilfsmittel. Im Gegensatz zur Bemalung, bei der vorzugsweise *eine* Fläche des Gewebes verziert wird, gestatten gewisse Zeugdruckverfahren, das Muster zweiseitig bei vollkommner Deckung der Figuren hervorzurufen.

Als die Heimat des Zeugdruckes dürften Indien oder China in Frage kommen. Leider sind weder die alten chinesischen, noch indischen Urkunden auf ihren technologischen, speziell färberischen Inhalt hin genügend durchforscht worden, um hier Anhaltspunkte liefern zu können. Wenn nun auch die ältesten geschichtlichen Nachrichten über indischen Zeugdruck nicht über das 16. Jahrhundert zurückgehen, so ersieht man doch aus diesen Berichten zur Genüge, daß schon um 1600 in Indien eine hochentwickelte Hausindustrie bestand, die eine Jahrhunderte lange Ausbildung voraussetzt.

Als älteste Methode der Zeugmusterung wird das Bandhana-Verfahren zu betrachten sein. In ein Gewebe werden Knoten gebunden oder Schnüre eingeknüpft. Wird das so vorbereitete Gewebe in einer färbenden Flüssigkeit, z. B. einer Auflösung des reduzierten Indigfarbstoffs in der Indigküpe ausgefärbt, so entstehen entsprechend den durch Unterbindung an kapillarer Aufsaugung der Farbbrühe gehinderten Gewebspartien weiße Muster auf farbigem, hier also blauem Grunde. Türkischrote mittels dieser mühseligen, äußerst zeitraubenden Technik, weiß gemusterte Tücher sind noch bis in den Anfang des 16. Jahrhunderts hinein nach Europa importiert worden, da man erst nach Erfindung der Türkischrotätze durch Horace Koechlin derartige Muster im Abendlande erzeugen konnte.

Ein weiteres, noch heute in Ostindien geübtes Zeugdruckverfahren der alten Inder würde man heutzutage als ein *Beizdruckfärbeverfahren* bezeichnen. Nachdem das Gewebe mit fett- und gerbstoffhaltigen Stoffen — Büffelmilch und einer Myrobalanenabkochung — imprägniert worden ist, werden durch einen Trockenprozeß im Sonnenlicht diese Stoffe fixiert. Hierauf wird das Muster mit Beizflüssigkeiten mit dem Pinsel aufgemalt und etwaiges Auslaufen durch Aufstreuen von Sand verhindert, übrigens wirkt auch die Fettpräparation des Gewebes dem Auslaufen entgegen. Als Beizen dienen und dienten Eisen in

Digitized by Google

saurem Palmwein gelöst — also essigsaures Eisen, ferner Lösungen von natürlich vorkommendem Alaunstein oder Abkochungen von Casha-Blättern oder Djirak-Rinde, die, wie Driessen jüngst nachgewiesen hat, merkwürdigerweise Alaun führen. Durch Verhängen an feuchtwarmer Luft werden in der Faser des Gewebes so basische, in Wasser unlösliche Metallsalze abgeschieden. Das Gewebe wird hierauf in eine siedende Abkochung der Chay-Wurzel, einer indischen Verwandten unserer Krapppflanze — also im Alizarinbade ausgefärbt. An denjenigen Stellen, wo sich basische Tonerdesalze — in inniger Verbindung mit der Fettpräparation des Gewebes abgeschieden haben, entsteht Rot, da, wo sich Eisen befindet, ein Braun in Verbindung mit Gerbstoff Schwarz. Auf dies eben skizzierte Verfahren bezieht sich offenbar folgender Passus in der Historia naturalis[1]) des älteren Plinius: „In Ägypten malt man auch Kleider auf eine höchst wunderbare Weise, indem man die weißen Gewebe, nachdem sie gewalkt sind, nicht mit Farben, sondern mit Mitteln, welche die Farben einsaugen, bestreicht. Nachdem dies geschehen ist, zeigt sich noch keine solche an den Zeugen, sondern diese werden in einen Kessel mit kochendem Farbstoff getaucht und nach einem Augenblick gefärbt herausgezogen. Wunderbar ist, daß während sich doch nur eine Farbe in dem Kessel befindet, aus demselben an dem Kleide diese und jene, je nachdem sie sich nach der Beschaffenheit des empfangenden Mittels verändert, entsteht und nachher nicht mehr abgewaschen werden kann; so verteilt der Kessel, welcher die Farben, wenn er sie schon aufgetragen erhielte, vermengen würde, diese aus einer einzigen und malt, während es kocht. Und solche gesottene Kleider sind im Gebrauch dauerhafter, als wenn sie nicht gesotten wären".

Auf diese Angaben des Plinius wird noch zurückzukommen sein. Zuvor sei jedoch ein noch drittes Zeugmusterungsverfahren indischen Ursprungs: der Wachsdruck, beschrieben. Das Muster wird mit flüssigem Wachs in dünner Schicht auf das Gewebe aufgetragen, als Pinsel dienen eiserne Griffel oder ein mit enger Ausgußröhre versehenes Kupferkännchen. An denjenigen Stellen wo das Wachs das Gewebe nicht völlig durchdrungen hat, wird auf der linken Seite abermals mit flüssigem Wachs nachgebessert. Bringt man ein mit Wachsmusterung versehenes Gewebe in eine kalte oder lauwarme färbende Flüssigkeit, vorzugsweise in eine Indigküpe, so kann die Farbbrühe nur an den nicht von Wachs bedeckten Stellen eindringen. Entfernt man nun nach dem Färben und Auswaschen das Wachs durch Ausschmelzen in einem Sodahaltigen heißen Seifenbade, so hinterbleibt ein weißes Muster auf blauem Grunde. Das spröde Wachs bricht jedoch leicht beim Einbringen in das Färbebad, wenn man das Gewebe falten oder bewegen muß. Durch die feinen, entstehenden Haarrisse dringt färbende Flüssigkeit und erzeugt zarte Äderungen. Anfangs mag dieser Effekt ein unbeabsichtigter gewesen sein; später wurde man sich der hohen künstlerischen Wirkung der scheinbar regellosen Äderung bewußt und erzeugte sie absichtlich durch Zerbrechen und Zerknittern des Wachsüberzuges. Noch heute wird diese Technik, die Batik-Technik, von den Eingeborenen Javas geübt. Die prächtigen Lendentücher „Sarongs" und Kopftücher sind oftmals in Europa Mode gewesen und nachgeahmt worden. Gerade jetzt lebt diese Technik wieder dank der Bemühungen holländischer und deutscher Künstler auf.

Beim Wachsdruckverfahren können nur kalte Farbbrühen angewendet werden, vorzugsweise also die Indigküpe. Will man andere Farben in heißen Bädern ausfärben, so wird dies dann möglich, wenn an den vom Wachs nicht bedeckten Stellen Metallbeizen aufgetragen werden. Die Kombination des Beizdruckfärbeverfahrens mit dem Wachsdruck ergibt zahlreiche Farbtöne: In der Küpe bei zweimaligem Ausfärben Hellblau und Dunkelblau und Weiß; im Krappbade (Chaywurzelbade) Rot und Schwarz, durch Übereinanderfallen von Rot und Schwarz Braun, von Hellblau und Rot Lila. Wird nun noch Gelb aufgetragen, indem man in Mischung mit Alaun einen gelben Pflanzensaft aufmalt, der schon beim bloßen Verhängen ein echtes Gelb gibt, so hat man außer Gelb beim Überdruck auf Blau noch Grün.

Die geschilderten Verfahren kennzeichnen sich samt und sonders als Methoden des örtlichen Färbens. Gedruckt, bzw. gemalt wird immer nicht die Farbe, sondern die Reserve oder Beize. Zum Aufbringen der Reserven und Beizen dienten außer dem Pinsel und Griffeln auch Druckformen oder Modeln, Stempel aus Holz oder Metall, die das Muster in erhabenen Konturen enthalten. Werden diese Stempel mit Beizen bestrichen oder, wenn aus Metall, in heißes Wachs gedrückt, so entstehen beim Aufsetzen auf das Gewebe die Muster.

Die ältesten Druckformen dieser Art sind im Gräberfeld von Achmim Panopolis in Ägypten von R. Forrer[2]) aufgefunden worden; sie stammen voraussichtlich aus dem 7. Jahrhundert n. Chr. Die gleiche Fundstätte lieferte auch eine Anzahl von bedruckten Gewebresten. Unter diesen, die etwa dem 4.–6. Jahrhundert n. Chr. angehören, finden sich auffallend wenige Stücke, die nach dem Krappverfahren oder mittels Wachsdruck hergestellt sind, dagegen zahlreiche in Ölfarbendruckmanier, d. h. die Pigmentfarben, Mineralfarben, wie Mennige, Rußschwarz u. a. m. werden mit Öl angerieben auf den Stoff aufgedruckt. Da Leinöl allmählich erhärtet, wird das Gewebe an den gemusterten Stellen hart und undurchlässig, auch tritt das Öl häufig an den Konturen aus und gibt zu häßlichen Rändern Anlaß. Der Ölfarbendruck steht also auf einer sehr viel niederen Stufe als die schon geschilderten indischen Verfahren. Nun stammt die oben erwähnte Notiz des Plinius aus dem 1. Jahrhundert n. Chr. Danach hätte das weit höher als Ölfarbendruck stehende Beizdruckfärbeverfahren in jener Zeit in Ägypten Ausübung gefunden. Nach der Ansicht von Forrer, Jenny-Trümpy u. a. ist diese Kunst mit

[1]) 35. Buch. Zitiert nach der in Jenny-Trümpy: „Handel und Industrie im Canton Glarus 1904" gegebenen Übersetzung.

[2]) Vgl. R. Forrer: Die Zeugdrucke der byzantinischen, romanischen, gothischen und späteren Kunstepochen, Straßburg 1894. Die Kunst des Zeugdruckes, Straßburg 1898.

Digitized by Google

dem Einfall der Araber in Ägypten verloren gegangen. Es ist aber recht unwahrscheinlich, daß eine Hausindustrie, durch allmähliche Entwicklung zur Blüte gebracht, völlig verschwindet; vielleicht darf man eher mutmaßen, daß die bei den regen Handelsbeziehungen der Römerzeit glaubhafte gelegentliche Ausübung eines indischen Verfahrens in den Stürmen des Unterganges des römischen Weltreiches verschwindet, weil es niemals zum selbsterworbenen Erfahrungsschatz der Ägypter gehörte.

Die Ölfarbentechnik beherrscht das ganze Mittelalter; sie wird hauptsächlich für Tapeten angewendet. Die Tapeten oder Wandteppiche des frühen Mittelalters sind meist Gold- und Silberdrucke auf Leinen oder Seide. Sie charakterisieren sich als Nachahmungen kostbarer gold- und silbergestickter Gewebe sarazenischen oder byzantinischen Ursprungs. Für Bekleidungszwecke werden bedruckte Gewebe nur selten angewendet; nur da, wo es auf eine billige Nachahmung, auf leichte Waschbarkeit ankommt, wie sie bei den wertvollen Brokatgewändern eben nicht vorhanden war. So bestehen die liturgischen Gewänder der Priester zu Pestzeiten aus Geweben mit Ölfarben bedruckt. Da diese im Gegensatz zum eigentlichen Ornat waschbar sind, ist die Ansteckungsgefahr geringer.

Die älteste Beschreibung der Ölfarbentechnik stammt aus dem Anfang des 15. Jahrhunderts und findet sich im Trattato della pittura des Cennino Cennini. Eine weitere Beschreibung enthalten die Aufzeichnungen des Nonnenklosters zu St. Katharina in Nürnberg, die etwa um die Mitte des 15. Jahraunderts niedergeschrieben worden sind. Wie sehr die Ölfarbendrucke Surrogate sind, ersieht man aus deutlichsten aus der Kostümgeschichte des 16. Jahrhunderts. Zu dieser Zeit, da in Deutschland großer Luxus herrschte, und Sammt und Seide selbst in Bürger- und Bauernkreisen im Gebrauche war, verschwand der Ölfarbendruck fast vollständig, da man die schönere buntgewebte Ware vorzog.

Im Anfang des 17. Jahrhunderts — 1608 — gelangten durch Vermittlung der holländischen Ostindienkompagnie zum ersten Male indische bedruckte Kattune, chits, indiennes Zitze, wie man sie damals nannte, in das Abendland. Diese schön gemusterten Gewebe, echt in den Farben, dabei schmiegsam und porös, fanden so rasch Anklang, daß die Holländer nicht nur für ihre Rechnung von den Eingeborenen in Indien Druckwaren anfertigen ließen, sondern bald selbst Fabriken in Holland anlegten. Bleibt es immerhin auffällig, daß man im Abendland, trotz hoher Kultur in vielen Dingen, im Zeugdruck bei der Ölfarbenmanier stehen geblieben war, so muß doch auch betont werden, daß es an geeignetem Material für die indischen Verfahren fehlte, an der Baumwolle. Zwar gelangte die Baumwollspinnerei in Deutschland und der Schweiz im 13. Jahrhundert zu vorübergehender Blüte; im allgemeinen verfügte man aber doch nur über Wolle und Leinen. Wolle ist aber für das Beizdruckfärbeverfahren und für den Wachsdruck gar nicht geeignet, da auch diejenigen Stellen des Gewebes, die weiß bleiben sollen, sich sehr leicht während der Waschoperationen anfärben. Außerdem kann in einer heißen Waid- oder Waidindigoküpe nicht mit Wachsreserven gearbeitet werden, erst die Einführung des Indigos in größeren Massen gestattete die Anwendung reiner mäßig warmer Indigküpen und damit des Wachsdrucks.

Sehr bald bildeten die Holländer die primitiven indischen Verfahren, die nur für Länder passen, denen der Begriff der Kostbarkeit der Zeit noch mangelt, weiter aus. Die Beizflüssigkeiten werden mit verdickenden Stoffen, Stärke u. a. m. aufgetragen. Da die Farben nun nicht mehr ausfließen, ist weitgehende Anwendung der Druckformen möglich. An Stelle des Alauns tritt die leichter basische Salze abspaltende arsenigsaure, später die essigsaure Tonerde. Die Wachsreserve wird von der Pfeifentonreserve ersetzt, da diese sich leichter mit Druckformen aufdrucken läßt als die nur heiß flüssige unbequeme Wachsreserve. Diese Reserve bestand aus Gemischen von Pfeifenton, Kupfersalzen, Öl, Gummi und Stärke. Die Kupfersalze wirken oxydierend auf den reduzierten Indigfarbstoff; es schlägt sich auf der Reserve sofort eine Schicht von blauem Indigofarbstoff nieder, der eine Schutzschicht gegenüber weiterem Eindringen der Flüssigkeit in die Reserve bildet.

Trotz ängstlicher Geheimhaltung verbreiten sich die indisch-holländischen Zeugdruckverfahren sehr schnell. In Deutschland opferte Neuhofer in Augsburg um das Jahr 1690 sein Vermögen, um authentische Nachrichten aus Holland zu erlangen. Als dies schließlich gelang, fand er freilich in seinen Erfolgen reiche Entschädigung für alle Opfer. Dank seiner und Schüles Bemühungen schwingt sich Augsburg zum bedeutendsten Druckzentrum des 17. Jahrhunderts auf.

Aber auch in Frankreich und England findet der Zeugdruck günstigen Boden. Durch die ostindischen Kompagnien dieser Länder kommen indische Vorbilder über die Grenze. In Frankreich hatte sich um die Gegend von Rouen eine vielversprechende Druckindustrie angesiedelt, als die in ihrem Erwerbe beeinträchtigten Wollen- und Seidenproduzenten und -industriellen Verbote der Einfuhr wie der Fabrikation durchsetzten. Das unheilvolle Edikt von Nantes vertrieb schließlich auch noch diejenigen Elemente, deren Tatkraft das Aufblühen der neuen Industrie zu danken war.

In England herrschten ähnliche Verhältnisse. Verbote hielten auch hier die Entwicklung des Baumwolldruckes zurück. Infolgedessen fanden aber Seiden- und Leinendruck ausgiebige Pflege. Eine Reihe wichtiger Erfindungen wurde auf englischem Boden gemacht. So die Entdeckung, daß sich Beizen mittels organischer Säuren ätzen lassen, indem das basische Beizsalz an den betroffenen Stellen in lösliches Salz übergeht beim nachherigen Ausfärben und ein weißes Muster entsteht. Höchst eigenartig ist ferner das Golgasverfahren. Zwei Metallplatten sind in genau gleicher Weise mit Ausschnitten in Form des Musters versehen. Werden Gewebe zwischen solchen Platten stark eingepreßt und Farblösungen oder Ätzmittel durch die Ausschnitte auf das Gewebe gebracht, so wird dieses nur an den nicht gepreßten, also den Ausschnitten entsprechenden Stellen gefärbt oder geätzt. Wie man sieht eine ins

by Google

maschinelle übertragene Bandhana-Färbemethode. Neben den indischen Verfahren kam von der Schweiz her im 17. Jahrhundert eine weitere Drucktechnik auf. Werden wässrige Farblösungen mit Beizlösungen vermischt auf das Gewebe aufgedruckt, so erfolgt beim feuchtwarmen Verhängen eine Verbindung von Beize und Farbe und eine leidlich echte Fixierung. Das bisher in zwei Operationen sich abspielende Druckverfahren: Aufdruck der Beize, Ausfärben des zur Fixierung der Beizen feucht verhängten Gewebes, wurde in einer Operation durchführbar. Da man die Gemische von Farbe und Beize zusammen direkt im Aufdruck auf dem Drucktisch, der Tafel, benutzte, sprach man von Tafel- oder Applikationsverfahren. Solche Tafelfarben waren z. B. Schwarz aus Blauholz auf Eisen oder Kupfersalzen, oder Galläpfelauszug mit Eisensalzen; Gelb Kreuzbeeren oder Gelbholz mit Alaun, Rot mit Rotholz oder Cochenille und Alaun, Lila Blauholz mit Alaun, Sächsischblau Indigodisulfosäure. Echter als Sächsischblau war das sogenannte Englischblau: Pinsel- oder Schilderblau. Um 1740 verwendete man in England ein altindisches Verfahren der Reduktion des Indigos mit Schwefelarsen oder Auripigment, indem man eine dicke Paste von derartig reduziertem Indigo mit Pinseln auf dem im übrigen fertig bedruckten Gewebe „einschilderte." Eine Verwendung des Reduktionsgemisches im Chassis, dem Farbtrog der Drucker, war wegen der außerordentlich raschen Oxydation des Gemisches untunlich. Später ersetzte man — auch wieder in England — die Reduktion des Indigos mit dem giftigen Auripigment durch Reduktion mit Eisenvitriol und Kalk.

Nicht nur in bezug auf Ausbildung neuer Druckverfahren stand England im 18. Jahrhundert an der Spitze der Zeugdruck betreibenden Völker. In England versuchte man zuerst die maschinelle Ausgestaltung der neuen Industrie. Die Erfindung der Dampfmaschine, der mechanischen Baumwollspinnerei verbilligten die Baumwollgewebe derartig, daß für die Massenproduktion die Handdruckverfahren bald nicht mehr ausreichten. Aus den Maschinen zum Gaufrieren, Pressen der Sammete mag die Walzendruckmaschine hervorgegangen sein. Während beim Handdruck oder Perrotine (Plancheplatten-)druck erhabene Druckformen abwechselnd mit Farbe bestrichen und auf das Gewebe gepreßt werden, arbeitet die vertieft gravierte Druckwalze kontinuierlich; durch die Speisewalzen wird andauernd Farbe zugeführt, der Überschuß an Farbe wird ununterbrochen durch das Rakelmesser abgestrichen, und fortlaufend wird die Gewebebahn bedruckt. Ein Fortschritt von ungeheurer Bedeutung. England ist fortan das Land der Massenfabrikation. Wenn auch auf dem Kontinent der Walzendruck bald eingeführt wird, ist die Tendenz daselbst mehr auf Ersinnung neuer Muster und Farben gerichtet als auf Herstellung von Dutzendware. Wie in Frankreich unter der Regierung Ludwigs XVI. bedruckte Kattune Mode werden, wie der Schweizer Oberkampf in Jouy bei Paris eine Zeitlang die führende Rolle in der Zeugdruckindustrie spielt, wie die Koloristen der Mühlhäuser Gegend bald mit ihm wetteifern und nach der Einnahme von Paris und der Einäscherung der Fabrik in Jouy Mühlhausen das Erbe antritt, das alles in seinen hochinteressanten Einzelheiten zu schildern, würde hier zu weit führen.

Aus der Weiterentwicklung der Zeugdruckindustrie, die mit der Entwicklung der chemischen Wissenschaft parallel geht, seien nur noch einzelne hervorragende Neuerungen herausgegriffen.

Ende des 18. Jahrhunderts hatte man in England beobachtet, daß die Farben auf Wolle sich besser fixieren, wenn die bedruckten Gewebe in Tücher eingehüllt, heißen Wasserdämpfen ausgesetzt werden, indem die Farbe mehr ins Innere des Gewebes eindringt. Die gleiche Erfahrung machte man an baumwollenen Geweben; an Stelle der Tafelfarben treten die Dampffarben.

Eine hervorragende Leistung des Anfang des 19. Jahrhunderts war ferner die Weißätze türkischrot gefärbter Gewebe. Es wurde bei Besprechung altindischer Verfahren erwähnt, daß man noch im 19. Jahrhundert weiße Muster auf türkischrotem Grunde entweder aus Indien importiert oder nach dem Bandhanaverfahren hergestellt habe. Horace Koechlin in Mühlhausen fand 1820 ein Verfahren, diese echteste aller Farben weiß zu ätzen. Koechlin druckte Zitronensäure auf und zog nach dem Trocknen das Gewebe durch eine alkalische Chlorkalkbrühe, die „cuve décolorante". Das lokal durch Zitronensäure entwickelte Chlor zerstörte das Rot, man erhielt weiße Ätzeffekte. Wurden der Zitronensäure chlorbeständige Farben wie Berliner Blau und Chromgelb beigefügt, so ließen sich farbige Ätzeffekte erreichen.

Es hat sehr lange gedauert, bis zum Jahre 1883, bis man die schwierige cuve décolorante durch eine andere Ätzmethode ersetzen lernte, die vor allem die Anwendung eines gegen alkalische Seifenlösungen beständigeren Blaus als Berliner Blau es ist, gestattete. Man hatte beobachtet, daß starke Alkalien das Türkischrot zerstören, man wußte ferner, daß mit Alkali und Traubenzucker Indigo reduziert werden kann. Mit Hilfe dieser beiden Beobachtungen schufen Schliefer & Baum in Elberfeld ihr berühmtes Indigo-glukose-Druckverfahren und den ebenso wichtigen Blaurotartikel. Wird ein Gewebe mit Traubenzucker imprägniert getrocknet und dann mit einem Gemisch von Indigo und Natronlauge bedruckt, so kann man durch Einwirkung luftfreien Dampfes[3]) eine lokale Reduktion des Indigofarbstoffes hervorrufen. Der reduzierte Indigo, das Indigweiß, wird vom Dampf gelöst und dringt in das Innere der Faser. An der Atmosphäre oder im lufthaltigen Wasser findet sehr rasch wieder Oxydation statt, der blaue Farbstoff scheidet sich nunmehr aber nicht nur auf, sondern auch in der Faser ab und ist also sehr echt fixiert. Wird die Alkali-Indigomischung

[3]) Für das Laboratorium ist der von Binz in seiner „Verwendung der wichtigeren organischen Farbstoffe" Bonn 1905 angegebene Dämpfer, insbesondere in verzinntem Kupfer ausgeführt, sehr empfehlenswert.

Digitized by Google

auf einen türkischroten, mit Traubenzucker präparierten Stoff gedruckt, so wird der Türkischrotlack in lösliche Körper übergeführt, an seine Stelle tritt das Indigoblau. Bemerkt sei noch, daß man in neuerer Zeit es vorzieht, das Verfahren umzukehren, also dem Indigoaufdruck erst das Ausfärben in Alizarinrot (Türkischrot) folgen läßt.

Handelt es sich um zarte feine Muster, die weiß auf blauem Grunde erscheinen sollen, so ist es unvorteilhaft, den blauen Grund zu drucken, man wird lieber das Muster herausätzen. Beim Indigo, diesem äußerst echten Blaufarbstoff, gelang dies durch die Chromatätze. Wird ein Alkalichromat auf indigblaues Gewebe aufgedruckt, getrocknet und das Gewebe nun durch ein Gemisch von heißer Schwefelsäure und Oxalsäure gezogen, so wird der Indigofarbstoff zerstört; ein weißes Muster auf blauem Grunde erscheint.

Gaben die Fortschritte der chemischen Wissenschaft fortdauernd Anlaß zu einer Fülle von wertvollen und interessanten Zeugdruckmethoden mittels der altbekannten Pflanzen- und Tierfarben, so verursacht die Einführung der künstlichen Teerfarben eine vollständige Umwälzung auf dem Gebiete des Zeugdrucks. Es ist hier nicht möglich, die vielseitige Anwendung, die basische Farben und später die Salzfarben im Zeugdruck fanden, zu schildern. Neben den Teerfarben wurden allmählich aber auch einzelne Zwischenprodukte, Ausgangsmaterialien für diese Farben, von Bedeutung für die Koloristik.

Die Entdeckung von Lightfoot, daß Anilinsalze unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln grüne bis schwarze Farben geben, ermöglichte es, ein sehr echtes Schwarz, echter als die bis dahin verwendeten Blauholz- und Gallapfelschwarz, als Zeugdruckfarbe zu erzeugen. Wird ein Anilinsalz mit chlorsaurem Salz unter Zusatz gewisser Stoffe wie Schwefelkupfer, Vanadverbindungen u. a. m. auf die Faser gebracht, so entwickelt sich durch Erwämen in feuchter Luft die schwarze Farbe. Ein Verfahren, das Anilinschwarz weiß oder farbig zu mustern, erfand Prudhomme. Anilinschwarz braucht zu seiner Entstehung Mineralsäure. Wird die Mineralsäure abgestumpft, so kann sich auch kein Schwarz entwickeln. Prudhomme bedruckte nun ein weißes Gewebe mit einer Reserve aus alkalisch reagierenden Stoffen, Natriumacetat, Natriumsulfit, Natronlauge, Tonerdenatrium, nachdem das Gewebe zuvor mit einer Lösung von Anilinsalz, chlorsaurem Natrium und Ferrocyankalium imprägniert worden war. Aus Anilinsalz und Ferrocyankalium entsteht ferrocyanwasserstoffsaures Anilin, dieses entwickelt in Verbindung mit chlorsaurem Natrium bei mäßigen Temperaturen nur sehr langsam den schwarzen Farbstoff. Momentan aber entsteht dieser, wenn ein so behandeltes Gewebe dem strömenden Wasserdampf ausgesetzt wird. Durch dieses Verfahren ist es also möglich, auf schwarzem Grunde weiße oder farbige Muster zu erzeugen. An der Ausarbeitung des Anilinschwarzes für Zeugdrucke und Färberei haben sich zahlreiche Forscher beteiligt, insbesondere an dem Problem, ein völlig unvergrünliches Schwarz herzustellen; ich nenne hier nur Namen wie Kertesz von der Firma Cassella & Co.; Kallab vom Hause K. Oehler.

In dem Bestreben, die Farben auf und in der Faser erst zu erzeugen, sie dadurch noch fester zu fixieren, als es durch Aufbringen der fertigen Farbe möglich ist, hat man außer dem Anilin noch weitere Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie angewendet. Die einfache Reaktion der Bildung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindung und Phenol oder Amin ist nicht nur in der Farbenfabrik, sondern auf der Faser durch den Färber oder Zeugdrucker bewerkstelligt worden. Seit etwa 10—15 Jahren haben sich, vorzugsweise dank der Bemühungen der Höchster Farbwerke, die sogenannten „Eisfarben" in den Zeugdruckereien eingeführt. Nachdem das Gewebe mit einer alkalischen Auflösung von β-Naphtol durchtränkt und getrocknet ist, wird es durch eine Diazolösung gezogen. Vorzugsweise sind die Diazolösungen aus p-Nitranilin, α-Naphtylamin, daneben noch u. a. Dianisidin für die Erzeugung von Rot, Bordeaux und Blau im Gebrauch. Diese Farben haben den Vorteil, ganz unlöslich, sehr licht und waschecht und sehr billig zu sein. Sie haben infolgedessen weitgehendste Anwendung gefunden. So sollen vom p-Nitranilin jährlich über 1 Million kg für Diazotierungszwecke verbraucht werden.

Die Diazolösungen lassen sich nach Zusatz geeigneter Verdickungsmittel wie Traganth u. dgl. im dicksten Druck benutzen. Immerhin ist es, abgesehen von der großen Zersetzlichkeit der Druckfarbe, unter Umständen vorteilhaft, die Muster nicht im direkten Druck, sondern durch Reservieren oder Ätzen zu erzeugen. Ersteres gelingt verhältnismäßig zufriedenstellend mit Zinnsalz oder Kaliumsulfit. Letzteres, das Ätzen, zu ermöglichen, hat dagegen ungeheuere Schwierigkeiten gemacht, da die Eisfarben gegen Reduktionsmittel äußerst beständige Körper sind. Eine große Zahl von Vorschlägen ist gemacht worden, unter denen die Schmidsche Zinnsalzätze, das Azorongeant der Höchster Farbwerke, bestehend aus Zinnsalz, Acetin und zitronensaurem Ammonium, genannt sei. Die endliche Lösung des Problems gelang mit Hilfe der Hydrosulfite. Von der Indigofärberei her kannte man die mächtige Reduktionskraft des Natriumhydrosulfits, der Verbindung von der Formel $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, wie sie von Bernthsen und seinen Mitarbeitern endgültig festgelegt worden ist. Man hatte nun bald nach Einführung des Hydrosulfits in die Färbetechnik versucht, die Komponenten dieses Reduktionsmittels, Zinkstaub und Natriumbisulfit, im Gemisch zwecks Ätze der Eisfarben aufzudrucken. Aber abgesehen davon, daß der Zinkstaub sich in die Gravüre der Druckwalze setzt und das Drucken schwierig und ungleichmäßig macht, ist die Haltbarkeit dieser Druckfarbe sehr mangelhaft. Auch das feste Hydrosulfit, wie es die Badische Anilin- und Soda-Fabrik schon vor einer Reihe von Jahren in den Handel brachte, war noch zu unbeständig, und die Ätzwirkung ließ zu wünschen übrig. Im Jahre 1901 empfahlen nun die Höchster Farbwerke einen Zusatz von Formaldehyd zur Zinkstaub-Natriumbisulfit-Ätzfarbe zur

Digitized by Google

Erhöhung der Haltbarkeit. Man dachte zunächst wohl daran, die Beständigkeit des Bisulfits durch Bildung eines Additionsproduktes zu erhöhen. Im Jahre 1902 fanden nun aber fast gleichzeitig die Chemiker der Zündelschen Kattunmanufaktur: Baumann, Frossard, Thesmar und Schwarzer einerseits, Kurz in Darnestal bei Rouen andererseits, daß die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit eine hervorragende Ätzwirkung mit guter Haltbarkeit vereinen. Derartige Produkte sind in der Folge unter dem Namen Hydrosulfit NF von den Höchster Farbwerken, als Hyraldit C von der Firma Leopold Cassella & Co. in den Handel gebracht. Diese neuen Ätzmittel vermochten das Pararot, (p-Nitranilin + β-Naphtol) rein weiß zu ätzen, dagegen gelang es zunächst nicht, auch das Eisbordeaux (α-Naphtylamin-β-naphtol) völlig weiß zu ätzen. Die Studien der Zündelschen Chemiker sowie die von Bernthsen und seinen Mitarbeitern, Bazlen, Dehnel, Reinking, Labhardt, durchgeführten Untersuchungen brachten nun die Erkenntnis, daß sich das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit in zwei Verbindungen, schon durch fraktionierte Kristallisation in oxymethylschwefligsaures Natrium und formaldehydsulfoxylsaures Natrium — ich folge hier der Bernthsenschen Nomenklatur — spalten läßt.

$$\begin{array}{c} SONa \\ | \\ O \\ | \\ SO_2Na \end{array} + 2CH_2O + H_2O = \begin{array}{c} SONa \\ | \\ O \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{c} SO_2Na \\ | \\ O \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Den Chemikern der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist auch die technische Isolierung des formaldehydsulfoxylsauren Natriums gelungen. Die genannte Firma bringt es unter dem Namen Rongalid C in den Handel. Mit diesem Präparat sowie mit einigen inzwischen ebenfalls konzentrierten Marken von Hydrosulfit NF und Hyraldit ist man imstande, auch das α-Naphtylaminbordeaux rein weiß zu ätzen, wie dies an der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellten prächtigen Sammlung von Ätzeffekten auf Eisfarbengrund zu sehen ist.[4]) Natürlich hat man bald versucht, neben weißen Ätzeffekten auch farbige herzustellen. Bei der Verwendung basischer Farben begegnete man zunächst dem Übelstand, daß die basische Farbe aus Farbstoff und Tannin eines Zusatzes von Säure bedarf, damit nicht vorzeitig Lackbildung eintritt. Säure aber verträgt wiederum die Formaldehydhydrosulfitätze nicht. Die Zündelschen Chemiker haben im Phenol, Jeanmaire im Anilin geeignete Stoffe gefunden, um die Tanninlackbildung zu verhüten und den basischen Farbstoff in Lösung zu halten.

[4]) Es sind übrigens nach neuerlichen Veröffentlichungen (vgl. Z.-Farben u. Textilindustrie **4**, 554, 559 [1900]) Zusätze von alkalischem Eisensalz oder Eisensalz und Natriumnitrit erforderlich, wie dies bereits Kertesz in der Diskussion zu diesem Vortrag hervorgehoben hat. C. S.

Die Hydrosulfitätzen sind weiterhin noch für das Gebiet des Wolldruckes von außerordentlicher Bedeutung geworden, freilich hat man noch mit Schwierigkeiten zu kämpfen, da die Wollfaser die Reduktionsprodukte der Farbstoffe hartnäckig zurückhält, so daß sich unter Umständen die Farben zurückbilden. Durch Zusatz von Zinkoxyd schönt man vorderhand das Weiß.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß mittels des Hydrosulfits das Haus Cassella & Co. in Frankfurt a. Main das schwierige Problem des direkten Druckes der sehr echten, für Kupferwalzen aber wegen des bisher zum Lösen notwendigen Schwefelnatriums gefährlichen Schwefelfarben wesentlich gefördert hat.

Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide.

Nach R. Bernard.

Der Moniteur scientifique (1905, 321) bringt nachstehende übersichtliche Zusammenstellung:

1. Die Chardonnetseide. Der Chardonnetschen Verbesserung seines Verfahrens durch Anwendung wasserhaltiger Nitrozellulose haben auch andere Erfinder einiges nachgetragen, so Douge (amerik. Pat. 699 155), der feuchte Nitrozellulose bei 25—30° trocknete und ein Produkt mit 6—10% Wassergehalt erzielt, ferner Stoerk (engl. Pat. 26 982/1902), der mit einem solchen von 12—20% arbeitet. Andere machten es sich zur Aufgabe, die Stabilität der Nitrozellulose zu erhöhen; Schulz (D. R. P. 133 954) erhitzt sie zu diesem Zweck mit Wasser unter einem Druck von 3 Atm., Selwig (D. R. P. 150 319) behandelt sie in einer Zentrifuge mit überhitztem Wasserdampf, Douge (amerik. Pat. 699 155) wendet Natronlauge an. Die Société anonyme de Droogenbosch schließlich (engl. Pat. 5076/1901) erreicht den Zweck durch Waschen des Pyroxylins mit Ammoniak und Trocknen mit heißer, ammoniakalischer Luft.

Vielfache Bestrebungen sind darauf gerichtet worden, die Spinnbarkeit des Kollodiums durch Verminderung seiner Viskosität zu erhöhen. Lehner (D. R. P. 82 555) erreicht diesen Zweck durch Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure, Chardonnet durch einen solchen von Aldehyd, Äthylschwefelsäure oder Aluminiumchlorid, Bonnaud mit Kopalharzlösung in Rizinusöl (franz. Pat. 315 052), Sénéchal de la Grange (schweiz. Pat. 22 680) mit Kautschuklösung und Zinnchlorür. Duquesnoy (D. R. P. 135 316) löst Nitrozellulose in Aceton, Essigsäure und Amylalkohol, Strehlenert (engl. Pat. 22 540/1896) vermindert die Hykroskopizität der Faser durch Zusatz von Benzaldehyd, Formaldehyd oder Paraldehyd usw.

Die neueren Fortschritte im Denitrieren rühren her von Richter (D. R. P. 125 392 und 139 899), der eine Lösung von Kupferoxydulhydrat in Ammoniak mit oder ohne Zusatz von metallischem Kupfer oder auch eine solche von Kupferchlorür

Digitized by Google

und alkalischen oder erdalkalischen Chloriden, mit oder ohne Metallkupfer zur Anwendung bringt. Knöfler verwendet zu diesem Zweck Formaldehyd. Die besten Denitrierungsmittel in praktischer Hinsicht sind indes die Sulfhydrate: Natriumsulfhydrat, das kalt reagiert, Magnesiumsulfhydrat, welches schnell wirkt und billig ist, und Ammoniumsulfhydrat, das warm angewendet wird. Das Calciumhydrat ist wenig empfehlenswert, weil es den Faden hart und brüchig macht (Knöfler, franz. Pat. 247 855).

Die Festigkeit der Baumwolle nimmt durch das Nitrieren, namentlich aber das Denitrieren, bedeutend ab, wie folg. Tabelle zeigt (Bronnert):

	Zerreißfestigkeit.
Gebleichtes Baumwollgarn	825
„ „ feucht	942
Gebl. Baumwollgarn nach dem Hexanitrieren (mit konz. Nitriersäure) trocken	884
Dasselbe feucht	828
Dasselbe nach dem Denitrieren trocken	529
Dasselbe feucht	206

Die starke Verminderung der Fadenfestigkeit nach dem Denitrieren bestätigt die Ansicht von Blondeau (Ann. Chim. **68**, 462), daß das Nitrieren die Faserstruktur angreift; die denitrierte Nitrozellulose wäre somit eine molekular veränderte Zellulose.

2. Kunstseide aus Viskoid. Das durch Wechselwirkung von Alkalizellulose und Schwefelkohlenstoff entstehende Zellulosexanthogenat ist bekanntlich sowohl in Wasser, wie in Ätzalkalien löslich. Durch Kochsalz, Alkohol oder schwache Säuren wird es aus diesen Lösungen gefällt; der weiße Niederschlag liefert, in Wasser gelöst, die farblose und zähflüssige Lösung der Viskose. Sich selbst allein oder in Gegenwart von Alkalien an der Luft überlassen, unterliegt diese Lösung infolge der allmählichen Bildung von Polymesierungsprodukten einer langsamen Veränderung (Stearn, amerik. Pat. 716 778; engl. Pat. 7023 1903; J. of Dyers and Colour 1904, 230). Das erste dieser Produkte, $C_{12}H_{19}O_{10}CSSNa$, ist in Wasser und Ätzalkalien löslich und durch Kochsalz als gelatinöse Masse fällbar; ein drittes Polymesierungsprodukt, $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber in Ätzalkalien. Durch Säuren (franz. Pat. 323 474) oder Ammoniumsalze (Stearn, D. R. P. 108 511, engl. Pat. 1020 und 1021/1898) wird die Viskoselösung unter Bildung von Viskoid, einer Art hydratierter Zellulose, zersetzt. Diese Reaktionen bilden die Grundlage der Fabrikation der Viskoseseide.

Die Alkalizellulose wird in folgender Weise bereitet: Nach Cross (engl. Pat. 4713/1896, D.R.P. 92 590) werden Lumpen oder Papier durch verd. Säuren, sei es durch Imprägnieren und Trocknen bei 60—80°, sei es durch Erhitzen im Autoklav bei 130—140° desintegriert, der erhaltene Brei bis zu einem Wassergehalt von 50% entwässert und in einer Mühle mit der zur Bildung von Alkalizellulose $C_6H_{10}O_5NaOH$ benötigten Menge Natronlauge behandelt. Stearn (J. of Dyers and Colour 1903, 230) läßt auf Zellulose Natronlauge von 17,7% während 24 Stunden einwirken, schleudert die Masse und läßt sie in geschlossenem Gefäß 48 Stunden liegen. Cross, Bevan und Beadle (D.R.P. 70 999 und engl. Pat. 8700/1892) imprägnieren Baumwolle und Natronlauge von 15% und 12% Na_2O-Gehalt und quetschen sie aus, bis sie nicht mehr als 40—50% Lauge enthält.

Das Xanthogenat wird nach Cross, Bevan und Beadle dargestellt (D. R. P. 70 999), indem man Alkalizellulose in geschlossenem Gefäß mit 30—40% Schwefelkohlenstoff behandelt, nach Stearn, indem man Alkalizellulose aus 100 T. Zellulose mit 75 T. Schwefelkohlenstoff im Autoklav 5 Stunden rührt und das Produkt in 54 T. Ätznatron und 300 T. Wasser auflöst. Das Reinigen des Xanthogenats erfolgt nach Cross, Bevan und Beadle (engl. Pat. 3592/1901, D. R. P. 133 144) mittels schwefliger und organischer Säure (Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Salicylsäure). Das ausgefällte Xanthogenat wird mit Alkohol oder Chlornatrium gewaschen und in Wasser aufgelöst. Cross (amerik. Pat. 763 266) fällt die Viskose mit einer Lösung von Natriumbicarbonat aus und wäscht den Niederschlag damit und dann mit Natriumsulfit aus. Bonavita und Olivier (amerik. Pat. 646 044) entfärben die Viskose durch ein Gemisch von Natriumsulfit und Zinkoxyd.

Wie oben erwähnt, erfolgt nach Stearn die Polymerisierung der Viskose durch einfaches Stehenlassen an der Luft; bei einer Temperatur von 16° ist sie nach 6—7 Tagen beendet. Der Société Française de Viscose ist es gelungen, diese Zeitdauer wesentlich abzukürzen (franz. Pat. 334 636 und Zusatzpatent); bei 45—50° tritt die Koagulierung der Viskose bereits nach einigen Stunden ein. Man pulvert sie, wäscht mit Kochsalz und löst in Natronlauge auf. Andererseits erzielen die Vereinigten Kunstseidefabriken eine weder durch Hitze, noch durch Kälte koagulierbare Viskoselösung, indem sie ein Gemisch von 100 T. Viskose mit 1800 T. Natronlauge von 1,22 spez. Gew. einige Stunden bei 60—80° erhalten; die Lösung, welche eine dunkle Färbung und leimähnlichen Geruch besitzt, liefert farblose, transparente Fäden (franz. Pat. 323 743). Waite und die Cellulose Products Company (amerik. Pat. 689 336 und 689 337) fügen der Viskoselösung Terpentinöl und Alkalisilikate hinzu.

Zum Koagulieren des Viskosefadens wird von Stearn (D. R. P. 108 511) Chlorammoniumlösung von 17—20% verwendet; die Nebenprodukte der Reaktion werden durch Behandlung des Fadens zuerst mit warmem Chlorammonium, dann Soda, unterchlorigsaurem Natrium, Salzsäure und Wasser entfernt. Stearn und Woodley (amerik. Pat. 725 016), Société Française de Viskose (franz. Pat. 343 515) und Henckell von Donnersmarck (D. R. P. 151 743 und 153 817) eliminieren das Ammoniumsulfid und -sulfhydrat, die den Faden klebrig machen, durch Behandlung zuerst mit Zink-, Eisen- oder Mangansalzen und dann in schwachsaurem Bade. Lehner (franz. Pat. 323 474) fällt Viskose mit verd. Schwefelsäure und entfernt den auf dem Faden niedergeschlagenen Schwefel durch Schwefelnatrium, Natriumsulfit oder -bisulfit.

3. Kunstseide aus Zelluloseacetaten. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert die

Digitized by Google

Zellulose ein Sulfoderivat $C_6H_5O_3(SO_3H)_2$ (Stern, Berl. Berichte **28**, 412), das durch Wasser zersetzt die Hydrozellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ergibt. Mit Essigsäureanhydrid im Autoklav erhitzt, geht die Zellulose oder besser Hydrozellulose in eine gelbliche Flüssigkeit über, die, mit Wasser zersetzt, weiße Flocken des Zelluloseacetats liefert.

Darstellung der Hydrozellulose. Nach Girard (Berl. Berichte **9**, 65) bereitet man Hydrozellulose durch Imprägnieren der Baumwolle mit Schwefelsäure von 49° Bé. und Waschen mit Wasser nach Verlauf von 24 Stunden; das Produkt ist zerbrechlich und zerreibbar und färbt sich bei 50° infolge der Absorption des Luftsauerstoffs gelb; es ist in einprozentiger Kalilauge löslich. Sthamer (D. R. P. 123 121 und 123 122) behandelt rohe Zellulose mit freies Chlor enthaltender Essigsäure oder mit einem Gemisch von Salzsäure und Chlorat bei einer Temperatur von 60—70°; die resultierende Hydrozellulose ist ein weißes, gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähiges Pulver.

Darstellung des Zelluloseacetats. Lederer stellt dasselbe dar durch Erhitzen bei 60—70° eines Gemisches von Hydrozellulose, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure; die erhaltene Acetylzellulose ist in Äther und Chloroform löslich (D. R. P. 118 538). Nach einem neueren Patent (franz. Pat. 319 848) wird die Zellulose mit etwas Schwefelsäure enthaltender Essigsäure bei 50° behandelt und die so erhaltene Acetylzellulose mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Sthamer wirkt auf Hydrozellulose mit einem Gemisch von Essigsäure, Acetylchlorid und Schwefelsäure ein. Die Farbenfabriken Elberfeld erhitzen Zellulose bei 45° mit Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure (franz. Pat. 317 707); diese Acetylzellulose ist löslich in Alkohol und Pyridin. Nach Miles und Pierce (amerik. Pat. 733 729) wird Zellulose bei 70° mit Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt, während Landsberg (franz. Pat. 316 500) in dem letzteren Gemisch Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt. Little Walker und Mork (amerik. Pat. 709 922) erhalten Zelluloseacetat bei 80° aus Zellulose, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und einem Gemisch von Phenolsulfosäure bzw. Naphtolsulfosäure mit ihren Natriumsalzen. Wohl (D. R. P. 139 669) acetyliert Zellulose mittels eines Gemisches von Acetylchlorid, in Nitrobenzol gelöst, und Zink- oder Magnesiumchlorid in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin. Balston und Briggs (engl. Pat. 10 243/1903) mengen Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid mit Watte und erhitzen während 7—8 Stunden auf 55°; das Produkt ist in Äther und Chloroform löslich. Eine allgemeine Methode zur Darstellung von fettsauren Zelluloseestern rührt von Cross und Bevan (v. Donnersmarck) (D. R. P. 118 538) her, nach der Zellulose mit einem fettsauren Zink- oder Magnesiumsalze und dem Chlorid der betreffenden Fettsäure in Gegenwart von Nitrobenzol erhitzt wird. Die erhaltenen Derivate lösen sich nicht nur in den bekannten Lösungsmitteln für Zelluloseacetat, sondern auch in Essigsäureester und Aceton, und zwar um so leichter, je höher ihr Molekulargewicht ist. Boesch (amerik. Pat. 708 456) gelangt zu gleichem Resultate durch Einwirkung eines organischen Säurechlorids auf Zellulosexanthogenat und Zersetzung der erhaltenen Verbindung $C_6H_{10}O_5CS_2CO.R$ in üblicher Weise.

Die Acetatseide bietet vor der Kollodiumseide den Vorteil, unentflammbar zu sein; sie bedarf naturgemäß auch keiner Denitrierung. Ferner beträgt die Ausbeute an ersterer das Doppelte des angewandten Zellulosegewichts, während sie bei Kollodiumseide kaum dasjenige der Zellulose erreicht. Allerdings mangelt es der Acetatseide etwas an Biegsamkeit und Elastizität, Nachteile, denen Little Mark und Walker (amerik. Pat. 712 200) durch Zusatz von Öl oder Phenol abzuhelfen versuchten. Auch ist sie weniger säure- und alkalibeständig als die Kollodiumseide. Man hat deswegen vorgeschlagen, sie mit einer dünnen Schicht Nitrozellulose zu überziehen. Gegen Farbstoffe verhält sich die Acetatseide indifferent und läßt sich nur färben, wenn man der zu spinnenden Lösung Farbstoffe zusetzt (Althause, amerik. Pat. 692 775). Wagner (D. R. P. 152 432) erzielt mehrfarbige Effekte durch Verweben der Acetatseide mit anderen Faserstoffen und Ausfärben.

4. Kunstfäden aus Lösungen der Zellulose in Chlorzink. Die Lösung wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Zellulose mit Chlorzinklösung auf höhere Temperatur; durch Verspinnen erhält man Fäden, die indes nur wenig widerstandsfähig sind und deshalb nur für Glühlichtstrümpfe Verwendung finden. In der Tat bewirkt das Chlorzink bei der hohen Temperatur eine Depolymerisierung der Zellulose, welcher Wynne und Powell (engl. Pat. 16 805/1884 durch Zusatz von Aluminiumchlorid zum Chlorzink entgegenzuwirken versuchten. Bronnert (D. R. P. 118 837) ist es gelungen, durch Ersatz der Zellulose durch mercerisierte Zellulose eine viel größere Löslichkeit der Zellulose in Chlorzink unter Kälteanwendung zu erzielen.

5. Kunstseide aus Lösungen der Zellulose in Schwefelsäure-Phosphorsäure. Das Verfahren von Langhans (D. R. P. 82 857) besteht im Lösen der Zellulose in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Phosphorsäure und in der Behandlung der so erhaltenen Flüssigkeit, sei es mit Glycerin- oder Äthylestern der Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, sei es mit Alkohol. Diese Kunstseide ist von geringer Qualität, weil die Lösung zersetzlich ist (Stern, Berl. Berichte **28**, 462).

6. Kunstseide aus Lösungen der Hydrozellulose in Natronlauge. Die Vereinigten Kunstseidefabriken verspinnen eine Lösung von Säurezellulose in Natronlauge und koagulieren den Faden mittels saurer Flüssigkeit. 10 T. Baumwolle werden mit 100 T. Schwefelsäure von 1,55 vermischt und in Wasser gegossen; die ausgefällte Säurezellulose wird ausgewaschen und in 100 T. Natronlauge von 1,12 gelöst.

7. Pariser Kunstseide. Unter diesem Namen versteht man die mittels kupferammoniakalischer Zelluloselösung erhaltene Faser. Die zuerst von Weston (1884) zwecks Herstellung der Glühlichtfäden angewandte Methode erhielt in neuerer Zeit wesentliche Verbesserungen.

Digitized by Google

Darstellung der Kupferlösung. Man läßt bei 4—6° Ammoniak auf Kupferspäne in Gegenwart von Milchsäure einwirken; nach 10 Tagen ist die Flüssigkeit genügend konzentriert.

Lösen der Zellulose in Kupferammonium. Fremery und Urban (Pauly) haben, gestützt auf Arbeiten von Mercer, das Lösen in der Kälte eingeführt (D. R. P. 98 642, franz. Pat. 286 692 und Zusatzpatente). Eine wesentliche Beschleunigung des Lösungsprozesses erreichte Bronnert durch Anwendung von mercerisierter Zellulose (Veröff. ind. Ges. Mulh. 1900, Maiheft), mit denen er 8%ige und stärkere Lösungen erhielt. 100 kg Zellulose werden mit 1000 l einer Lösung von 30 kg Soda und 50 kg Ätznatron im Autoklav unter 2,5 Atm. $3^1/_2$ Stunden erhitzt, gewaschen, mit Chlorkalk gebleicht, dann mercerisiert, gewaschen und 7—8 kg der so hydratierten Zellulose mit 100 l Cuprammonium gerührt, wobei nach einiger Zeit ein Auflösen stattfindet (D. R. P. 119 230, 121 430, 125 310).

Verspinnen der Lösung. Unter einem Druck von 2—4 Atm. tritt die Lösung in Kapillaren von 0,20 mm Durchmesser ein und als halbflüssiger Faden, der sofort durch ein Schwefelsäurebad von 30—65% Monohydratgehalt koaguliert wird, heraus. Thiele (D. R. P. 154 507) läßt eine sehr konz. Zelluloselösung durch Kapillaren von 0,5 mm in Flüssigkeiten austreten, die sie langsam zu koagulieren vermögen, wie Benzin, Schwefelkohlenstoff, Ligroin usw., und bringt den Faden in einem zweiten Bade zum Erstarren.

8. Kunstseiden ohne Anwendung der Zellulose. Bernstein (amerik. Pat. 712 756) verspinnt ein Gemisch von Gelatine und wässerigem Extrakt der Naturseide und koaguliert mit Formaldehyd. Jannin (franz. Pat. 342 112) geht ebenfalls von der Gelatine aus. Millar stellt Vanduraseide aus heißer Chromatgelatine dar (D. R. P. 88 225).

9. Kunstfäden aus plastischen Stoffen. Cadoret verwendet (franz. Pat. 256 854) Lumpen, die er mit Natronlauge in eine verspinnbare Masse verwandelt. Nach Breuer werden Zylinder mit einer dichten Schicht von Kollodium und Gelatine überzogen und zu feinen Lamellen durchgeritzt.

Ein großer Übelstand aller Kunstseiden ist ihre geringe Festigkeit in feuchtem Zustande. Bardy versuchte (franz. Pat. 314 464) durch Behandlung mit Schwefelsäure, Thiele (D. R. P. 134 312) durch solche mit Chlorcalcium, Alkohol und überhitztem Wasserdampf die Widerstandsfähigkeit zu erhöhen, anscheinend ohne irgend welchen Erfolg. *Cl.*

Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittels der Bombe.

(Mitteilung der thermochemischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Hamburg.)

Von Dr. D. Aufhäuser.

(Eingeg. d. 11./11. 1905.)

Die Strahlungskorrektur.

Alle Untersuchungen der quantitativen Wärmemessung haben den Übelstand, daß der Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung nicht genau bestimmt werden kann. Zur annähernden Bestimmung dieser Fehlergröße gibt es verschiedene Methoden. Die bekanntesten davon sind die auf dem Newtonschen Strahlungsgesetz beruhende Formel von Regnault-Pfaundler[1]) und eine empirische Bestimmung, die von Berthelot[2]) vorgeschlagen wurde. Am besten ist es immerhin, durch geeignete Versuchsbedingungen — Rumfordscher Kunstgriff — den Wärmeaustausch von vornherein möglichst klein zu machen.

Die ganze Frage hat eine erhöhte Bedeutung gewonnen, seitdem die Heizwertbestimmung von Brennstoffen mittels der kalorimetrischen Bombe allgemein eingeführt wurde und für die Technik große Bedeutung erlangt hat. Wurde doch gerade wegen der Strahlungskorrektur die Genauigkeit des Verbrennungskalorimeters wiederholt und bis in die neueste Zeit angezweifelt[3]).

Dem gegenüber soll gleich eingangs betont werden, daß die Bestimmung der Verbrennungswärme von allen kalorimetrischen Untersuchungsmethoden überhaupt eine der kleinsten Strahlungskorrekturen hat; denn die letztere ist in erster Linie abhängig von der Versuchsdauer. Die Verbrennung in der Bombe verläuft momentan, es kommt somit nur auf die Wandstärke an, wie lange die entwickelte Wärme braucht, um sich vollständig dem Wasser mitzuteilen und so der Beobachtung zugänglich zu werden.

Seitdem man in der Handhabung der Bombe weniger ängstlich geworden ist und zu dünneren Wandstärken überging, ist auch darin ein Fortschritt eingetreten. Bei den älteren Modellen dauerte der Wärmeausgleich 5—7 Minuten. Bei den neueren Modellen ist er in 3—$3^1/_2$ Minuten beendet, wenn sie innen emailliert sind, bei innen platinierten sogar in noch kürzerer Zeit.

Die Anfangstemperatur läßt sich sehr genau ermitteln, da sie direkt abgelesen wird und außerdem durch den Gang des Thermometers während des Vorversuchs sich selbst kontrolliert. Die Endtemperatur dagegen ist um die Strahlungskorrektur von ihrem tatsächlichen Wert verschieden.

Die ganze Temperaturdifferenz beträgt bei den gebräuchlichen Ausmessungen des Apparats 2,5 bis 3,5°. Man arbeitet daher, um nicht zu große Unterschiede von der Temperatur der Umgebung zu bekommen, wohl allgemein mit der Rumfordschen Kompensation, d. h. man bereitet sich für den Versuch ein Wasser, dessen Temperatur ebensoviel unter der Umgebung ist, als sie am Ende des Versuches voraussichtlich darüber sein wird. Demzufolge nimmt das ganze System während des Vorversuchs Wärme aus seiner Umgebung auf, während es im Nachversuch Wärme abgibt. Aus diesen beiden Größen berechnet sich der durchschnittliche Wärmeaustausch pro Zeiteinheit des Hauptversuchs nach Größe und

[1]) Pogg. Ann. 129, 102 (1866).

[2]) Praktische Anleitungen zur Ausführung thermochem. Messungen von M. Berthelot (deutsch von G. Siebert).

[3]) Technische Messungen, insbesondere bei Maschinenuntersuchungen, von A. Gramberg (Berlin 1905, Springer).

Digitized by Google

Vorzeichen. Man bedient sich dazu bestimmter Formeln, deren Rechnungsgang auf der Überlegung beruht, bis zu welchem Zeitpunkt die Wärmeaustauschverhältnisse gleich bzw. ähnlich sind denen des Vorversuchs, und daß sie von da ab gleich oder ähnlich sind denen des Nachversuchs.

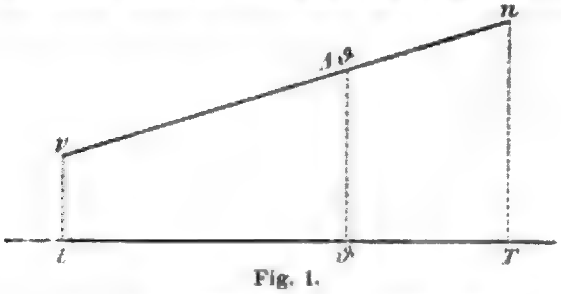


Fig. 1.

Über die Anwendung solcher Formeln im allgemeinen ist zu bemerken, daß jede logisch aufgestellte Formel zu gebrauchen ist unter der Voraussetzung, daß man sie konsequent anwendet, d. h. auch für die Wasserwertsbestimmungen. Selbst wenn der Rechnungsgang dem tatsächlichen Vorgang nicht ganz entspricht, erhält man auf diese Weise doch richtige Resultate, indem der durch die Formel bedingte Fehler in dem Wasserwert enthalten ist. Es soll dies um so ausdrücklicher bemerkt werden, als es vielfach üblich ist, bei der Eichung des Kalorimeters die Formel von Regnault-Pfaundler anzuwenden, sodann aber mit einer vereinfachten Formel weiterzuarbeiten.

Die Berechnung nach dem arithmetischen Mittel aus Vor- und Nachversuch ist, wie aus dem folgenden noch ersichtlich, direkt falsch, da sie widersinnige Vorzeichen ergibt.

Als die exakteste Formel gilt die von Regnault-Pfaundler. Ihre Anwendung ist indessen kompliziert und langwierig, ohne daß sie für den vorliegenden Zweck eine größere Genauigkeit bietet. Vielmehr kommt man gerade mit Regnaults Überlegung, wenn man sie auf den Vorgang im Verbrennungskalorimeter anwendet, ganz von selbst zu einer vereinfachten Formel, wie im folgenden ausgeführt werden soll.

Regnault ging aus von dem Newtonschen Strahlungsgesetz, welches besagt, daß der Wärmeaustausch eines Mediums mit seiner Umgebung dem Temperaturüberschuß (der natürlich auch negativ sein kann) proportional ist. Kennt man demnach für einen bestimmten Temperaturanfangszustand t den Wärmeaustausch v (Vorversuch) und ebenso für den Endzustand T den Wärmeaustausch n (Nachversuch), so ist für jeden dazwischen liegenden Temperaturzustand ϑ (Hauptversuch oder Mittelperiode) der Wärmeaustausch $\Delta\vartheta$ durch seine Proportionalität gegeben.

Oder in graphischer Darstellung (s. Fig. 1):

Trägt man auf der Abszissenachse die Temperaturabstände t und T auf, und deren Wärmeaustauschgrößen v bzw. n als Ordinaten, so erhält man für jede dazwischen liegende Temperatur ϑ den Wärmeaustausch, wenn man die Endpunkte der Ordinaten v und n durch eine Gerade verbindet und sodann den Schnittpunkt dieser Geraden mit der in ϑ errichteten Ordinate aufsucht.

Der gesamte Wärmeaustausch während eines bestimmten Zeitraumes, also während des ganzen Hauptversuchs (s), stellt sich somit dar als eine Summe von Ordinaten und führt zu der Regnault-Pfaundlerschen Gleichung in ihrer einfachsten Form:

$$\sum \Delta\vartheta = s \cdot v + \frac{n-v}{T-t}\left(\sum_{1}^{n-1} \vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - s \cdot t\right).$$

Man erkennt sogleich, daß die Formel dann von besonderem Wert sein wird, wenn die Zwischentemperaturen $\vartheta_0 - \vartheta_n$ möglichst verschieden sind, d. h. wenn im Hauptversuch ein ziemlich regelmäßiger Anstieg stattfindet, der alle Abstände von ϑ_0 bis ϑ_n gleichmäßig umfaßt. Regnault selbst hat mit einem derartigen Anstieg gerechnet: denn er gibt an[4]), daß die Temperaturen des Hauptversuchs ungefähr ansteigen wie die Ordinaten einer Parabel, oder in Worten, daß ihre mittlere Höhe ca. $^2/_3$ der Endtemperatur (größte Ordinate) beträgt.

Diese Verhältnisse treffen bei der kalorimetrischen Bombe nicht zu. Zunächst ist der Hauptversuch in der ersten Zeit nach der Zündung einer genauen Beobachtung nicht zugänglich, wie es die Anwendung der Regnaultschen Formel eigentlich verlangt. Das Thermometer steigt rapid an, bleibt aber trotzdem hinter der wahren Temperatur zurück. Außerdem sind seine Angaben nicht konstant, sondern abhängig von dem mehr oder minder großen Abstande des Thermometers von der Bombe. Die Beobachtung des Hauptversuchs im Anfangsstadium zeigt vielmehr nur das eine, daß die Temperatur bereits nach sehr kurzer Zeit die mittlere Höhe überschreitet und sich der Endtemperatur nähert.

Im folgenden sei nun eine kalorimetrische Verbrennung im Verlauf ihres Hauptversuchs graphisch dargestellt nach Regnault-Pfaundler. Als Temperaturanstieg gelangt ein durchschnittlicher zur Darstellung, der aus zahlreichen Versuchen mit einer Kroekerschen Bombe erhalten wurde. Die Zeitdauer s des Hauptversuchs betrug 3 Minuten.

[4]) Pogg. Ann. 122, 280.

Hauptversuch		Vor- bzw. Nachversuch I		II		III	
		16,896	+ 0,003		konstant	16,894	+ 0,004
		16,899	+ 0,003			16.898	+ 0,004
ϑ_0	16,902	16,902		16,902		16,902	
ϑ_1	19,2						
ϑ_2	19,67						
ϑ_3	19,710	19,710	— 0,003	19,710	— 0,004	19,710	konstant
		19,707	— 0,003	19,706	— 0,004		
		19,704		19,702			

Digitized by Google

Für den Wärmeaustausch im Vor- und Nachversuch sind die drei allgemeinsten Fälle angenommen, welche bei Anwendung der Rumford-schen Kompensation vorkommen.

Man erkennt in der graphischen Darstellung (Fig. 2) in allen drei Fällen, daß schon die zur ersten Ablesung ϑ_1 gehörige Ordinate um höchstens 0,001° kleiner ist als die zu ϑ_3 gehörige Ordinate; oder in Worten:

Schon nach Ablauf der ersten Minute ist die Größe des Wärmeaustausches gleich oder nahezu gleich der entsprechenden Größe des Nachversuchs.

Dieses Ergebnis ist bei dem überaus schnellen Temperaturanstieg nur zu erwarten. Man kann sich ein anschauliches Bild davon machen, wenn man die Zeichnung um 90° dreht und die Linie der Anfangstemperatur ϑ_0 zur Abszissenachse der Zeit des Hauptversuchs macht. Errichtet man sodann in gleichen Abständen, welche je einer Minute entsprechen, Ordinaten und sucht deren Schnittpunkte mit den Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 und ϑ_3 auf, so erhält man, wenn man die Schnittpunkte verbindet, die rasch ansteigende Kurve des Temperaturanstiegs im Hauptversuch.

Aus dieser Betrachtungsweise resultiert, daß die vollständige Durchrechnung nach der Formel von Regnault-Pfaundler in diesem Fall keinen besonderen Vorteil bietet; sondern daß sich vielmehr eine Vereinfachung des Rechnungsganges ergibt, welche zu formulieren ist:

„Bis zum Aufstieg auf die mittlere Höhe $\left(\frac{T-t}{2}\right)$ ist der Wärmeaustausch gleich oder annähernd gleich dem des Vorversuchs, und von dem gleichen Zeitpunkt ab ist er gleich oder annähernd gleich der entsprechenden Größe des Nachversuchs."

Nach meinen Beobachtungen an kalorimetrischen Bomben verschiedener Herkunft (Golaz, Desaga, Peters) beträgt die Zeit, in welcher die Wärmeverteilung ihre mittlere Höhe erreicht, rund $^1/_6$ der totalen Zeitdauer des Hauptversuches, ein Ergebnis, welches auch durch die graphische Darstellung des Anstiegs (siehe Fig. 2) bestätigt wird.

Demzufolge berechnet sich die Strahlungskorrektur:

$$\sum \varDelta\vartheta = -\frac{s}{6}v + \left(s - \frac{s}{6}\right)n$$
$$= s\left(n - \frac{v+n}{6}\right).$$

In dieser Formel stellt der Ausdruck $n - \frac{v+n}{6}$ die durchschnittliche Strahlungskorrektur pro Zeiteinheit (Min.) dar.

Als zum Hauptversuch gehörig muß auch das kleine Zeitintervall betrachtet werden, in welchem das Thermometer entweder a) konstant bleibt, oder b) um weniger fällt, als im Nachversuch, eine Erscheinung, die sehr häufig auftritt. Im Falle b) ist sodann der geringe Temperaturabfall, welcher beobachtet wurde, von der gesamten Korrektur in Abzug zu bringen.

Die obige Formel gibt natürlich, ebenso wie die von Regnault-Pfaundler, nur einen Annäherungswert für den Wärmeaustausch, dessen wahre Größe bekanntlich weder rechnerisch, noch

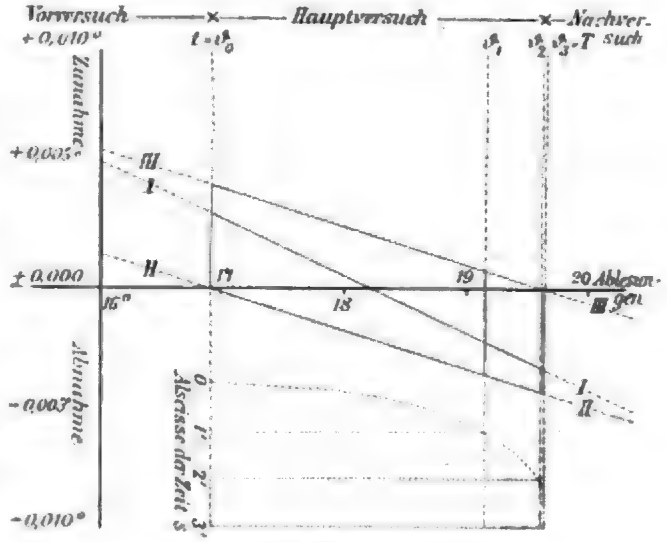


Fig. 2.

empirisch genau bestimmt werden kann. Die Abweichung ist indessen so minimal, daß sie bei dem ohnehin nur kleinen Bruchteil, den die gesamte Strahlungskorrektur in dem Endresultat T—t ausmacht, keinen Fehler mehr bedingt.

Normale Versuchsbedingungen sind die Voraussetzung für die Anwendung der Korrektur überhaupt. Die größtmögliche Genauigkeit wird erreicht, wenn man die 3 folgenden Bedingungen einhält:

1. Der Wert der Korrektur soll nicht mehr als höchstens 0,75% der Temperaturdifferenz T—t betragen.
2. Im Vor- und Nachversuch darf der Wärmeaustausch nicht zu groß sein. v und n sollen, wenn man sie nach ihrem numerischen Wert addiert, also ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, höchstens 0,010° ergeben.
3. Bei Parallelversuchen (die ja wohl immer ausgeführt werden) richte man es so ein, daß man Korrekturen erhält, die nach Größe oder Vorzeichen verschieden sind. (Man kompensiert auf diese Weise den kleinen Fehler der Korrektur.)

Die Einhaltung dieser 3 Bedingungen erscheint auf den ersten Blick schwer, denn sie erfordert ein genaues Einstellen des Apparates auf eine bestimmte Anfangstemperatur t. Man kann zwar das Wasser sehr genau temperieren, nicht aber die große Metallmasse der Bombe, deren Einfluß auf die Temperatur des ganzen Systems sich nicht berechnen läßt.

Es gibt indessen ein sehr einfaches, merkwürdigerweise wenig gebrauchtes Mittel, um eine auf $^1/_{10}$° genaue Temperatur herzustellen. Dieses Mittel besteht darin, kälteres Wasser zu nehmen und es sodann durch einen elektrischen Widerstand zu erwärmen.

Man bedient sich dazu mit Vorteil eines Probierrohres aus Glas, welches einen sogenannten Hitzdraht, z. B. Konstantan, enthält. Man kann auch einen Eisendraht nehmen, den man mittels eines Glühlampenwiderstandes in die Leitung einschaltet. Noch einfacher ist es, eine elektrische

Digitized by Google

Glühlampe zu nehmen und zwar am besten eine von möglichst schmalzylindrischer Form, wie sie für dekorative Beleuchtungskörper (Schilfrohr) hergestellt werden.

Wenn man einige Male mit einer solchen Wärmequelle gearbeitet hat, so kennt man die Temperaturerhöhung, welche sie pro Zeiteinheit im Kalorimeter hervorbringt. Sodann ist man imstande, durch bloßes Einschalten auf bestimmte Zeit jede Temperaturerhöhung hervorzubringen.

Will man eine kalorimetrische Bestimmung ausführen, so stellt man zunächst das ganze System mit kälterem Wasser zusammen, läßt den Rührer gehen und beobachtet den Anstieg. Sodann taucht man den Widerstand ein, den man auf bestimmte Zeit einschaltet. Je nach der Zeitdauer des Stromdurchganges kann man einen kleinen Anstieg, Konstanz oder Abnahme der Temperatur erhalten. Bevor man den Widerstand in das Kalorimeter bringt, taucht man ihn in Wasser, um den Fehler auszugleichen, der durch anhängendes Wasser beim Herausnehmen entstehen würde.

Die Methode ist von besonderem Wert für Wasserwertsbestimmungen, da sie gestattet, alle möglichen Versuchsbedingungen herzustellen, wodurch ein brauchbarer Mittelwert erhalten wird.

Hamburg, im November 1905.

Zur Deutung technischer Wasseranalysen.

Von Dr. E. E. Basch.

(Eingeg. d. 23./11. 1905.)

Es ist immer interessant und lehrreich, über die Grenzen seines Landes zu blicken. James O. Handy, Chemiker im „Pittsburg Testing Laboratory" Pittsburg, Pa., hat in den Engineering News vom 26. Mai 1904 eine Abhandlung mit der Überschrift: „Water Softening", erscheinen lassen. Er betont zunächst die Notwendigkeit, daß eine genaue Analyse des Wassers, welches weich gemacht werden soll, vorliege. Der „angesehene" Betriebsleiter einer „wohlbekannten" Bahngesellschaft (die Vorliebe des schriftstellernden Amerikaners für schmückende Beiwörter ist bekannt) hat dem Verf. mitgeteilt, daß von 6 Chemikern, die an der Analyse ein und desselben Wassers arbeiteten, nur ihrer drei in den Angaben so ziemlich übereinstimmten. Nun ist wohl sicher anzunehmen, daß diese Verschiedenheit sich nicht auf die unmittelbaren Resultate der Analyse bezieht, sondern vielmehr auf deren Deutung. Die Bindung der Säuren an die Basenradikale wird in sehr verschiedener Weise vorgenommen. Es ist begreiflich, daß diese Unsicherheit auf den Laien, der ihren Grund nicht kennt, einen schlechten Eindruck macht. Nun wäre ein sicherer Weg, um Widersprüche zu vermeiden, wohl der, nur die gefundenen Mengen der Säuren und Basen anzuführen und von einer Zuteilung derselben gänzlich abzusehen. Damit ist jedoch, selbst unter der vorläufigen Voraussetzung, daß es sich nur um Wässer normaler Beschaffenheit und um Zwecke der Kesselspeisung handelt, dem Nichtfachmann schlecht gedient. Denn diese toten Zahlen für Schwefelsäure oder gar SO_3 usw. reden nicht zu ihm und verwirren nur. Auf Grund solcher Analysen kann er nicht einmal entscheiden, welches von zwei vorliegenden Wässern das geeignetere oder für die Enthärtung billigere ist.

In dieser Hinsicht haben wir nun in Europa ein vorzügliches Auskunftsmittel gefunden, das in gleicher Weise den Zwecken der Chemiker und der Laien dient, das aber in Amerika so gut wie unbekannt ist: ich meine den Begriff der Härte. Das ist eine greifbare Zahl und unabhängig von theoretischen Erwägungen. Ohne Rücksicht auf die Art der Bindung wird damit die Summe der Kesselsteinbildner oder, richtiger gesagt, die Summe der Erdalkalisalze angegeben. Durch die weitere Unterscheidung in vorübergehende und bleibende Härte, welche wieder empirische objektive Angaben sind, ergibt sich ohne weiteres die Beurteilung eines Speisewassers und der Vergleich mehrerer. Auch die Menge der zur Weichmachung erforderlichen Chemikalien, gewöhnlich Kalk und Soda, kann mit genügender Genauigkeit aus diesen Angaben unmittelbar berechnet werden.

Daß dieser Begriff der Härte nicht zugeflogen, sondern von uns erworben ist, wird dadurch bezeugt, daß von den Kulturvölkern Europas jedes seine eigene Härteeinheit besitzt. Bekanntlich rechnen wir in Deutschland sämtliche Calcium- und Magnesiasalze auf die äquimolekulare Menge Calciumoxyd um und bezeichnen den Gehalt von 10 mg CaO in einem Liter also je 1 Teil in 100 000 Teilen Wasser als einen deutschen Härtegrad. In analoger Weise wird unter 1° französischer Härte 1 Teil $CaCO_3$ in 100 000 Teilen Wasser verstanden, wobei wieder sämtliche Härtebildner auf Calciumcarbonat umgerechnet sind. Demgemäß ist das Verhältnis der deutschen zur französischen Härte wie das von CaO zu $CaCO_3$ = 0,56 : 1.

Auch in England ist der Begriff der Härte eingebürgert. Je 1 grain $CaCO_3$ in 1 gallon Wasser wird 1° Clark genannt. Clark[1]) hat die ursprüngliche Methode der Härtebestimmung mittels Seifenlösung angegeben, welche später mehrfach modifiziert worden ist. Da 1 grain = 0,064 80 g und 1 gallon = 4,5436 l, und weil das Verhältnis 0,0648 : 4543,6 nahezu = 1 : 70 000, so läßt sich demnach 1° Clark auch definieren als 1 Teil $CaCO_3$ oder die äquivalente Menge eines anderen Calcium- oder Magnesiumsalzes in ca. 70 000 Teilen Wasser. Das Verhältnis dieser englischen zur französischen Härteeinheit ist demnach 0,70 : 1.

In den Vereinigten Staaten Nordamerikas werden die Analysenresultate im allgemeinen in grains per U. S. gallon angegeben. Ich komme sehr oft in die Lage, diese Angaben in französische Härtegrade umrechnen zu müssen. 1 U. S. gallon = 3,785 l und 1 g = 15,432 grains. Daraus folgt das Verhältnis grain zu gallon mit 1 : 58 410. Es ist nur eine Frage der Zeit, daß der Begriff der Härte auch jenseits des Wassers eingeführt wird. Schon vor einigen Jahren hat eine erste deutsche Wasserreinigungs-Firma in New-York eine Zweigniederlassung gegründet, deren Analysenberichte in alle Teile des Landes gelangen. Das bekannte

[1]) Jahrb. f. Chemie 1850, 608.

Digitized by Google

Projekt des Gelehrtenaustausches zwischen den Hochschulen Amerikas und Deutschlands kann wohl auch in solchen Detailfragen befruchtend wirken. Nach englischem Muster dürfte die Größe 1 grain $CaCO_3$ per U. S. gallon als amerikanischer Härtegrad geboren werden. Der Umrechnungsfaktor dieser Zahl in französische Härtegrade (entsprechend 1 : 100 000) ist nach obigem 0,58 : 1, also ziemlich nahe der korrespondierenden Verhältniszahl für deutsche Grade.

Ich habe bereits gesagt, daß der in technischen Kreisen Europas so eingebürgerte Begriff der Härte die Frage nach der Analysendeutung weniger akut macht, solange es sich um Wasser normaler Zusammensetzung und um Zwecke der Kesselspeisung handelt. Tatsache ist jedoch, daß dann, wenn eine Zuteilung von Säuren und Basen von seiten des Analytikers vorgenommen wird, diese Zuteilung bei uns mit ebenso geringer Übereinstimmung geschieht, wie in Amerika. Es wäre wohl zu wünschen, daß die Chemiker sich in dieser Beziehung einigten, aber die Aussicht hierfür ist gering, und jedes Lehrbuch gibt seine besonderen Vorschriften. Die Gründe hierfür sind sehr verschieden, und einige derselben, welche in der Sache selbst liegen, möchte ich anführen.

Zuerst muß zugegeben werden, daß die Frage, in welcher Form die verschiedenen gelösten Salze im Wasser enthalten sind, ein ungelöstes wissenschaftliches Problem ist. Ja, es wird sogar stellenweise die Möglichkeit bestritten, jemals darüber volle Aufklärung erhalten zu können. Wir sind also vorläufig auf Vermutungen und mehr oder weniger sichere Rückschlüsse angewiesen. Da somit der feste Boden der Wissenschaft fehlt, ist der Willkür und der persönlichen Meinung Tür und Tor geöffnet. Da ist eine Gruppe, die ihre Aufstellungen mit den spärlichen Tatsachen in Einklang bringen möchte, welche wirklich oder auch nur angeblich bekannt sind und von den einen geleugnet, von den anderen anerkannt werden. Bei der Mannigfaltigkeit von gelegentlichen Bestandteilen der Wässer wie Chlormagnesium, Chlorcalcium, Natriumsulfat, Natriumbicarbonat führt dieser Weg bald zu einer Reihe von wenn und aber. Deshalb wollen andere Chemiker, da die Willkür doch ohnehin eine Rolle spielen muß, daß die Bequemlichkeit und Einfachheit Ausschlag gebe und nur eine Art der Bindung für alle Wässer eingehalten wird, ohne zu fragen, ob diese die tatsächliche oder auch nur wahrscheinlichste ist.. Man muß auch bedenken, daß bei natürlichen Süßwässern die Menge der gelösten Salze so gering ist, daß man praktisch von einer unendlich verdünnten Lösung sprechen kann, für welche nach der modernen physikalisch-chemischen Auffassung die Zusammenstellung der positiven und negativen Ionen zu neutralen Salzen überhaupt keinen rechten Sinn hat, da sie eben in dem Wasser selbst nur als Ionen und nicht in Salzform vorhanden sind. Von diesem Gesichtspunkt aus hat auch Auerbach[2]) betont, daß eine bestimmte Kombination von Anionen und Kationen bei der fast völligen Dissoziation der Salzmoleküle reine Geschmackssache sei.

[2]) Chem.-Ztg. 28, 16 (1904).

Weiter kommt noch die verschiedene Ausführlichkeit in der Anfertigung von Wasseranalysen dazu. Wenn Fresenius z. B. damit beginnt, sämtliches gefundene Chlor an Natrium zu binden, den Rest desselben an Calcium usw., so setzt diese Methode eine genaue Bestimmung der Alkalien usw. voraus, welche von jenem Analytiker z. B. nicht verlangt werden kann, der u. a. zwei bis vier technische Wasseranalysen pro Tag zu erledigen hat. Nehmen wir an, es handelt sich darum, die Zusätze an Kalk und Soda zur Weichmachung eines Kesselspeisewassers zu ermitteln. Beschränkt man die vorhergegangene Analyse einerseits auf Bestimmung von Alkalinität, Schwefelsäure und Chlor und andererseits auf Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd, so erfolgt die Zuteilung zweckmäßig z. B. in folgender Weise:

Binde der Reihenfolge nach den jeweiligen Rest

CO_2 an MgO dann CaO evtl. Na_2O,
SO_3 an CaO dann MgO evtl. Na_2O,
CaO oder MgO an Cl.

Allerdings ist eine solche Aufstellung stellenweise willkürlich, und allerdings werden die Bestandteile eines Wassers, das z. B. Natriumbicarbonat neben Gips enthält, als Calciumbicarbonat neben Natriumsulfat aufgeführt. Das ist aber völlig gleichgültig — ich betone nochmals für die Menge der Zusatzchemikalien. Denn das System $2NaHCO_3 + CaSO_4$ braucht ebenso ein Molekül CaO zur völligen Enthärtung, wie das System $Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4$.

a) $2NaHCO_3 + CaO = CaCO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$
$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

b) $Ca(HCO_3)_2 + CaO + (Na_2SO_4) = 2CaCO_3 + H_2O + (Na_2SO_4)$.

Die nötigen Zusätze sind unabhängig von der gewählten Zusammensetzung. Mir ist eine Literaturstelle[3]) anderer Meinung bekannt. Dort wird aus den Ergebnissen einer Wasseranalyse dessen Zusammensetzung auf zweierlei Weise entwickelt:

A) $3° CaH_2(CO_3)_2 + 21° MgH_2(CO_3)_2 + 7° CaSO_4$

B) $10° CaH_2(CO_3)_2 + 14° MgH_2(CO_3)_2 + 7° MgSO_4$

Wehrenpfennig bedauert, daß die Entscheidung für eine dieser beiden Formeln nicht getroffen werden kann, um danach die Weichmachung des Wassers sofort festzustellen.

Tatsächlich ist es aber für die Enthärtung vollständig gleichgültig, in welcher Weise man sich die Bindung der Säuren an die Basen denkt. Maßgebend ist allein die Härte des Wassers. Das läßt sich am vorliegenden Beispiel leicht zeigen. Verf. macht zwei Einengungsversuche, um aus dem Weichmachungsergebnis (?) auf die wirkliche Beschaffenheit des Wassers rückzuschließen. Wie er diese Versuche vornimmt, wird nicht mitgeteilt, sondern nur, daß er sich für Aufstellung B entscheidet. Er verbraucht demnach zur Enthärtung: $10° CaO + 28° CaO + 7° Na_2O = 38° CaO + 7° Na_2O$.

Welches wäre denn die Aufstellung für Zusammensetzung A gewesen? Zweifellos dieselbe:

[3]) Wehrenpfennig, Org. f. d. Fortschr. d. Eisenb.-Wes. 1893.

Digitized by Google

$3° CaO + 42° CaO + 7° Na_2CO_3 = 45° CaO + 7° Na_2CO_3$ oder, wenn man bei der Reinigung mit Ätznatron und Kalk bleibt,

$= 38° CaO + 7° Na_2O$, wie oben, weil $7° Na_2O = 7° CaO + 7° Na_2CO_3$.

Die Aufgabe des Chemikers wird mit einem Schlage völlig verändert, wenn das Wasser anderen technischen oder wissenschaftlichen Zwecken dienen soll. Dann ist die Frage nach der tatsächlichen Anwesenheit eines einzelnen Bestandteiles und in der Regel auch die quantitative Bestimmung eines solchen oft von größter Wichtigkeit. Es wurde oben bereits darauf hingewiesen, daß von einer völligen Lösung dieses Problems im Hinblick auf alle Bestandteile des Wassers bisher keine Rede sein kann. Verschiedene Autoren haben verschiedene Beiträge geliefert, und von diesen Fällen möchte ich einige erwähnen.

In der eingangs angezogenen Arbeit gibt der Amerikaner James O. Handy eine Methode zur direkten Bestimmung des im Wasser befindlichen Calciumcarbonates, von welcher er behauptet, daß über ihre Richtigkeit überhaupt nicht gestritten werden kann. Er basiert seine Bindung der Salze auf das Verhalten derselben nach dem Eindampfen des Wassers zur Trockne. „Der Kalk, welcher in dem Trockenrückstand nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser in unlöslicher Form zurückbleibt, war gewiß nicht als Sulfat, Chlorid oder Nitrat vorhanden. Wir berechnen die als unlöslich gefundene Kalk- und Magnesiamenge als Carbonate. Ein Überschuß von Alkalinität wird als Natriumcarbonat angeführt."

Es bleibt direkt unverständlich, wie man dieses Verfahren für Wässer vorschlagen kann, die Natriumcarbonat enthalten, aber auch in den Beispielen zu seiner Methode führt der Verf. solche Wässer auf. Man braucht wohl kaum viele Worte darüber zu verlieren, daß das kohlensaure Natrium während des Eindampfens auf die vorhandenen fixen Salze des Calciums und Magnesiums einwirkt und derart die Menge der ursprünglich vorhandenen Carbonate erhöht. Dieser Zuwachs entspricht, je nach dem Überwiegen der Bestandteile, entweder der vorhandenen Menge kohlensauren Natriums oder der Menge der neben den Bicarbonaten vorhandenen Erdalkalisalze. Aber selbst für Wässer frei von Soda oder, besser gesagt, Natriumbicarbonat ist die Methode wenigstens ohne weiteres nicht anwendbar, denn auch Magnesiumbicarbonat scheidet beim Eindampfen Kohlensäure ab und zwar unter Bildung von Magnesiumcarbonat, und es ist sehr wahrscheinlich, daß letzteres auf Gips einwirkt, wobei sich das fast unlösliche Calciumcarbonat bildet.

J. Brand und J. Jais[4]) haben konstatiert, daß im Trockenrückstand der weitaus meisten Wässer die Schwefelsäure an Magnesia gebunden ist, resp. daß sie als Magnesiumsulfat durch 50% Weingeist quantitativ extrahiert werden kann. „Ob das Magnesiumsulfat als solches im Rückstand vorhanden ist, oder ob sich selbes erst bei der Extraktion des Wasserrückstandes durch Umsetzung bildet, läßt sich wohl schwer entscheiden." Die Abdampfrückstände von Wässern, welche größere Mengen gebundener Schwefelsäure enthalten, zeigen keine alkalische Reaktion. „Es wird in diesem Falle die Magnesia (im Rohwasser) nicht als kohlensaures, sondern schwefelsaures Salz vorhanden sein." Diese Verfasser denken also wohl an einen eventuellen Umsatz bei Behandlung mit Alkohol, erwähnen aber mit keinem Wort die Möglichkeit eines Umsatzes während des Eindampfprozesses.

Die Frage, ob ein wenn auch geringer Gehalt an Soda in jedem normalen Wasser anzunehmen ist, wurde von Drawe[5]) gelegentlich einer Besprechung der maßanalytischen Bestimmung von vorübergehender Härte aufgerollt. Es hat sich inzwischen herausgestellt, daß die regelmäßige geringe Alkalinität der gekochten Wässer nicht auf Soda, sondern auf Magnesiumcarbonat zurückzuführen ist. Brand und Jais geben an der oben angezogenen Stelle eine Methode zur Entscheidung der Frage, ob Soda anwesend ist oder nicht. Sie behandeln den Trockenrückstand mit 50% säurefreiem Weingeist, in welchem kohlensaures Magnesium unlöslich ist: eine alkalische Reaktion auf Curcumapapier kann daher nur von Soda herrühren. Man sieht, die qualitative Prüfung basiert auf der Voraussetzung, daß auch beim Eindampfen zur Trockne die etwa vorhandene Soda des Wassers sich nicht völlig mit dem anwesenden Gips usw. umsetzt, sondern daß ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Daß dies in wässeriger Lösung auch nach längstem Kochen der Fall ist, ist bereits bekannt. Rührt die Alkalinität eines gekochten Wassers tatsächlich von einem Gehalt an Soda her, so ist der Säureverbrauch viel größer als lediglich bei Anwesenheit von Magnesiumcarbonat.

Gerade in letzter Zeit ist durch die Einführung des neuen Wasserreinigungsverfahrens mittels kohlensauren Baryums die Frage von einiger Bedeutung geworden, ob ein Speisewasser neben den gewöhnlichen Bestandteilen auch Chloride der Erdalkalien enthält, oder ob etwa Natriumsulfat vorhanden ist. In dem ersteren nicht seltenen Falle hat das neue Verfahren den Vorteil, daß für Calciumchlorid usw. kein kohlensaures Baryum verbraucht wird, während bei der Enthärtung mit Soda zur vollständigen Fällung von Gips auch für das unschädliche Chlorcalcium die gleiche Menge Soda angewendet werden muß, trotzdem Chlorcalcium weder ein Kesselsteinbildner, noch sonst in dem alkalischen Kesselwasser von irgendwelchem Nachteil ist. Infolge seiner großen Löslichkeit sammelt es sich so wie das Kochsalz im Kesselwasser an und wird beim Abblasen mit diesem aus dem Kessel entfernt. Chlormagnesium ist bei Abwesenheit von Soda bei der mit Ätzkalk kombinierten Baryt-Wasserreinigung gleichfalls im Kessel in Form von Chlorcalcium enthalten. Dagegen würde bei einem Gehalt des Rohwassers an schwefelsaurem Natrium auch für dieses kohlensaures Baryum verbraucht werden und als Nebenprodukt Soda entstehen. Solche Fälle sind in Deutschland fast ausschließlich nur bei Grubenwässern anzutreffen. Gleichwohl

[4]) Z. ges. Brauw. **28**, 569 (1905).

[5]) Chem.-Ztg. **27**, 1219 (1903).

Digitized by Google

hat die Kölner Firma Hans Reisert laut Drucksache ihr Barytverfahren auch für diese seltenen Wässer in einer Weise modifiziert, daß sowohl Abwesenheit von Natriumsulfat als auch Natriumcarbonat im gereinigten Wasser gewährleistet werden kann. Aus Gründen, welche in den scharfen Konkurrenzverhältnissen dieser Branche zu suchen sind, will sich genannte Firma nicht dazu verstehen, über dieses Verfahren weitere Angaben zu veröffentlichen.

Zu unserem Thema zurückkehrend, kann Anwesenheit von Erdalkalichloriden mit guter Annäherung durch den Vergleich des Gehaltes an Schwefelsäure mit der Größe der bleibenden Härte erkannt werden. Wenn letztere nach Abzug der aus der Alkalinität des gekochten Wassers ermittelten Magnesiumcarbonatmenge noch größer ist, als dem Betrag der Schwefelsäure entspricht, so müssen neben den Sulfaten noch Chloride resp. Nitrate anwesend sein. Umgekehrt wenn der Gehalt an Schwefelsäure durch die reduzierte bleibende Härte nicht gedeckt ist, ist Natriumsulfat in Lösung anzunehmen.

Ein Gehalt des letzteren ergibt sich auch durch einen einfachen Handversuch, welchen ich zum Schluß mitteilen will. Versetzt man ein Wassermuster mit kohlensaurem Baryum und fügt nach flüchtigem Absetzen einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu, so bleibt normal zusammengesetztes Wasser farblos. Bei destilliertem Wasser entsteht zwar eine Spur Rosafärbung infolge der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Baryumcarbonates. Die Anwesenheit von Bicarbonat jedoch verhindert dies bei gewöhnlichen Gebrauchswässern. Dagegen bedingt das bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat durch den Umsatz mit kohlensaurem Baryum daraus entstehende Magnesiumcarbonat eine leichte Rötung der Probe, bestimmt durch die begrenzte Löslichkeit des Magnesiumcarbonats. Enthält das Rohwasser aber Natriumsulfat, dann bildet sich aus diesem und dem zugefügten kohlensauren Baryum das kohlensaure Natrium, und die Folge ist eine sofortige satte Rotfärbung des über dem Barytschlamm stehenden Wassers. In dieser einfachen Weise kann in kaum einer Minute bestimmt werden, ob ein vorliegendes Wasser nur Gips oder auch Magnesiumsulfat oder endlich Natriumsulfat enthält, was stets schon einen wichtigen Fingerzeig für seine übrige Beschaffenheit und sein weiteres Verhalten gibt.

Neues Vakuumfilter für Laboratoriums- und Hausgebrauch mit Reinigung des Filterkörpers nach ganz neuem Prinzip.

In der letzten Sitzung des Märkischen Bezirks-Vereins Deutscher Chemiker in Berlin wurde ein neues Filter vorgeführt, welches gewiß allgemeines Interesse erwecken dürfte.

Bei den bekannten sogenannten Kerzenfiltern wird die Reinigung der eigentlichen Filterkörper in der Weise bewerkstelligt, das man sie aus dem Filter herausnimmt und durch Abbürsten oder Abreiben der oberen Schicht (bei letzterem Verfahren ist natürlich jedesmal eine Schwächung der Wandung und dadurch eine Erhöhung der Zerbrechlichkeit nicht zu vermeiden) das Filter wieder durchlässig und filtrierfähig gemacht.

Bei dem neuen Filter, welches in Fig. 1 und 2 dargestellt ist, wird die Reinigung in der Weise bewerkstelligt, daß in dem oberen Teile A, in welchem sich die zu filtrierende Flüssigkeit befindet, mittels einer kleinen Vakuumpumpe P (Fig. 1) ein möglichst hohes Vakuum erzeugt wird. Die Folge hiervon ist, daß unter Wirkung des äußeren Luftdruckes bei F Luft in das Unterteil C eingesaugt wird, welches von hier aus den Filterkörper B in Richtung der Pfeile lebhaft durchströmt und hierdurch die Poren des Filterkörpers wieder öffnet und ihn dadurch reinigt.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß man sich durch den Augenschein überzeugen kann, ob die Reinigung des Filters und Öffnung der Poren auch vollkommen erreicht ist und zwar dadurch, daß nach erfolgter Reinigung bzw. Öffnung der Poren eine große Anzahl fein verteilter Luftblasen in der zu filtrierenden Flüssigkeit auftreten.

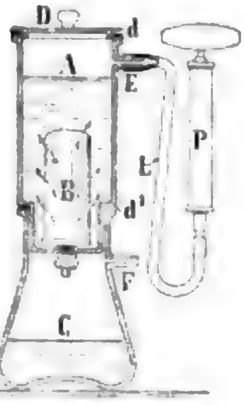


Fig. 1

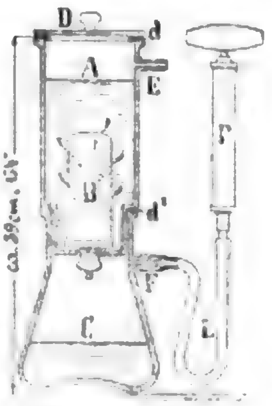


Fig. 2.

Zufolge dieser Eigenschaft eignet sich das Filter auch ausgezeichnet zum innigen Mischen von Flüssigkeiten mit Luft oder Gasen.

Ferner gestattet das Filter, die bei der Reinigung eingesaugte Luft vollkommen steril zuzuführen, indem man sie vor dem Eintritt in C durch ein hoch erhitztes Rohr oder durch desinfizierende Flüssigkeiten leitet.

Nachdem das Filter in der beschriebenen Art gereinigt ist, wird der Schlauch L von E abgenommen und bei F aufgesteckt, (Fig. 2) und nunmehr im unteren Teil C ein Vakuum erzeugt. Die zu filtrierende Flüssigkeit tritt dann untre Wirkung des in A herrschenden äußeren Luftdruckes in Richtung der Pfeile (Fig. 2) durch den Filterkörper B hindurch, wobei die Filtration vor sich geht. In C sammelt sich das Filtrat.

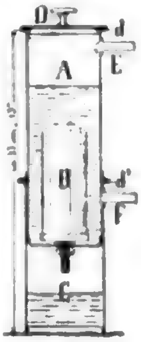


Fig. 3.

Für Reisen in den Tropen oder militärische Expeditionen usw. wird das Filter in Blech ausgeführt (Fig. 3) und in einem mittels Riemen bequem zu tragenden Korbe untergebracht.

Das Filter eignet sich auch ausgezeichnet zur Filtration von Flüssigkeiten mit flockigen Beimengungen also insbesondere für Fruchtsäfte.

Diese verstopfen bekanntlich nicht die Poren in üblicher Weise, sondern legen sich an die Wandungen an und verschließen bzw. verdecken die Öffnungen.

Bei der Rückspülung bzw. Rückreinigung durch die Luft (nicht Flüssigkeit) werden nun diese Flocken leicht abgehoben und dadurch die Poren wieder für die Filtration freigemacht.

Bemerkt sei noch, daß die zur Filtration verwendete kleine Handvakuumpumpe P auch in Laboratorien als Ersatz der Wasserstrahlluftpumpe vielseitig Verwendung findet.

Die Filter können im Betrieb unter anderen bei folgenden Firmen besichtigt werden:

Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., Haidestraße 55—57.

Albert Dettloff, Berlin NW., Luisenstr. 59.

Franz Hugershoff, Leipzig.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

J. E. Babb. Ein verbesserter Gasapparat. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 156—158. Februar 1905. East Pittsburg).

Verf. hat den Orsat-Apparat etwas abgeändert, um eine größere Anzahl von Bestimmungen von verschiedenartigen Gasen machen zu können. *D.*

H. Rygard. Qualitative Rauchgasanalyse mit Kohle. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 329 [1905].)

Um Rauchgase auf ihren Gehalt an Sauerstoff zu prüfen, hat Pfeiffer früher vorgeschlagen, mittels einer Saugflasche eine Probe der fraglichen Verbrennungsgase durch ein Rohr zu saugen, in welchem sich Phosphorstücken befanden. Das Auftreten von weißem Rauch zeigt Sauerstoff an. Da diese Methode unbequem ist und auch an Schärfe zu wünschen übrig läßt, zieht Verf. folgende Art der Prüfung vor. Er führt in die Rauchkanäle, die noch rotwarm sind, mittels einer kleinen Schaufel mit hinreichend langem Stiel durch ein Guckloch Kohle ein und dichtet das Guckloch mit einem Asbestring, der innen vor der durchsichtigen Scheibe liegt, gut ab. Die Kohle wird sogleich entgast, und befindet sich Sauerstoff in den Rauchgasen, so brennen die entweichenden Gase mit leuchtender Flamme, bei Abwesenheit von Sauerstoff entsteht keine Verbrennung, sondern nur ein schwarzer Rauch. Nachdem die Kohle abgegast ist, glüht der entstandene Koks bei Anwesenheit von Sauerstoff heller als die Wände des Rauchkanals, bei Abwesenheit von Sauerstoff nur wie die Wände, so daß es dann oft schwer ist, das Koksstück unter den Schutt- und Schlackenstückchen im Rauchkanal wahrzunehmen. Die Ofenwände müssen natürlich um das Guckloch herum vollkommen dicht sein. Bei einiger Übung soll man die Mengen des vorhandenen Sauerstoffs sogar annähernd abschätzen können. *—g.*

S. P. L. Sörensen. Zur Frage über einheitliche Titersubstanzen (Urtitersubstanzen). (Z. anal. Chem. **44**, 141—155. April 1905. [Dez. 1904.] Kopenhagen.)

Der Verf. bespricht eingehend die Prüfung einer Urtitersubstanz auf Reinheit und Brauchbarkeit und faßt seine Ansicht über diese Frage kurz folgendermaßen zusammen: Die Reinheit einer Urtitersubstanz soll durch qualitative Prüfungen untersucht werden, deren Ausführung und deren quantitativer Wert für jede einzelne Urtitersubstanz genau zu bestimmen sind. Jede neu dargestellte Portion einer Titersubstanz muß selbstverständlich der Reinheitsprüfung unterzogen werden. Ob eine Substanz, deren Reinheit auf diese Weise festgestellt ist, als Urtitersubstanz anwendbar ist, muß auf verschiedene Weise, je nach den verschiedenen Substanzen, geprüft werden. Diese Prüfung muß aber einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit zulassen und braucht nur ein für allemal ausgeführt zu werden. *V.*

S. P. L. Sörensen und **A. C. Andersen. Über die Anwendung von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen in der Acidimetrie.** (Z. anal. Chem. **44**, 156—184. April 1905. [Dez. 1904.] Kopenhagen.)

Nachdem Lunge (diese Z. **17**, 195, 225 und 265 [1904]), bei einem Vergleich der Brauchbarkeit von Natriumcarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen, zu dem Resultate gekommen ist, daß ersterer Substanz der Vorzug zu geben sei, sehen sich die Verf. zu einer gleichen Untersuchung veranlaßt. Das Ergebnis der eingehenden Untersuchung ist folgendes. Eine Säureeinstellung mit Natriumoxalat als Ursubstanz bietet keine Schwierigkeit; die Zersetzung des Oxalats kann auf sehr verschiedene Weise erfolgen, das Resultat ist stets das gleiche; als Wärmequelle darf ausschließlich eine Weingeistflamme benutzt werden. Eine Säureeinstellung mit Natriumcarbonat, nach Lunge getrocknet, als Ursubstanz gibt ungefähr dasselbe Resultat, wie das mit Natriumoxalat erhaltene; die Abweichungen erreichen nie, wie Lunge gefunden hat, 0,1% und rühren hauptsächlich davon her, daß Natriumcarbonat, nach Lunge getrocknet, ein wenig Kohlensäure abgegeben hat oder, richtiger ausgedrückt, gewöhnlich ein wenig mehr Kohlensäure abgegeben hat, als es noch Wasser enthält. Vollständig reines Natriumcarbonat kann wahrscheinlich nicht dargestellt werden. — Von den Indikatoren Phenolphtaleïn und Methylorange geben die Verf. dem Phenolphtaleïn den Vorzug, da dessen Handhabung zur Erreichung genauester Resultate einfacher ist, und da der mit dessen Hilfe gefundene Neutralpunkt dem wahren Neutralpunkt nach Küster sehr nahe liegt. — Eine Salzsäureeinstellung durch Wägen des Chlorwasserstoffs (vgl. Raschig, diese Z. **17**, 578 [1904]), Bestimmung des Chlorgehaltes und Stellung auf Natriumoxalat ergab sehr gute Übereinstimmung. *V.*

Digitized by Google

T. Kirke Rose. Kupellation und Scheidung. (Eng. Min. Journ. **79**, 708—709. 13./4. 1905.)

Verf. bespricht zunächst die Anforderungen, welche an eine gute Muffel für Kupellation gestellt werden. Die von ihm verwendete, aus Graphit hergestellte Muffel wird näher beschrieben. Von großer Wichtigkeit beim Treiben von goldhaltigem Erz ist die Temperatur. Reines Blei schmilzt bei 326° und treibt bei niedriger Rotglut von ungefähr 675°. Bei 640° friert die Bleiglätte. Die günstige Temperatur für die Luft in der Muffel ist 700°. Es empfiehlt sich, besonders bei Gegenwart von Antimon und Eisen im Bleikönig, bei 900° zu treiben, doch sind hierbei die Verluste etwas höher. So betrug der Goldverlust bei einem König mit 0,001 g Au, 0,006 g Ag, 25 g Pb bei 700° 0,45%, bei 900° 1,05%, bei einem König mit 0,001 g Au, 0,010 g Ag, 25 g Pb bei 700° 0,39%, bei 900° 0,80%. Vergleichende Versuche ergaben, daß die Verluste bei Anwendung von Magnesiakupellen größer sind als bei englischen Knochenaschenkupellen; schlechte Resultate wurden mit französischen, mit „Deleuil" bezeichneten Knochenaschenkupellen erhalten. Verf. gibt in einer Tabelle die Zunahme der Verluste an Gold und Silber bei Zusatz von Fremdmetallen an. Die größten Verluste bedingen Selen und Tellur. Zur Gold- und Silberscheidung empfiehlt der Verf. in einem Porzellantiegel Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 (4 T. Säure und 3 T. Wasser) zum Kochen zu bringen und das Korn einzuwerfen. Bei dieser Arbeitsweise wird eine rasche und vollständige Scheidung erzielt, ohne daß ein Zerfall eintreten würde. Das Verhältnis von Gold zu Silber kann dabei sehr variieren, was aus bei verschiedenen Mengen- und Mischungsverhältnissen durchgeführten Versuchen hervorgeht. *Ditz.*

H. Großmann. Zur Wertbestimmung von Natriumsuperoxyd. (Chem.-Ztg. **29**, 137—138. 11./2. 1905.)

Von den Methoden zur Wertbestimmung des Natriumsuperoxyds ist die gasvolumetrische Methode die maßgebende, da nur bei dieser der schon durch die Berührung des Superoxyds mit Wasser frei werdende Sauerstoff quantitativ mit bestimmt wird. Auch werden nach dieser Methode etwa vorhandene höhere Oxyde des Natriums mit bestimmt. (Vgl. auch R u p p, Ar. d. Pharmacie **240**, 437). Der Verf. empfiehlt deshalb die Methode von A r c h b u t t (The Analyst **20**, 3) — gasvolumetrische Bestimmung mit Kobaltnitrat als Katalysator — mit der Abänderung, daß das zu prüfende Natriumsuperoxyd in den ä u ß e r e n Raum des Anhängefläschchens des L u n g e schen Nitrometers gebracht wird, und in das innere Gefäß verd. Schwefelsäure. *V.*

L. Moser. Berichtigung zur Abhandlung: Über die volumetrische Kupferbestimmung mit Jodkalium nach de Haen und Modifikation derselben bei Gegenwart von Eisen und Arsen. (Z. anal. Chem. **44**, 196. April 1905.)

In der betreffenden Arbeit gibt der Verf. an, daß Arseniate mit Natriumphosphat einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag geben. Dieser Niederschlag wurde aber durch einen Kalkgehalt des benutzten Arseniates bewirkt; reines Natriumarseniat gibt mit Pyrophosphat keine Fällung (vgl. diese Z. **18**, 904.) *V.*

W. F. Koppeschaar. Eine neue Methode zur Bestimmung der kohlensauren Magnesia in Kalksteinen. (Z. anal. Chem. **44**, 184—187. April 1905.)

50 g Kalkstein werden mit 500 ccm Salzsäure (150 ccm 25%ige Säure zu 500 ccm verd.) übergossen. Nach 2—3 Stunden ist alles gelöst, und man gießt in die trübe Flüssigkeit unter Umrühren 50 ccm konz. Schwefelsäure. Der schwefelsaure Kalk wird nach 15 Minuten abgenutscht und gewogen. Im Filtrat fällt man den Rest Kalk ammoniakalisch mit oxalsaurem Ammonium und filtriert nach 15 Minuten. Aus der kalkfreien Lösung fällt man die Magnesia durch 4 g Natriumphosphat. Das Gewicht der gefundenen pyrophosphorsauren Magnesia mit 1,8 multipliziert ergibt — unter Berücksichtigung aller Korrekturen — den Prozentgehalt des Kalksteins an Magnesiumkarbonat. *V.*

L. L. de Koninck. Über die Empfindlichkeit des Nachweises und über die Bestimmung des Strontiums durch Ammoniumsulfat. (Bll. Soc. Chim. Belgique **19**, 86—91. April 1905. [Januar 1905]. Lüttich.)

Es wurde das Verhalten wässeriger Lösungen von Strontiumchlorid und Ammoniumsulfat zueinander studiert und folgendes gefunden: Die Fällung von Strontiumchlorid durch Ammoniumsulfat ist am empfindlichsten bei einem gewissen Überschuß des letzteren, und zwar muß der Überschuß mindestens das Vierzigfache der theoretischen Menge betragen. Ein größerer Überschuß, bis etwa zur 200fachen Menge, ist ohne Einfluß. Ist der Überschuß so beträchtlich, daß die Mischung etwa eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat darstellt, so ist die Empfindlichkeit etwas vermindert, und die Fällung des Strontiumsulfats wird erheblich verlangsamt. Die vollständige Fällung des Strontiumsulfats dauert in der Kälte mehr als vier Stunden; Erhitzen beschleunigt die Bildung des Niederschlags erheblich. Unter mittleren Bedingungen ist die Grenze der Empfindlichkeit 5,93 mg Strontiumsulfat in 100 ccm, was einer Löslichkeit von 1 : 20 000 entspricht. — Die Löslichkeit des Strontium s u l f i t s ist nach Versuchen des Verf. bei Gegenwart eines Überschusses des Fällungsmittels fast gleich der des Sulfats. *V.*

H. Salvin Pattinson und George C. Redpath. Methoden zur Trennung und Bestimmung von Zink in Blenden und anderen natürlichen und künstlichen Produkten. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 228—230. 15./3. [16./2.] 1905. Newcastle.)

Die folgenden drei Methoden zur Zinkbestimmung geben nach den Untersuchungen der Verff. befriedigende und übereinstimmende Resultate. 1. Die Methode von v o n S c h u l z und L o w (J. Soc. Chem. Ind. 1892, 846) mit folgenden Abänderungen: Das Erz wird anfangs n u r mit Salzsäure behandelt, und erst später wird nach und nach Salpetersäure zugesetzt. Die Extraktion mit Ammoniak und Ammoniumchlorid wird z w e i m a l ausgeführt, und zwar wird jedesmal mit 1 g Ammoniumchlorid und 3—5 ccm Ammoniak für je 1 g Erz extrahiert. Das Auswaschen geschieht mit einer 5%igen Am-

moniumchloridlösung. Ist Mangan vorhanden, so wird dieses aus ammoniakalischer Lösung durch Bromwasser gefällt; der Niederschlag ist auf Zink zu prüfen. 2. Die von Bergsche Methode nach Dittmar (Quantitative Analysis 1887, 104). 3. Die Lewissche Methode (Analyst **28**, 93). Von Schulz und Lows Methode zeichnet sich besonders durch Schnelligkeit und Handlichkeit aus und ist namentlich auch für die Bestimmung des Zinks in Eisenerzen usw. zu gebrauchen. *V.*

Th. Fischer. Bestimmung der Halogene in Quecksilberhalogeniden. (Chem.-Ztg. **29**, 361—362. 5./4. 1905.)

Der Verf. wandte folgendes Verfahren an, welches eine titrimetrische Bestimmung der Halogene erlaubt unter Ausschaltung der störenden Wirkungen des Quecksilbers: ca. 0,5 g Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid wurden im Bunsenschen Apparate einer Destillation mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumpermanganat unterworfen. Da die Halogenide manchmal von der Schwefelsäure nicht ordentlich benetzt und infolgedessen nicht vollständig zersetzt werden, behandelt man sie in dem Kölbchen des Bunsenschen Apparates zuerst 20 Minuten lang auf dem Wasserbade mit 5 ccm 10%iger Natronlauge, setzt dann 3 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und darauf 0,4 g Kaliumpermanganat in 10 ccm Schwefelsäure suspendiert hinzu und destilliert wie üblich. Das ausgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat titriert. — Quecksilberjodid wurde mit Wasser übergossen und durch metallisches Magnesium in Magnesiumjodid übergeführt; aus der Lösung des letzteren wurde das Jod wie üblich als Silberjodid gefällt. *V.*

Karl Jung. Apparat zur automatischen Bestimmung der Kohlensäure in Rauchgasen. (Österr. Chem.-Ztg. **8**, 174—175. 15./4. 1905.)

Der Apparat, welcher der Kontrolle von Feuerungsanlagen dient, kann wegen der vielen Einzelheiten hier nicht näher beschrieben werden, zu beziehen ist derselbe von „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin". *V.*

A. Gawalowski. Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu einigen Reagenzien. (Z. anal. Chem. **44**, 191—194. April 1905.)

Es wird das Verhalten einer wässerigen Lösung (D. 1,06) von Kieselfluorwasserstoffsäure gegen 10%ige Lösungen von Schwefelsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Chromsäure, Kaliumchlordichromat und gegen Salzsäure (D. 1,10) beschrieben. *V.*

A. Hollard und **L. Bertiaux. Analyse von Handelsblei.** (Ann. chim. anal. appl. **10**, 85—88. März 1905.)

Vgl. Bll. Soc. chim. Paris **31**, 1124—1128. Referat diese Z. **18**, 993 (1905). *V.*

Hollard und **Bertiaux. Analyse von Handelszinn und dessen Legierungen. — Verunreinigungen: Arsen, Blei, Wismut, Eisen, Antimon, Kupfer und Schwefel.** (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 46—48. Februar 1905.)

Vgl. Bll. Soc. chim. Paris **31**, 1128—1131 und Referat diese Z. **18**, 993 (1905). *V.*

J. A. Muller. Über die Bestimmung von Blei und Antimon als Sulfide. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 48—51. Februar 1905.)

Vgl. Bll. Soc. chim. Paris **31**, 1300—1303 und Referat diese Z. **18**, 905 (1905).

A. Trillat und **Turchet. Eine neue Methode zum Nachweis von Ammoniak.** (Bll. Soc. chim. Paris **33**, 304—308. 20./3. 1905.)

Der Nachweis beruht auf der Bildung von Jodstickstoff, dessen tiefschwarze Farbe Ammoniak noch in Verdünnungen 1 : 500 000 zu erkennen gestattet. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$3ClJ + NH_3 + 3NaOH = 3NaCl + NJ_3 + 3H_2O;$$

das Chlorjod entsteht intermediär aus Jodkalium und Alkalihypochlorid. Die zu prüfende Flüssigkeit, z. B. Wasser, wird annähernd neutralisiert, mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung 1 : 10 versetzt und umgeschüttelt. Dann fügt man tropfenweise Alkalihypochloridlösung hinzu, bis die schwarze Färbung des Jodstickstoffs erscheint. Zu beachten ist, daß stets nur eine kleine Menge Jod in Freiheit ist. Die Reaktion ist empfindlicher als die Neßlersche Reaktion und namentlich in den Fällen brauchbar, wo die Neßlersche Reaktion versagt. Amine, Amide, Ureide, Pyridinderivate, Nitrate und Nitrite stören die Reaktion nicht. Methylamin gibt eine rote, in der Durchsicht blaue Färbung, Anilin eine braunrote Färbung. *V.*

A. Trillat und **Turchet. Anwendung der Jodstickstoffreaktion zum Nachweis des Ammoniaks im Trinkwasser.** (Bll. Soc. chim. Paris **33**, 308 bis 310. 20./3. 1905.)

Das im vorstehenden Referat beschriebene Verfahren zum Nachweis des Ammoniak benutzten die Verff. zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser, indem sie 20—30 ccm Wasser mit 3 Tropfen Jodkaliumlösung 1 : 10 und 2 Tropfen konz. Hypochloritlösung (Eau de Javelle des Handels) versetzen und die entstehende Schwärzung in bekannter Weise mit einer Typlösung vergleichen. *V.*

B. Pfyl. Ein neues einfaches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischer Substanz. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 101—104. 15./7. 1905. München.)

Das insbesondere zur Salpetersäurebestimmung im Wasser verwendbare Verfahren beruht darauf, daß die Salpetersäure in einem in Abbildung vorgeführten Apparat mit Ferrochlorid und Salzsäure zu Stickoxyd reduziert, dieses durch 15%ige Natronlauge unter Luftabschluß in $^1/_{10}$-n. Kaliumpermanganatlösung geleitet, von diesem absorbiert und der Permanganatüberschuß mit Ferrosalz zurücktitriert wird. *C. Mai.*

D. Tschernobajeff. Zur Bestimmung von Perchloraten und Chloraten im Salpeter. (Chem.-Ztg. **29**, 442—443. 22./4. 1905. Zürich.)

Nach der Methode von Lemaître (Moniteur scient. **18**, 253; Ref. diese Z. **18**, 26) werden Perchlorate und Chlorate quantitativ durch Natriumsulfit reduziert; in der erhaltenen Schmelze kann das Chlor direkt nach Volhard titriert werden; eine Behandlung mit Persulfat ist unnötig. Die Bestimmung der Chlorate geschieht einfach und sicher durch Reduktion mit Eisen nach W. S. Hendrixson (Am. Chem. J. **32**, 242; Ref. diese Z. **18**, 1269), wobei Perchlorate nicht angegriffen werden. *V.*

Digitized by Google

Thomas E. Hewitt. Kolorimetrische Bestimmung von Phosphor. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 121 bis 124. Februar 1905. Pittsburg.)

Verf. hat die durch Einführung von Schwefelwasserstoff in eine alkalische Molybdatlösung hervorgerufene Färbung für die Ausarbeitung eines Verfahrens zur kolorimetrischen Bestimmung von Molybdän und indirekt von Phosphor verwendet, das auf folgender Grundlage basiert: Normale Molybdänsäurelösung: 1 ccm = 0,004 108 g MoO_3, entsprechend 0,000 073 g Phosphor. Normale Phosphormolybdatlösung: 1 ccm = 0,000 006 g Phosphor 5 ccm = 0,419 ccm der normalen Molybdänsäurelösung; hergestellt durch Auflösung von Phosphorammoniummolybdat in ungefähr der theoretischen Menge Natriumhydroxyd. *D.*

F. Westhauser. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke. (Z. anal. Chem. **44**, 187—191. April 1905, Hohenheim.)

Bei einigen Thomasschlacken ergibt die direkte Fällung der Phosphorsäure im Zitronensäureauszuge durch Mitfallen von Kieselsäure ein ca. 2 bis 4% zu hohes Resultat. In solchen Fällen muß die kolloidal gelöste Kieselsäure vorher entfernt werden, was in einfacher Weise durch Zufügung eines Elektrolyten nach dem Verfahren von Kellner und Böttcher und von Wagner geschieht. Diese Methoden hat der Verf. geprüft und miteinander verglichen; sie geben richtige und untereinander stimmende Resultate. Auch auf Substanzen mit viel löslicher Kieselsäure lassen sich die Methoden anwenden; ein Woltersphosphat ergab ohne Ausfällung der Kieselsäure 32% nach der Ausfällung 16% Phosphorsäure (P_2O_5). *V.*

H. Svoboda. Maerker-Bühringsche Lösung, Wagners Citratmagnesiamixtur und Eisencitratmagnesiamixtur. (Chem.-Ztg. **29**, 453—456. 26./4. 1905. Klagenfurt.)

Die Wagnerschen Magnesiamixturen — Citrat- und Eisencitratmagnesiamischungen — besitzen entsprechend ihrem Gehalt an Ammoniumcitrat glaslösende Eigenschaften; sie lösen noch mehrere Glasbestandteile verschiedener Glassorten als die Maerker-Bühringsche Lösung, jedoch bedeutend weniger Kieselsäure als diese. Die selbst bei längerem Stehen in Glasgefäßen von den Magnesiamixturen aufgenommenen Glasbestandteile bewirken bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen aber keinerlei bedenkliche analytische Fehler, da in erster Linie der Kieselsäuregehalt kein großer ist, und da nur 50 ccm der Lösung zur Anwendung kommen. Alte Maercker-Bühringsche Lösung enthält dagegen mehr Kieselsäure und ist für analytische Zwecke nicht brauchbar (Chem.-Ztg. **27**, 1203; diese Z. **17**, 687). *V.*

George Mac Gowan und R. B. Floris. Ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Arsens in Brennmaterialien. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 265—266. 31./3. [6./3.] 1905. London.)

Die Verff. benutzen im wesentlichen das von der „Arsenkommission" angenommene Verfahren von Newlands und Ling. Die Kohlen werden einmal mit Kalkzusatz und einmal ohne Kalkzusatz verascht, um so die Mengen des gesamten und des nicht flüchtigen Arsens kennen zu lernen. In beiden Fällen wird der Rückstand in Salzsäure gelöst, mit schwefliger Säure reduziert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Anstatt nun das Arsentrisulfid nach dem umständlichen Verfahren von Newlands und Ling weiter zu verarbeiten, benutzen die Verff. weiter die Entdeckung Plattens, nach welcher Arsentrisulfid durch Kochen mit Wasser glatt in Arsentrioxyd verwandelt wird. Der Sulfidniederschlag wird also auf einen Goochschen Tiegel filtriert und zusammen mit dem Asbest mit 150—200 ccm Wasser drei Stunden gekocht. Dann dampft man die Lösung auf ca. 30 ccm ein, filtriert durch einen Goochschen Tiegel und benutzt das Filtrat für den Marshschen Apparat. *V.*

L. L. de Koninck. Über die kolorimetrische Bestimmung des Wismuts in Kupfer und Kupfererzen nach T. C. Cloud. (Bll. Soc. Chim. Belgique **19**, 91—94. April 1905 [Januar]. Lüttich.)

Nach dem von T. C. Cloud (J. Soc. Chem. Ind. **23**, 523 [1904]; siehe Ref. diese Z. **18**, 660) angegebenen Verfahren läßt sich, wie Verf. bei der Nachprüfung des Verfahrens bestätigt gefunden hat, aus der Färbung des Bleijodidniederschlages Wismut noch in Mengen von 0,02—0,03 mg für 100 ccm Lösung nachweisen und bestimmen. Bei mehr als 2 mg Wismut empfiehlt es sich dagegen, die Färbung der Lösungen für die kolorimetrische Bestimmung heranzuziehen. *V.*

Edmund H. Miller und Fred. Van Dyke Cruser. Die Benutzung von Wismutammoniummolybdat zu gravimetrischen Analysen. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 116—121. Februar 1905. Neu-York.)

Verff. haben vergleichende gravimetrische und volumetrische Wismutbestimmungen ausgeführt und gefunden, daß die bei ersteren erhaltenen Resultate genau wie die durch letztere erzielten sind. Sie kommen zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Um Wismut durch Eindampfen einer salpetersauren Lösung von Wismutnitrat zu bestimmen, muß die Operation in Porzellangefäßen ausgeführt werden, da es sonst teilweise zu Wismuttrioxyd reduziert wird; 2. bei der Fällung von Wismutammoniummolybdat ist die Verwendung von Kongorot derjenigen von Methylorange vorzuziehen, und zum Waschen des Präzipitats eignet sich Ammoniumnitrat besser als Ammoniumsulfat; 3. Wismut kann genau durch die Verbrennung von Wismutammoniummolybdat zu $Bi_2O_3 \cdot 4\,MoO_3$ bestimmt werden, wenn die Verbrennungstemperatur unter Dunkelrotglut gehalten wird. *D.*

R. Marcille. Handelsanalyse von sublimiertem Schwefel. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 101—102. 15./3. 1905. Tunis.)

Folgendes Verfahren gestattet, schnell den Handelswert von sublimiertem Schwefel zu ermitteln. 5 g des zu untersuchenden Schwefels bringt man in ein Chancelsches Rohr, füllt dieses darauf mit trocknem Schwefelkohlenstoff voll, verschließt es und schüttelt gut um. Dann läßt man das Rohr aufrecht stehen, bis sich das Unlösliche abgesetzt hat, und liest den von dem Unlöslichen eingenommenen Raum an der Teilung des Rohres ab. Unter diesen Bedingungen entsprechen die Grade Cha-

Digitized by Google

n e l ziemlich genau dem Prozentgehalt des Schwefels an in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel. *V.*

K. Jene. Über die Schwefelbestimmung in Kiesabbränden. (Chem.-Ztg. **29**, 362. 5./4. 1905.)

Für die Schwefelbestimmung in Kiesabbränden ist die „nasse" Oxydationsmethode mit Salpeter-Salzsäure unbrauchbar, wenn es sich um die Bestimmung des G e s a m t schwefels handelt. So wurden in einer Probe nach der „nassen" Methode 1,90% S gefunden, nach der Schmelzmethode von F r e s e n i u s und nach der Natriumsuperoxydmethode dagegen 3,50% S. In dem in Salpetersalzsäure unlöslichen Rückstand finden sich noch 1,60% S. *V.*

H. Hartwigsson. Schwefelbestimmung in Eisenerzen, Schlacken, Kalk. (Stahl u. Eisen **25**, 542—543. 1./5. 1905.)

1—5 g der feingeriebenen Probe werden in ein Porzellanschiffchen, dieses in ein Verbrennungsrohr gebracht, dem auf der einen Seite gereinigter Wasserstoff zugeleitet wird; auf der anderen Seite sind zwei Erlenmeyerkolben mit je 30—40 ccm Kadmiumacetatlösung (25 g Kadmiumacetat in 200 ccm konz. Essigsäure und 800 ccm Wasser) vorgelegt. Man erhitzt $^3/_4$—1 Stunde lang auf Rotglut, läßt im Wasserstoffstrom erkalten, bringt nun den Schiffcheninhalt in einen Corleiskolben, der mit den beiden Erlenmeyerkolben verbunden wird. Man verdrängt die Luft durch CO_2, läßt 150 ccm verd. Salzsäure (1 : 2) zulaufen und kocht. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entweicht nur ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff, der andere Teil erst beim nachträglichen Erhitzen mit Salzsäure. Das Kadmiumsulfid wird jodometrisch bestimmt. *Ditz.*

Richard Ehrenfeld. Versuche zur quantitativen Scheidung der Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. (Chem.-Ztg. **29**, 440—442. 22./4. 1905. Brünn.)

Der Verf. wendet zur Bestimmung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure nebeneinander ein auf folgendem Prinzip beruhendes Verfahren an. Einmal werden beide Säuren als Baryumsalze gefällt; dann wird der gesamte Niederschlag mit einer Lösung von Calciumchromat behandelt, welches sich nur mit dem Baryumfluorid umsetzt unter Bildung von Baryumchromat und Calciumfluorid; ersteres fällt in alkalischer Lösung aus. Der Chromatverbrauch, welcher also der vorhandenen Fluorwasserstoffsäure entspricht, wird jodometrisch bestimmt. *V.*

H. Cormimboeuf. Nachweis von Brom neben großen Mengen Jod. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 145 bis 146. 15./4. 1905.)

Jodide und Jodwasserstoffsäure werden in Wasser gelöst; die Lösungen müssen neutral oder schwach sauer sein. Man gibt überschüssige Eisenchloridlösung hinzu und filtriert über Glaswolle das ausgeschiedene Jod ab. Das Filtrat kocht man, bis alles Jod verflüchtigt ist. Dann fällt man das Eisen durch Natronlauge, filtriert und weist im Filtrate das Brom durch Zusatz von Kaliumchlorat und Schwefelsäure und Schütteln mit Chloroform nach. — Metallisches Jod behandelt man mit reduziertem Eisen und 50 ccm Wasser, filtriert von ungelöstem Eisen ab, versetzt das Filtrat mit Eisenchlorid und verfährt weiter wie oben. *V.*

N. Tarugi. Über die Bestimmung von kleinen Mengen Mangan. (Rendiconti Società chimica Roma 1905, 121.)

Die bisher angewandten Methoden zur Bestimmung kleinerer Mengen Mangan sind meist unsicher; die Reaktion mit Salpetersäure und Bleidioxyd liefert keine befriedigenden Resultate, und die Ausführung der B r u n n e r schen Methode (Umwandlung des Mangans in Manganat) ist von zu vielen Fehlerquellen begleitet.

Verf. schlägt eine kolorimetrische Methode vor, nach welcher Mangan bis zu einem Gehalte von 0,01‰ beobachtet und gemessen werden kann. Diese Methode gründet sich auf die Löslichkeit des Manganhydrats im Glycerin und auf die leichte Oxydierbarkeit dieser Lösung durch die Luft, oder besser und schneller durch Zusatz einer Lösung von Natriumhypochlorit. Man erhält eine rote Färbung, deren Intensität im Verhältnis steht zu dem Mangangehalte. *Bolis.*

Emm. Pozzi-Escot. Eine neue Reaktion des Kobalts. (Ann. chim. anal. appl **10**, 147. 15./4. 1905.)

Mit Derivaten monosubstituierter Thiohydantoinsäuren gibt Kobalthydrat einen braunroten Niederschlag; in verd. Lösungen entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine karmoisinrote Färbung. Zu einer verd. Kobaltlösung gibt man einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenyl- oder β-Naphtylthiohydantoinsäure und dann einen Tropfen Ammoniak, worauf sofort die Färbung eintritt. Nickelsalze geben unter gleichen Bedingungen eine ockergelbe Färbung bzw. einen grauen Niederschlag; die Färbung verschwindet aber durch Ammoniaküberschuß, so daß die rote Färbung der Kobaltsalze erscheint. *V.*

K. Jene. Über die Kohlenstoffbestimmung im Ferrosilicium. (Chem.-Ztg. **29**, 309. 22./3. 1905.)

Der Verf. hat gefunden, daß sich die Kohlenstoffbestimmung im Ferrosilicium ebenso genau durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrome wie nach der lästigen Chlorverflüchtigungsmethode ausführen läßt. Der Grund, aus dem beim Ferrosilicium die Verbrennungsmethode anwendbar ist, nicht aber — wie bekannt — bei Eisen und Stahl, ist der, daß sich Ferrosilicium leicht bis zur Staubfeinheit zerkleinern läßt. Das untersuchte Ferrosilicium bestand aus: 83,2% Fe, 14,76% Si, 1,20% Mn, 0,179% P, 0% S, 0,074% Cu. Gefunden wurde durch Verbrennung 0,732 resp. 0,717% C, nach dem Chlorverflüchtigungsverfahren 0,72% C. *V.*

L. und G. Campredon. Bestimmung kleiner Mengen Blei, Kupfer, Zink in Eisenerzen. (Stahl u. Eisen **25**, 542. 1./5. 1905.)

5 g Erz werden mit Königswasser aufgeschlossen, zur Trockne gebracht, mit 20 ccm HCl aufgenommen, filtriert und mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit NH_3 neutralisiert, 10 ccm HCl zugesetzt, aufgekocht, das Eisen mit Natriumbisulfit reduziert, SO_2 durch Kochen verjagt, abgekühlt und mit NH_3 neutralisiert. Beim Einleiten von H_2S werden die Sulfide

Digitized by Google

von Pb, Cu, Zn, As, Sb gefällt; man filtriert, wäscht mit essigsaurem H_2S-Wasser, bringt die Sulfide in ein Becherglas, wäscht das Filter mit heißer HNO_3 und verdampft nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4. Man nimmt nun mit Wasser auf, löst das filtrierte $PbSO_4$ in kochendem Ammoniumacetat und fällt als Chromat. Aus dem Filtrat von $PbSO_4$ werden die anderen Sulfide mit H_2S abgeschieden, filtriert, getrocknet, verbrannt und Cu jodometrisch bestimmt. Nach der Abscheidung des Eisens wird das Zn mit Na_2S titriert. Nach einer zweiten angegebenen Methode wird nach der Entfernung der Kieselsäure die Lösung zuerst nach dem R o t h e - schen Verfahren von Eisen befreit. *Ditz.*

Daniel F. Morgan. Die Bestimmung des Siliciums im Eisen. (Eng. Min. Journ. **79**, 756. 20./4. 1905.)

Von Eisensorten mit 8—11% Si werden 0,47 g in 10 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und 15 ccm einer Lösung von 120 g NaCl und 50 g $KClO_3$ im Liter gelöst, bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln abgeraucht, mit HCl (1 : 1) aufgenommen, gekocht, filtriert, mit HCl und Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. Enthält das Eisen mehr Silicium, so werden 0,235 g mit 2 g Cu_2Cl_2, 1 g NH_4Cl, 20 ccm H_2SO_4 (1 : 3), 15 ccm der obigen Salzlösung versetzt und wie früher verfahren. Nur versetzt man den Niederschlag nach der Dekantation mit 2 g Oxalsäure und 50 ccm verd. HCl, kocht auf, wäscht mit Salzsäure bis zur Entfernung des Kupfers, behandelt den nun aufs Filter gebrachten Rückstand nochmals mit Oxalsäure, Salzsäure und Wasser, glüht und wägt. *Ditz.*

Ibbotson und Howden. Chrombestimmung im Stahl. (Stahl u. Eisen **25**, 595. 15./5. 1905.)

Man löst den Stahl in so wenig wie möglich Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), verjagt die nitrosen Dämpfe, verdünnt, setzt 2—3 g festes Ammoniumpersulfat und 0,01 g Silbernitrat zu und erhitzt bis zur vollständigen Oxydation des Chroms und Mangans. Ausgeschiedenes Mangandioxyd wird abfiltriert, überschüssiges Ammoniumacetat und Bleiacetat zum Filtrate zugesetzt. Das gefällte Bleichromat wird auf Asbest filtriert, mit ammoniumacetathaltigem Wasser gewaschen, in HNO_3 gelöst und nach Zusatz von Ferrosulfat mit Permanganat oxydimetrisch bestimmt. Bei Stahlsorten, die sich nicht in HNO_3 lösen, wie Chrom-Wolframstahl, kocht man 0,5 g mit 10 ccm H_2SO_4 (1 : 4), setzt 2 ccm HNO_3 (1 : 4) zu und füllt auf 100 ccm auf. Zu der Lösung gibt man 20 ccm HNO_3 (1,2), 20 ccm einer 0,2%igen $AgNO_3$-Lösung und 2—3 g Ammoniumpersulfat zu, schüttelt kräftig und kocht einige Minuten. Sehr chromreiche Wolframstahle schließt man durch Fluß- und Salpetersäure auf. Um Mangan neben Chrom zu bestimmen, wird das Mangan in der salpetersauren Lösung durch Natriumbismutat zu Permanganat oxydiert und dasselbe titriert. Man versetzt die Flüssigkeit nun mit 50 ccm HNO_3 (1,2) und 10 g Natriumbismutat, kocht auf, zerstört mit $MnSO_4$ das gebildete $KMnO_4$, kocht nach zwei Minuten, filtriert MnO_2 und bestimmt im Filtrate das Chrom oxydimetrisch. *Ditz.*

H. Cormimboeuf. Analyse von Colcothar. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 95—96. 15./3. 1905.)

Colcothar enthält häufig kohlensauren und schwefelsauren Kalk, Verunreinigungen, welche namentlich in der Emaillefabrikation sehr störend wirken. Der Verf. empfiehlt daher folgendes Verfahren zur Analyse von Colcothar. 0,5 g werden unter Zusatz einiger Kristalle Jodkalium in Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Man fitriert vom Unlöslichen ab, oxydiert das Filtrat mit Bromwasser oder Salpetersäure, fällt das Eisen mit Ammoniak und bestimmt es, wie üblich. Im Filtrat vom Eisen fällt man den Kalk als Oxalat und im Filtrat vom Kalk Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Ist Calciumcarbonat vorhanden, so ist auch noch eine Kohlensäurebestimmung erforderlich. *V.*

Jüptner von Jonstorff, Andrew A. Blair, Gunnar Dillner und J. E. Stead. Vergleich der Methoden zur Bestimmung von Kohlenstoff und Phosphor im Stahl. (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1905, 289—335. März.)

Das Analysenmaterial für die von der internationalen Kommission durchgeführten Untersuchung wurde von den Fagerstastahlwerken geliefert. Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgte entweder nach einer „direkten" Methode, bei welcher das Lösen und Verbrennen in demselben Gefäß erfolgt, oder indirekt, indem nach Filtration des Kohlenstoffs dieser im besonderen Ofen mit Sauerstoff verbrannt wird. Direkte Methoden sind die von S t e a d und S a e r n s t r ö m, indirekte die Methode von B l a i r und S t e a d und das Verfahren von v. J ü p t n e r. Bei der Phosphorbestimmung wurde die Molybdänmethode angewendet; B l a i r bestimmte den Niederschlag volumetrisch, D i l n e r, S t e a d und v. J ü p t n e r gewichtsanalytisch. Die angewendeten Methoden werden genau beschrieben. Die am Schlusse der Arbeit zusammengestellten Resultate sind die folgenden:

K o h l e n s t o f f b e s t i m m u n g e n.

	Steads direkte Methode			
D i l l n e r	1,46	1,02	0,45	0,10
	Saernströms Methode			
	1,45	1,01	0,44	0,10
	Direkte Methode			
J ü p t n e r	1,57	1,105	0,459	0,141
	1,52	1,071	0,439	0,0936
	Indirekte Methode			
	1,439	1,046	0,424	0,140
	1,450	1,068	0,459	0,142
B l a i r	(saures Kaliumkupferchlorid)			
	1,415	1,040	0,434	0,098
	(indirekte Verbrennung)			
	1,412	1,038	0,432	0,097
S t e a d	(direkte Verbrennung)			
	1,44	1,035	0,420	0,10
	(indirekte Methode)			
	1,40	1,020	0,420	0,096

P h o s p h o r b e s t i m m u n g e n:

D i l l n e r	0,0225	0,0225	0,0230	0,030
J ü p t n e r	0,0305	0,0320	0,0275	0,027
B l a i r	0,0190	0,0180	0,0220	0,026
S t e a d	0,0230	0,0245	0,0245	0,0295

Gute Übereinstimmung zeigen S a e r n s t r ö m s und S t e a d s direkte Methode; letztere ist rascher ausführbar. Die Phosphorbestimmungen von D i l l

ner und Stead stimmen überein, die Resultate von Blair sind alle niedriger, die von Jüptner fast alle höher. *Ditz.*

W. Fresenius und **L. Grünhut. Über die Titrierung alkalisch gewesener Jodlösungen mit Thiosulfat, eine angebliche Fehlerquelle bei der Bestimmung des Acetons nach der Jodoformmethode.** (Z. anal. Chem. **44**, 197—201. April 1905. Wiesbaden.)

W. Vaubel und O. Scheuer haben angegeben (diese Z. **18**, 214), daß man bei der bekannten volumetrischen Bestimmung des Acetons nach Messinger den Jodüberschuß mit arseniger Säure zurücktitrieren müsse, da die Verwendung von Thiosulfat einen Fehler in sich schließe. Die Fehlerquelle ist aber tatsächlich nicht vorhanden, und man kann bei der Acetonbestimmung nach Messinger ruhig mit Thiosulfat zurücktitrieren, sofern man das Ansäuern nur im vorgeschriebenen Moment, d. h. vor dem Zusatze von Thiosulfat, vornimmt. *V.*

F. Ute. Über die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen. (Chem.-Ztg. **29**, 363—364. 5./4. 1905.)

Die Milchsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig, und zwar in konzentrierteren Lösungen in erheblicherem Grade, als in verdünnteren; doch ist diese Flüchtigkeit nicht so groß, daß die Milchsäure aus wässerigen Lösungen quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert werden kann. Dies ist nach A. Partheil nur möglich bei Anwendung von überhitztem Dampf und bei konz. Lösungen. *V.*

R. Nowicki. Absorptionsgefäß zur gewichtsanalytischen Benzolbestimmung. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 292 [1905].)

Verf. hat gefunden, daß vier mit Paraffinum liquidum beschickte und gekühlte gewöhnliche Waschflaschen zur völligen Absorption des dampfförmigen Benzols im Leuchtgase nicht genügen, daß die völlige Absorption aber erreicht wird durch zwei gekühlte und in gleicher Weise beschickte Geißlersche Absorptionsgefäße. *—g.*

Ed. Nihoul. Bemerkung über die Filtration von Gerbstofflösungen für die Analyse. (Bll. Soc. Chim. Belgique **19**, 68—74. Februar/März 1905. Lüttich.)

Der Verf. bespricht zwei Methoden zur Filtration von Gerbstofflösungen: Die Papierfiltermethode und die neue Filtrierkerzenmethode von Parker (Collegium **120**, 1904), und kommt im allgemeinen zu denselben Schlußfolgerungen, wie die Kommission der internationalen Vereinigung der Lederindustriechemiker, welche die Parkersche Methode empfiehlt. Nur hinsichtlich der Schnelligkeit des Filtrierens und der Sparsamkeit im Verbrauche an Filtrierkerzen kann der Verf. den Angaben Parkers nicht beistimmen. *V.*

Ed. Nihoul. Einfluß des Vakuums auf die Fixierung von Gerbstoff durch Hautpulver. (Bll. Soc. Chim. Belgique **19**, 95—97. April 1905. Lüttich.)

Da nach Fahrion (diese Z. **16**, 665 u. 697 [1903]) für die Fixierung von Gerbstoff durch Hautpulver die Gegenwart von Sauerstoff erforderlich ist, so hielt der Verf. es für angezeigt, die Parkersche Methode, bei welcher die Gerbstofflösung unter Anwendung des Vakuums — also bei mehr oder weniger vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff — filtriert wird, in dieser Hinsicht zu prüfen. Es ergab sich, daß der Gerbstoff ebenso fixiert wird, wenn die Lösung vor Oxydation geschützt ist, als wenn die Luft Zutritt hat. *V.*

Paul Sabatier und **J. B. Senderens. Über eine neue Methode zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.** (Bll. Soc. chim. Paris **33**, 263—264. 5./3. 1905.)

Den zu prüfenden Alkohol vergast man im Wasserstoffstrome und leitet die Dämpfe über auf 300° erhitztes reduziertes Kupfer; die Reaktionsprodukte verdichtet man in einer geeigneten Vorlage. Primäre Alkohole spalten sich in Wasserstoff und Aldehyd; der letztere wird mit Caroschem Reagens (fuchsinschweflige Säure) nachgewiesen. Sekundäre Alkohole geben Wasserstoff und Keton; zu dem Kondensat gibt man 1 g Semicarbacidchlorhydrat, 1 g Kaliumacetat und 6 ccm Wasser: ein Niederschlag zeigt das Vorhandensein eines Ketons und mithin einen sekundären Alkohol an. Tertiäre Alkohole spalten sich in Wasser und einen Äthylenkohlenwasserstoff; letzterer ist im allgemeinen flüssig, nur Trimethylcarbinol liefert einen gasförmigen Kohlenwasserstoff; man weist den Äthylenkohlenwasserstoff durch Zusatz eines Tropfens Brom nach, welcher sofort unter Entfärbung gelöst wird. *V.*

A. G. Perkin. Die Bestimmung von Acetylgruppen. (J. chem. soc. **87**, 107—110. Februar 1905. Leeds.)

Etwa 0,5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 30 ccm Alkohol und 2 ccm Schwefelsäure in eine kleine Retorte gebracht und langsam bis auf etwa $^1/_4$ abdestilliert. Dann gibt man 20 ccm frischen Alkohol in die Retorte und destilliert wieder; diese Operation wiederholt man noch zweimal. Die Destillate fängt man in einer Vorlage auf, welche 20 ccm titrierter alkoholischer Kalilauge enthält. Nach beendigter Destillation verbindet man die Vorlage mit einem Rückflußkühler und erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade. Dann titriert man nach dem Verdünnen mit Wasser die überschüssige Kalilauge mit Normalschwefelsäure zurück. — Am Stickstoff acetylierte Substanzen werden zweckmäßig mit 4 statt mit 2 ccm Schwefelsäure destilliert. *V.*

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

O. Boudouard. Die Schmelzbarkeit der Schlacken. (Eng. Min. Journ. **79**, 1009. 25./5. 1905.)

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Tonerde-, Kalk-, Tonerdekalksilikat und Calciumaluminate. Das am leichtesten schmelzbare Tonerdesilikat, $(SiO_2)_{10}(Al_2O_3)$, hat den Schmelzpukt bei 1690°. Das Kalksilikat mit dem niedrigsten Schmelzpunkt (1400°) entspricht der Formel $(SiO_2)_{10}(CaO)_7$. Bei den Calciumaluminaten erreichte der Schmelzpunkt das Minimum von 1395° bei der Zusammensetzung $(Al_2O_3)_2(CaO)_3$. Von den Tonerdekalksili-

Digitized by Google

katen wurden einige Gruppen untersucht; die beobachteten Minima waren 1300° bei der Zusammensetzung $(SiO_2)_6(Al_2O_3)(CaO)_3$, 1370° bei $(SiO_2)_4(Al_2O_3)(CaO)_5$, 1390° bei $(SiO_2)_2(Al_2O_3)(CaO)_2$. Die erhaltenen Resultate sind in Kurven zusammengestellt. Der Schmelzpunkt der Kieselsäure liegt bei 1830°. Der Zusatz einer geringen Menge (10%) von Kieselsäure oder Tonerde zu Silikaten und Aluminaten erniedrigt den Schmelzpunkt. Die folgenden Verbindungen konnten festgestellt werden: $(SiO_2)(CaO)$, $(SiO_2)(CaO)_2$, $(SiO_2)(CaO)_3$, $(Al_2O_3)(CaO)$, $(Al_2O_3)(CaO)_2$, $(Al_2O_3)(CaO)_3$. Durch einen Zusatz von Tonerde zu einem Calciumsilikat wird die Schmelzbarkeit anfangs erhöht, schließlich aber erniedrigt; je basischer das Silikat ist, desto mehr Tonerde ist für die Schmelzbarkeit erforderlich.

Ditz.

Zeidler. Erzbrikettierungsanlage auf dem Hüttenwerke der Société des Usines Metallurgiques et Mines de Kertsch in Kertsch, Südrußland. (Stahl u. Eisen **25**, 321—328. 15./3. 1905.) Das auf dem Hüttenwerk in Kertsch geübte Verfahren hat wenigstens für das mulmige, oolithische, tonhaltige Brauneisenerz der Halbinsel Kertsch die Aufgabe der technisch und ökonomisch rationellen Brikettierung des Erzes vollständig und erschöpfend gelöst. Das mulmige Erz besteht aus oolithischen Körnern von 1—4 mm Durchmesser und hat, bei 110° getrocknet, folgende durchschnittliche Zusammensetzung: 42,50% Fe, 200% Mn, 1,25% P, 1,50% CaO, 0,25% MgO, 4,50% Al_2O_3, 15% SiO_2, 0,07% S, 11% Glühverlust. Das frischgewonnene Erz hat 15—18% Feuchtigkeit. Die Anlage besteht aus einer Abteilung für Separation des Roherzes, dem Groberzlager, einer Abteilung für das Trocknen und Pressen des Erzes und einer Abteilung für das Verladen und Aufstapeln der Briketts. Als Heizmaterial zum Trocknen werden die Abgase von 50 Koksöfen, System Coppée, ohne Nebenproduktengewinnung verwendet. Um die 1100—1200° warmen Abgase auf die Entfernung von 150 m zu den Trockenöfen zu schaffen und durch dieselben zu leiten, wird ein Luftstrahlapparat, System Körting, verwendet. Die an der Hand von Abbildungen näher beschriebene Trockenanlage hat sich in monatelanger Praxis bewährt. Das Heizgasgemisch gelangt mit 500 bis 600° zu den Öfen und verläßt dieselben mit einer Temperatur von 60—100°; der Nutzeffekt der Anlage beträgt etwa 78%. In demselben Raum wie die Trockenöfen, und zwar vor denselben, sind fünf mit horizontalem Revolvertisch ausgestattete Coufinalstempelpressen aufgestellt, welche bei oberem und unterem Drucke (bis zu 700 Atmosphären) 100—120 t zylinderförmige Briketts von 100 mm Höhe und 100 mm Durchmesser in 24 Stunden liefern können. Der Selbstkostenpreis der Briketts betrug 2,60 M für die Tonne bei einem Roherzpreise von 1,01 M für die Tonne. Verf. bespricht die Vorteile, welche durch die Einführung des rationellen Brikettierungsverfahrens erreicht wurden, und die Möglichkeit, das Verfahren auch für andere Erze anzuwenden. Eine Beimischung von 8 bis 12%, womöglich von eisenschüssigem Tone zu tonarmen reichen Feinerzen, dürfte eine sehr innige Mischung, genügenden Trockenheitsgrad des Gemisches und starke Pressung vorausgesetzt, Briketts von genügender Festigkeit ergeben, und in diesem Falle dieses Verfahren dank seiner Billigkeit allen anderen, welche auf einer Bearbeitung durch überhitzten Dampf, bis Sinterhitze erhöhter Temperatur oder auf Beimischung von mehr oder weniger kostspieligen Bindemitteln beruhen, trotz der möglicherweise geringeren Festigkeit der Briketts, vorzuziehen sein. In jedem einzelnen Falle können natürlicherweise nur im Großbetriebe durchgeführte Versuche diese Annahme bestätigen.

Ditz.

E. Kilburn Scott. Feuerfeste Materialien für Ofenüberzüge. (Electrochemical and Metallurgical Industry **3**, 140—141. April 1905.) Verf. teilt die feuerfesten Materialien in vier Klassen: 1. Kohlenstoff für die höchsten Temperaturen. 2. Silicium-carbide, im elektrischen Ofen hergestellt, wie Carborundum oder kristallisiertes Siliciumcarbid, Siloxicon und amorphes Siliciumcarbid. 3. Magnesia, im elektrischen Ofen hergestellt, und 4. gewöhnliche feuerfeste Ziegel, Magnesiaziegel usw. für niedrigere Temperaturen des elektrischen Ofens. Die 2. und 3. Gruppe werden speziell behandelt. Es ist durchaus nicht notwendig, daß die feuerfesten Futter durch und durch homogen sind, Überzüge von etwa ½ mm Dicke liefern bedeutend bessere Resultate. Carborundum wird zu diesem Zweck fein vermahlen und mit Wasserglas im Verhältnis von 3 : 1 dem Gewichte nach vermischt, worauf es auf die gehörig abgebürsteten feuerfesten Ziegel in etwa ½ mm Dicke aufgetragen wird. Nach 24stündigem Trocknen wird mit dem Feuern allmählich begonnen. Zum Überziehen von Eisen und anderen Metallen wird das Carborundum mit dem Wasserglas im Verhältnis von 2 : 1 gemischt. Hier muß das Metall jedoch beständig heiß gehalten werden, da beim Abkühlen der Überzug abplatzt. Die Temperaturgrenze für die Verwendung von Carborundum ist erreicht, wenn es sich gemäß der Gleichung

$$SiC = Si + C$$

zersetzt. Der Aufsatz enthält verschiedene Beispiele der erfolgreichen Benutzung von Carborundum (u. a. auf der Düsseldorfer Ausstellung).

Der gegenwärtig verbrauchte Magnesit kommt zumeist aus Steiermark, Euböa, Kalifornien und Salem im südlichen Indien. Die charkteristischen Vorzüge des calcinierten Magnesitfutters sind Haltbarkeit, Freisein von Feuchtigkeit und Kieselerde und Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion, wenn es der Einwirkung basischer Schlacken und metallischer Oxyde ausgesetzt ist, so daß es sich im Laufe der Zeit billiger als die meisten anderen gleichartigen Materialien stellt. In Amerika wird fast nur calcinierter Magnesit für Stahlöfen verwendet. Verf. hält die Temperatur in den modernen Schachtcalcinieröfen für ungenügend, um ein vollständiges Sintern des Magnesiumcarbonats zu erzielen, und hat vor ungefähr 2 Jahren in Meraker, Norwegen, Versuche ausgeführt, Magnesit in einem Siemens & Halskeschen elektrischen Ofen zu behandeln, die sehr zufriedenstellende Resultate gehabt haben. Elektrisch behandelter Magnesit ist als Überzug für das Ziegelwerk eines Calciumcarbidofens erprobt worden. Die feuerfesten Ziegel

hielten ohne Reparatur 200 Stunden aus, während sie ohne den Überzug nach fünfstündigem Feuer reparaturbedürftig waren. *D.*

Bernhard Osann. Amerikanische Ofenkonstruktion unter besonderer Berücksichtigung ihres Mauerwerks. (Stahl u. Eisen **25**, 523—528. 1./5. 1905[1]).)

Verf. hatte Gelegenheit, die amerikanische Eisenindustrie in Pittsburg und Umgebung, Buffalo, Duluth am Oberen See, Milwaukee, Chicago kennen zu lernen und schildert seine Eindrücke. Auffallend ist, daß in Amerika die Hochöfen so gleichartig gebaut werden. Charakteristisch für dieselben ist das starke Schachtmauerwerk von etwa 1400 mm mittlerer Stärke. Zwischen Panzer und Mauerwerk befindet sich eine Schicht von etwa 60 mm granulierter Schlacke, und zwischen der Gichtplattform auf innen angesetzten Konsolen und der Schachtmauerkrone sind 220 mm Zwischenraum gelassen, um dem Wachsen Rechnung zu tragen. Das Rastmauerwerk ist ohne weiteres an das Schachtmauerwerk angegliedert; der Gestellpanzer ist meist aus außerordentlich schweren gußeisernen, schräg gestellten Platten hergestellt, die den Eindruck des Unterbaues eines Panzerturmes erwecken und durch eingegossene Rohre gekühlt werden. Die Verbindung geschieht unter Anwendung unbearbeiteter Falzflächen durch schwere Schraubenbolzen. Die Kühlkästen der Rast sind sämtlich konisch gehalten, um das Auswechseln zu erleichtern. Es werden Hochofentageserzeugungen von andauernd 550—600 t bei sechsjähriger Hochofendauer anstandslos erreicht. Der amerikanische Hochofenbau hat als Mehrkosten die Ausgabe für das viel stärker gehaltene Schachtmauerwerk und den Panzer zu verzeichnen, dafür fallen Bänderarmierung und Hochofengerüst fort. Mit Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Verhältnisse stellt sich die Kostenrechnung des amerikanischen Hochofens günstiger. —

Verf. geht dann zur Besprechung der Flammöfen über. Die Regeneratoren werden nie unterhalb des Ofens angelegt, sondern nebenstehend an der Rückseite unterhalb der Beschickungsbühne. In Pittsburg und umliegenden Orten, auch von Pennsylvanien nach Ohio und Indiana übergreifend, werden die Flammöfen mit Naturgas betrieben, das in langen Rohrleitungen aus Bohrlöchern herangeführt wird. In Pittsburg und Vororten gibt es nicht einen einzigen Martinofen oder Wärmofen, der mit anderem Brennstoff wie Naturgas ausschließlich betrieben wird. Dies erklärt den großen Umfang der amerikanischen Martinofentechnik, wenn man die Erzeugung aus dem Martinofen und die aus dem Konverter nebeneinander stellt. Solche Martin- und Wärmeöfen besitzen nur Luftkammern; das Gas wird durch Rohre unmittelbar in die Züge des Ofens ohne Vorwärmung eingeführt. Die Öfen erhalten ein regelrechtes eisernes Fachwerk, das oben unabhängig von den Wänden die Widerlager des Gewölbes aufnimmt, wodurch sich die Möglichkeit des einfachen Auswechselns der Wände erklärt. Ein solches Ofengerüst stellt in seiner Einfachheit, in der Vermeidung von bearbeiteten Teilen und in seiner Dauerhaftigkeit ein Kunstwerk dar. Was das Mauerwerk anbelangt, steht die Haltbarkeit der Martinöfen hinter der unserer Martinöfen zurück. *Ditz.*

[1]) Vortrag, gehalten in der Jahresversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Produkte am 23./2. 1905.

Edwin C. Eckel. Der Clinton-Hämatit. (Eng. Min. Journ. **79**, 897—898. 11./5. 1905.)

Im Jahre 1903 wurden in den Vereinigten Staaten mehr als 35 000 000 t Eisenerze gewonnen; davon beträgt die Gewinnung von Hämatit im Clintondistrikt 9,6%. Die Lager ziehen sich von Neu-York bis Alabama, die Verarbeitung erfolgt jetzt hauptsächlich im Birminghamdistrikt. Ein oberes Erzlager enthält das sogenannte Fossilienerz, das untere oolithisches Erz. Ersteres enthält 8,71% SiO_2, 3,67% Al_2O_3, 30,24% Fe_2O_3 20,64% CaO, 7,84% MgO, 0,75% P_2O_5, 0,15% SO_3, 24,78% CO_2, letzteres 16,82% SiO_2, 3,54% Al_2O_3, 46,04% Fe_2O_3, 9,96% CaO, 3,41% MgO, 1,29% P_2O_5, 0,20% SO_3, 13,62% CO_2. Außer in ihrer Zusammensetzung sind die beiden Erze auch hinsichtlich ihres Ursprungs und in ihrem Aussehen verschieden. Verf. gibt noch eine Anzahl von Analysen an und bespricht kurz die Zerkleinerung des Erzes und die Verwertung der Schlacke. *Ditz.*

F. Wüst und P. Wolff. Das Verhalten des Koksschwefels im Hochofen. (Stahl u. Eisen **25**, 585—590, 695—699. 15./5., 15./6. 1905.)

Ein äußerst hoher Prozentsatz des Schwefels bleibt trotz der mannigfaltigen chemischen und thermochemischen Einflüsse, denen der Koksschwefel im Koksofen ausgesetzt ist, im Koks zurück. Verf. befaßten sich mit der Frage, ob durch die Einwirkung der Hochofengase auf den Koks bei verschiedenen Temperaturen der Schwefelgehalt desselben nicht beeinflußt würde. Zur Untersuchung wurde ein Hochofenkoks mit einem Gesamtschwefelgehalt von 1,406%, 86,07% C und 10,05% Asche verwendet. Es wurde zunächst der verbrennliche Schwefel durch Erhitzen der feingepulverten Kokssubstanz im Sauerstoffstrom zu 1,09% bestimmt. Weitere Versuche erstreckten sich auf das Verhalten des Koksschwefels gegenüber Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei höheren Temperaturen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabellen zusammengestellt. Die gleichen Reaktionen spielen sich im Hochofen ab, nur sind die Einflüsse in thermochemischer Hinsicht im Hochofen stärker. Es wurden dann die Bedingungen besprochen, unter welchen der durch die Hochofengase aus dem Koks vergaste Schwefel von der Beschickung, also den Erzen und dem Kalkstein absorbiert würde. Ein durch Mischung der Bestandteile hergestelltes Hochofengas wurde bei höherer Temperatur über Fe_2O_3, $CaCO_3$ und ein Gemenge beider geleitet und die Mengen des Schwefels, die von diesen Substanzen aufgefangen wurden, bestimmt. Die Verff. gelangen auf Grund der durchgeführten Untersuchungen zu folgenden Schlußfolgerungen: Der Koksschwefel gelangt im Hochofen, entgegen der allgemein üblichen Anschauung, nicht unversehrt bis vor die Formen des Hochofens, sondern er wird zu einem großen Teil schon vorher durch die aufsteigenden Hochofengase verflüchtigt, dann aus den Gasen zum großen Teil von dem Möller aufgenommen und gelangt erst so

Digitized by Google

vor die Formen des Hochofens. Bei 800° wird der Schwefel aus den schwefelhaltigen Hochofengasen hauptsächlich durch die Oxyde des Eisens aufgenommen, während von 800° an der Kalk diese Rolle übernimmt. *Ditz.*

J. H. Darby und **G. Hatton. Neuere Entwicklung des Bertrand-Thiel-Prozesses zur Darstellung des Stahles.** (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **53**, 387—390. 29./6. 1905.)[1])

Verff. berichten über die Fortschritte des ursprüngliche zu Kladno (Böhmen) eingeführten Verfahrens und trachten, den Beweis zu erbringen, daß Roheisen von verschiedener Zusammensetzung sich mit Hilfe dieses Prozesses auf ein ausgezeichnetes Produkt unter Erzielung eines großen Ausbringens verarbeiten läßt. Bertrand hat nach Einführung seines Prozesses täglich sechs bis sieben Chargen à 20 t gemacht. Auf den Hösch-Werken in Dortmund wurden im Mittel täglich 10 Chargen erzeugt. In einer Tabelle werden die auf diesen Werken in einem primären 15 t-Ofen und einem sekundären 20 t-Ofen in den Monaten Januar und April 1905 während eines mehrtägigen Betriebs erhaltenen Resultate angeführt. Auf zwei Werken, welche ein sehr phosphorreiches Roheisen verarbeiten, fand man es vorteilhaft, den Mischer mit Gas zu heizen, wodurch aus ihm mehr oder weniger ein mit Gas geheizter Kippofen entstanden ist. In diesem Mischer erfolgt die teilweise Entschweflung und die Wegschaffung eines Teiles des Siliciumgehaltes, ohne daß dabei der Kohlenstoffgehalt eine wesentliche Änderung erfahren würde. Durch Zuschläge von Eisenerzen und Kalk bei Erhöhung der Temperatur strebte man nach einem höheren Grad des Vorfrischens im Mischer an und bezweckte damit auch eine bessere Ausnützung des kostspieligen Apparates. Ein auf die Oberfläche der Schlacke eingestelltes Wannersches Pyrometer ergab eine Temperatur von 1545°, während die Temperatur des sekundären Ofens mit 1720° angegeben wird. Bei dem weitergehenden Vorfrischen im Mischer blieb vom Kohlenstoff und Schwefel mehr als die Hälfte zurück, das Silicium wurde fast gänzlich und vom Phosphor 61,5% eliminiert. Die Schlacke des Mischers enthielt 15,5% SiO_2, 9,0% Fe_2O_3, 18,5% P_2O_5, 19,5% CaO. Die ursprüngliche Methode besitzt gegenüber dieser Modifikation den Vorteil einer rascheren Arbeit und daher größeren Leistung. Bei dem modifizierten Verfahren ist die Abnutzung des Futters des Mischers recht fühlbar, doch soll hier die Überführung des Metalls weniger Schwierigkeiten bereiten. Auch bei Roheisensorten mit einem größeren Silicium- und Schwefelgehalte übersteigt der Gehalt des im sekundären Ofen fertiggestellten Stahls an Schwefel nie 0,05%. Infolge des Vorfrischens im primären Ofen läßt sich nach den Verff. jedes Roheisen der gewöhnlichen Zusammensetzung nach diesem Verfahren mit Erfolg verarbeiten. *Ditz.*

Andrew Mac William und **William H. Hatfield. Über die Arbeit im sauren Martinofen.** (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1905, 279—287. März.)

[1]) Nach einer auf der 36. Jahresversammlung des „Iron and Steel Institute" vorgelegten Arbeit, berichtet von G. Kroupa.

Versuche der Verff. zeigen, daß die Reaktion zwischen dem Kohlenstoff des Stahles und der Kieselsäure der Schlacke bei höherer Temperatur Beschleunigung erfährt. Es wurden Versuche durchgeführt, bei welchen nach dem Erzzusatz verschiedene Zuschläge, wie Ziegelsteine (mit 78,9% SiO_2, 0,4% CaO, 4,7% Fe_2O_3, 1,1% MgO, 13,3 % Al_2O_3), Kalk, Magnesia, Pyrolusit, gemacht wurden, und die Zunahme des Siliciumgehaltes im Metallbade konstatiert wurde. Die Resultate sind in Tabellen und Kurven zusammengestellt. *Ditz.*

Holthoffs Drehherdröstöfen. (Metallurgie **2**, 297 bis 300. 8./7.)

Bei den von Henry C. Holthoff konstruierten und von der Power & Mining Machinery Co. zu Cudahy in Wisconsin fabrizierten Röstofen dreht sich, zum Unterschied von anderen Öfen, der Röstherd selbst, während der Rührapparat unbeweglich ist. Der Röstherd bewegt sich in einer horizontalen Ebene um einen im Zentrum befindlichen Gasgenerator. Direkt unterhalb des Röstherdes befindet sich der feststehende Kühlboden. Das ebenfalls stationäre Dach der Röstkammer ruht mit seiner inneren Kante auf der Wand des Gasgenerators, während die äußere Kante von einem auf gußeisernen Säulen ruhenden Stahlmantel getragen wird. Die Rührarme, deren Stellung sich in vertikaler und seitlicher Richtung verändern läßt, ragen durch das Dach in die Röstkammer hinein. Das Gas tritt durch in den Wänden des Generators angebrachte Kanäle direkt in die Röstkammer ein. Dicht neben den Gaskanälen münden Züge für die Zuführung von Luft in die Kammer. Die vorerhitzte Luft vereinigt sich bei ihrem Eintritt in die Kammer mit dem Gas, es erfolgt spontane Entzündung, und die Flamme streicht in radialer Richtung über den Herd hin der äußeren Wand zu. Die Konstruktion des Gestells des Röstherds, des Bodens und der Rührarme wird an der Hand von Zeichnungen eingehend erläutert. Das Röstgut wird mittels einer regulierbaren Feder und eines Schneckenkonveyors an der äußeren Wand der Röstkammer eingetragen und während der Drehung des Herdes durch die Rührarme in spiralförmiger Richtung der inneren Wand zugeführt. Das geröstete Erz fällt durch Röhren, welche an der inneren Kante des Herdes angebracht sind, auf den darunter befindlichen Kühlboden. Der Ofen wird in vier verschiedenen Typen für das Rösten von schwefelarmen Erzen, Konzentraten und schwefelreichen Pyriterzen hergestellt. *Ditz.*

W. Borchers. Aussichten auf Vereinfachung des Kupferhüttenbetriebs. (Metallurgie **2**, 273 bis 279. 22./6. 1905.)

Größere Versuchsreihen, welche im Institute für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie während der letzten Jahre zur Ausführung gebracht werden konnten, stellen, wie Verf. berichtet, Vereinfachungen des Kupferhüttenbetriebs in Aussicht. Durch Versuche von P. Brandt wurde das Verhalten der verschiedenen Arten von Kupferstein beim Verblasen mittels mit Sauerstoff angereicherter Luft klargestellt. Eine ganz schwache Anreicherung der Luft, nämlich auf nur 25—28% Sauerstoff, reichte aus, die folgenden für diesen Betrieb praktisch überhaupt

möglichen Vorteile zu sichern: 1. Erhöhung der Reaktionstemperatur um 100—200° gegenüber der Arbeit mit normaler Luft. 2. Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Maße, daß die Verblasezeit auf $^2/_3$—$^1/_2$ derjenigen mit normal zusammengesetzter Luft abgekürzt wurde. 3. Verringerung des Abgasvolumens bzw. Erhöhung der Konzentration des SO_2 in demselben von 7—12% (bei normaler Luft), auf 14—20% (bei obigen Sauerstoffgehalten des Windes). 4. Schnelle Verschlakkung während des Blasens in die Schmelze eingestreuten Sandes, der bei Anwendung normalen Windes sich fast unverändert eingesprengt in der Schlacke wiederfand. 5. Trotz höherer Temperatur des Konverterinhalts geringere Abnutzung der Konverterauskleidung. 6. Der Sauerstoffverbrauch ist so gering, daß ohne Berechnung der erzielten Vorteile die Kosten von 1 kg Kupfer nicht mehr als um 0,01 M erhöht werden. — Als Ergänzung des Verfahrens hat sich die Möglichkeit der Durchführung der Elektrolyse des Spursteins ergeben, welche von E. Günther und R. Francke im Laboratorium des Verf. ausgearbeitet wurde. Die bisher die Kupfersteinelektrolyse hindernden Schwierigkeiten werden beseitigt, wenn man den Stein auf eine in der Nähe von 80% Kupfer liegende Konzentration durch die bekannten Flammofen- oder Konverterprozesse verschmilzt, zu Platten oder sonstwie geeigneten Körpern vergießt und diese als Anoden in einem aus saurer Kupfersulfatlauge bestehenden Elektrolyten gegenüber reinen Kupferblechen als Kathoden elektrolysiert. Praktisch genügt schon eine Konzentration von 78% Kupfer. Wird ein Stein von 78—80% Kupfer bei einer Stromdichte von ungefähr 50 A/qm Kathoden- bzw. Anodenfläche elektrolysiert, so bleibt die Badspannung zwischen Anode und Kathode auch nach Ablagerung ziemlich dicker Schwefelschichten meist noch unterhalb 1,0 Volt bei gewöhnlicher Temperatur und üblicher Laugenbewegung, bei auf 50—60° erhöhter Temperatur. Die technischen und wirtschaftlichen Vorteile dieser Arbeitsweise sowie das Gesamtergebnis beider Versuchsreihen hinsichtlich einer Vereinfachung des Kupferhüttenbetriebs sind am Schlusse der Arbeit kurz zusammengefaßt. *Ditz.*

Koeller. Die Kedabeg-Kupferminen. (Transactions, Institution of Mining and Metallurgy, advance sheet, 13./4. 1905; nach Mines and Minerals **25**, 558—559. Juni 1905.)

Verf. gibt eine ausführliche Beschreibung der an der Transkaukasischen Eisenbahn gelegenen Erze, ihres Abbaues und ihrer Behandlung. Die Erze bestehen hauptsächlich in einer Mischung von Eisenpyriten oder magnetischen Eisenpyriten mit Kupferpyriten und Covellit. Kupferglanz kommt selten vor, dagegen stößt man zuweilen auf gediegenes Kupfer in nicht unerheblichen Mengen. Die reicheren Erze sind insbesondere regelmäßig mit Zinkblende assoziiert, Bleiglanz und Fahlerz sind dagegen sehr selten. Die Erze liefern 0,005 bis 0,008% Edelmetalle, wovon $^4/_{10}$ Gold sind. Die Erze von mehr als 5% Kupfergehalt werden verschmolzen, während die ärmeren auf nasse Weise behandelt werden. Alle Erze werden geröstet, die groben in Kilns, die feinen in Gerstenhoeferöfen. Einer der letzteren calciniert innerhalb 24 Stunden 25 200 Pfund (= 11 430,5 kg) Erz von weniger als $^1/_4$ Zoll (= 6,35 mm) Korngröße, wobei der Schwefelgehalt auf 6% und, wenn das Brennen mit Petroleum, welches überhaupt vornehmlich als Heizmaterial verwendet wird, festgesetzt wird, auf 3% reduziert wird; ungefähr 1% des Erzes geht als Flugstaub über. Die Erze von $^1/_4$—$^1/_2$ Zoll (= 6,35 bis 12,7 mm) Korngrösse werden in Flammöfen behandelt, die mit den Schmelzöfen in Verbindung stehen und durch Gichtgase geheizt werden. Die Kapazität dieser Öfen beträgt 10—16 t für 24 Stunden. Die Schmelzöfen sind nach dem Siemensschen Freiflammengprinzip konstruiert: ihre Leistungsfähigkeit beträgt für 24 Stunden 72 000 Pfund (= 32 658,7 kg) von sehr intensiv geröstetem Erz, das sich schwer schmelzen läßt; für Erze mit höherem Schwefelgehalt läßt sich die Leistungsmenge um 20% vergrößern. Diese im Vergleich zu amerikanischen Verhältnissen geringe Leistungsfähigkeit wird hauptsächlich dem refraktorischen Charakter der Erze zugeschrieben. Bedeutende Störungen verursachen die Zinkblende und Baryte in den Erzen. Die einzelne Charge beträgt 5400 Pfund (= 2449,4 kg) und setzt sich aus 2160 Pfund (= 980 kg) grobem Erz, 1080 Pfund (= 816,5 kg) mittlerem Erz aus den Flammöfen und 2160 Pfund (= 980 kg) feinem Erz aus den Gerstenhoeferöfen zusammen unter Zusatz von 530 bis 720 Pfund (= 240—326, 6 kg) kieseliger, aber leicht schmelzbarer Flußmittel. Der Petroleumverbrauch stellt sich im Mittel auf 22% des Gewichtes der Erzcharge. Der Stein wird in Schachtöfen auf Schwarzkupfer verschmolzen, die Leistungsfähigkeit beträgt für 24 Stunden 21 600 Pfund (= 9797,6 kg) Stein nebst den nötigen Flußmitteln; für 3600 Pfund (= 1633 kg) Charge und Fluß werden 7560 Pfund (= 3429 kg) Holzkohle oder 3780 Pfund (= 1714,6 kg) Anthrazitkohle verbraucht. Der gleichfalls mit Petroleum geheizte Raffinierofen hat eine Leistungsfähigkeit von 14 400 Pfund (= 6531,7 kg) in 24 Stunden; um 3600 Pfund (= 1633 kg) raffiniertes Kupfer aus Rohkupfer zu produzieren, sind 2700 Pfund (= 1224,7 kg) Petroleum erforderlich, während für die gleiche Menge ausgefälltes Kupfer 3600 Pfund (= 1633 kg) gebraucht werden. — Die zu Kalakent befindliche elektrolytische Kupferraffinieranlage besteht aus 102 Bädern. Die Kästen sind aus Fichtenholz hergestellt, 2 m lang, 1,15 m tief und 0,96 m breit (Innenmaße) und enthalten 15 Anoden- und 14 Kathodenplatten mit Abständen von 5—6 cm. Erstere bestehen aus raffiniertem Gußkupfer mit 0,07—0,09% Edelmetallen, wovon $^1/_{14}$ Gold ist; sie wiegen 288—360 Pfund (= 130,6—163 kg), messen 90 × 86 cm bei einer Dicke von 2—2$^1/_2$ cm; ihre effektive Oberfläche beträgt 19—20 qm, während diejenige der Kathoden 19qm beträgt. Die Zirkulation des Elektrolyts wird durch atmosphärischen Druck bewirkt und stellt sich auf 800 l in 1 Stunde für jedes Bad. Die Stromdichte steigt nicht über 25—30 Amp. pro qm Kathodenoberfläche, die E. M. K. beträgt 18—25 Volt. Die Stromausbeute wird auf 99% angegeben. Das Produkt hat hat eine Reinheit von mindestens 99,9%, im Durchschnitt 99,93%. Die Schlämme wurden am Ende des Jahres gesammelt und gewaschen, sie enthalten 35—40% Kupfer, wovon 25—30% durch

Digitized by Google

Erhitzen auf 50—55° und Säurebehandlung ausgebracht worden. Nach abermaligem Waschen und Trocknen enthalten sie noch 10—15% Kupfer und und 25—30% Edelmetalle und werden in diesem Zustande an die Norddeutsche Raffinerie in Hamburg verkauft. *D.*

A. P. Mallon. Die Metallurgie des Kupfers zu Anaconda, Montana. (Mining and Scientific Press **90**, 315. 20./5. 1905.)

Der Verf gibt einen kurzen Abriß von der Verhüttung der Buttekupfererze an der Hand der Zusammensetzung der Rohmaterialien und verschiedenen Verhüttungsprodukte. Die Erze aus den verschiedenen Minen haben folgende durchschnittliche Zusammensetzung: 58% Kieselerde, 16% Eisenoxyd, 17% Schwefel, 4% Kupfer, 1 bis 6 Unzen Silber und 0,01—0,02 Unzen Gold. Das durch Walzen verschiedener Größe zerkleinerte Erz gelangt entweder durch eine Serie Setzsiebe oder über Wilfleyherde. Aus den Setzsieben werden erhalten grobe Konzentrates von 30% Kieselerde, 28% Eisenoxyd, 29% Schwefel und 8% Kupfer; feine Konzentrates von 26% Kieselerde, 31% Eisenoxyd, 34% Schwefel und 8% Kupfer; endlich Tailings von 90% Kieselerde, 3% Eisenoxyd, 3% Schwefel und 0,8% Kupfer. Letztere gelangen auf die Halde. Die Wilfleyherde ihrerseits liefern Konzentrates mit 42% Kieselerde, 22% Eisenoxyd, 24% Schwefel und 10% Kupfer. Der höhere Kupfergehalt dieser Konzentrates beruht wahrscheinlich darauf, daß das Gut hier vorher der Größe nach klassiert wird. Die Tailings enthalten 92% Kieselerde, 2% Eisenoxyd, 3% Schwefel und 0,8% Kupfer. — Zum Verschmelzen dienen Flammöfen und Gebläseöfen. Die feinen Konzentrates werden vorher in McDougalröstöfen geröstet. Die calcinierten Konzentrates enthalten 30% Kieselerde, 42% Eisenoxyd, 9% Schwefel und 10% Kupfer. Die „calcine barrings", d. h. die sich an dem Rührwerk festsetzenden Klumpen von halbgeschmolzenen Konzentrates bestehen aus 8% Kieselerde, 60% Eisenoxyd, 6% Schwefel, 12% Kupfer und 5% Aluminiumoxyd und werden als Zuschlag in dem Gebläseofen verwertet. Der Zugstaub aus den McDougalröstöfen enthält 36% Kieselerde, 27% Eisenoxyd, 19% Schwefel, 10% Kupfer und 5% freie Schwefelsäure und wird zusammen mit rohen Konzentrates und anderem Zugstaub zu Briketts geformt, welche im Gebläseofen verschmolzen werden. — Die Charge der Flammöfen besteht aus feinen Konzentrates, calcinierten Konzentrates, Zugstaub Kohle und Kalk. Der Stein enthält 1% Kieselerde, 22% Eisenoxyd, 24% Schwefel, 47% Kupfer, 3% Aluminiumoxyd und 2% Arsenik und Antimon in Verbindung. Die Schlacke, welche 40% Kieselerde, 46% Eisenoxyd, 12% Calciumoxyd und 0,2% Kupfer enthält, wird direkt aus dem Ofen durch fließendes Wasser granuliert und auf die Halde geführt. — Die Charge der Gebläseöfen (die Hütte besitzt gegenwärtig 5, deren Leistungsfähigkeit 1000 t für 1 Tag beträgt, ist aber mit der Errichtung weiterer beschäftigt) besteht aus dem bestklassigen Erz von 8—15% Kupfergehalt, ferner Koks (in der Regel 10% für 1 Charge von 5 t), „calcine barrings", Briketts und Kalkstein. Der Gebläsestein enthält: 1,9% Kieselerde, 24% Eisenoxyd, 26% Schwefel, 44% Kupfer, 4% Aluminiumoxyd und 1% Arsenik und Antimon in Verbindung. Die Schlacke besteht aus 41% Kieselerde, 28% Eisenoxyd, 22% Calciumoxyd, 0,2% Kupfer und 8% Aluminiumoxyd. Der Zugstaub enthält 36% Kieselerde, 22% Eisenoxyd, 10% Schwefel und wechselnde Mengen von Koksstaub. Der hier fallende Stein ist also nicht so hochwertig wie der in den Flammöfen gewonnene. — Die Konverter sind so umfangreich, daß darin die ganze Charge eines Ofens verblasen werden kann. Das metallische Kupfer, welches neben 97% Kupfer mit Spuren von Arsenik, Antimon, Eisen, Schwefel und Aluminium, sowie 80 Unzen Silber in 1 t enthält, wird in Behältern aufgefangen, die eine für Anoden geeignete Form besitzen. Die oben abgegossene Schlacke enthält 35% Kieselerde, 56% Eisenoxyd, 4% Aluminiumoxyd, 4% Calciumoxyd und 1,8% Zink. — Die elektrolytische Reinigung endlich, bei welcher eine Lösung von 32 g Kupfer und 140 g Schwefelsäure in 1 l als Elektrolyt benutzt wird, liefert ein Produkt von 99,5% Reinheit, welches 0,0015% Arsenik und Antimon in Verbindung enthält. *D.*

John C. Shengle. Die Tien-Pau-Shan-Gruben. (Eng. Min. Journ. **79**, 1034—1035. 1./6. 1905.)

Die von den Chinesen in diesen Gruben angewendeten hüttenmännischen Methoden werden näher beschrieben. Das Erz enthält 15% Kieselsäure, 55% Kupferpyrit und 30% Bleiglanz. Das durch Handscheidung angereicherte Erz wird in Haufen von 0,7—0,9 m Höhe durch 5—6 Tage geröstet, hierauf durch eine Granitwalze zerkleinert und nach Zusatz von Holzkohle in einen Schachtofen gebracht. Dieser hat halbkreisförmigen Querschnitt, wird aus Steinen, Erde, Lehm und Stroh erbaut und ist 0,7—0,9 m hoch und 1—1,2 m breit. Der gewonnene Stein wird in einem zweiten Ofen, der teilweise überwölbt ist, umgeschmolzen, der nun resultierende Werkbleiblock in einer Grube aus Holzasche abgetrieben. Besonders die letzte Operation ist sehr umständlich. *Ditz.*

A. Jarman und E. Le Gay Brereton. Die Verwendung von Ammoniak und dessen Verbindungen beim Cyanidieren von kupferhaltigen Erzen und Tailings. (Inst. of Ing. and Met, 16./2. 1905; nach Mining Magazine **11**, 360—361. 1./4. 1905.)

Verff. geben eine ausführliche Beschreibung von zahlreichen Laboratoriumsexperimenten zur Feststellung der Wirkung von Ammoniumcyanid auf kupferhaltige Golderze. Aus Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften von Ammoniumcyanid wird die Schlußfolgerung gezogen, daß, da Ammoniumcyanid flüchtig, Kaliumcyanid dagegen beständig ist, die Reaktion zwischen Cyankalium und Ammoniumchlorid Ammoniumcyanid erzeugt, welches sich verflüchtigt, und Chlorkalium, aber kein Cyanid zurückläßt. Untersuchungen über die lösende Wirkung haben zu der Folgerung geführt, daß, nach der Menge des gelösten Goldes zu urteilen, die Wirkung von Ammoniumcyanid auf Erze derjenigen von Cyankalium gleichkommt. Weitere Untersuchungen betrafen die Wirkung von Ammoniumcyanid auf kupferhaltige Tailings, enthaltend 0,092—0,110% Kupfer, und auf Erz, ent-

haltend 1,5% Kupfer, in Form von Carbonat: sie ergaben, daß in Gegenwart von erheblichen Kupfermengen dies Salz viel wirksamer, als das Cyankalium ist. Die Prüfung von Hirschings Verfahren zur Behandlung kupferhaltiger Golderze durch Auflösen des Kupfers mittels Ammoniak, Waschen der Rückstände und Behandeln derselben mittels Cyanid in der gewöhnlichen Weise führte zu folgenden Schlüssen: 1. Es sind außerordentlich große Mengen Ammoniak erforderlich, um eine für die nachfolgende Cyanidbehandlung genügende Kupferextraktion zu erzielen. 2. Es ist schwierig, Ammoniakverluste infolge Entweichens und Verflüchtigung zu vermeiden. 3. Auch das Ausbringen des Kupfers aus der Lösung und die Regenerierung des Ammoniaks sind kostspielig, und 4. der Cyanidverbrauch nach der vorläufigen Kupferextraktion stellt sich noch sehr hoch. Ferner wurde ein von Bertram Hunt vorgeschlagenes Verfahren geprüft, bei welchem das Erz oder die Sande direkt mit einer Cyankaliumlösung, welcher Ammoniumhydrat zugesetzt worden ist, behandelt werden. Das Gold wird dabei mit etwas Kupfer extrahiert, und die Lösung wird daraufhin elektrolysiert, wobei Gold, Silber und Kupfer als Schlamm zu Boden fallen. Die Anoden bestehen aus Bleiperoxyd und die Kathoden aus Aluminium. Verff. kommen zu folgenden allgemeinen Schlußfolgerungen: 1. für quarzhaltige Erze, welche Cyanicide, insbesondere Kupfercarbonat, enthalten, bildet Ammoniumcyanid, trotz einer schnelleren Erschöpfung, ein wirksameres Lösungsmittel für Gold als Cyankalium. 2. Ammoniumcyanid und Kaliumcyanid, gehörig durch Ammoniak geschützt, sind in Gegenwart von Kupfercarbonat ungefähr gleich wirksam und besser als ungeschütztes Ammoniumcyanid. 3. Die Menge Ammoniak, welche erforderlich ist, um Cyanidlösungen gegen die Auflösung großer Kupfermengen zu schützen, hängt von dem Prozentsatz des verwendeten Cyankaliums ab und nimmt mit letzterem zu. 4. Während sowohl Ammoniak, wie Cyankalium Lösungsmittel für Kupfercarbonat bilden, läßt sich eine Verbindung dieser Lösungen herstellen, welche weniger Kupfer als Cyankalium allein auflöst, und die größte Goldmenge wird nahe an dem Punkte extrahiert, an welchem Ammoniak die größte Wirkung in dieser Richtung ausübt, d. h. wenn geringe Prozentsätze Ammoniak verwendet werden. 5. Während des Verfahrens steigt das Kupfer in Lösung schnell auf ein Maximum, um darauf stetig abzunehmen. *D.*

Alfred Chiddey. Cyanidlaugerei von Silber. (Eng. Min. Journ. **79**, 1053. 1./6. 1905.)

Das Verfahren wurde in El Salvador zuerst für Tailings, später mit Erfolg bei der Verarbeitung roher Erze angewendet. Das etwas kupferhaltige, das Silber als Sulfid enthaltende Erz geht nach der Zerkleinerung über amalgamierte Platten und wird dann in Sand und Schlamm geschieden. Der Sand wird mit Kalk versetzt und hierauf mit 0,4%iger Cyanidlösung 12 Stunden gelaugt, dann 6 Tage der Luft ausgesetzt und hierauf durch 4 Tage mit einer 0,2%igen Cyanidlösung behandelt. Die erhaltenen Laugen werden täglich vor Eintritt in die Zinkkästen einer Vorprobe unterworfen, indem der bei Zusatz bestimmter Mengen Bleiacetat, Zinkspäne und Salzsäure erhaltene Niederschlag in Bleifolin gewickelt und abgetrieben wird. Durchschnittlich wurden 85—90% des Silbers und 90—92% des Goldes ausgebracht. Der Verbrauch an Cyanid beträgt weniger als 1 kg per t. Es wurde auch mit gutem Erfolge Natriumcyanid angewendet. Die Fällung der Edelmetalle in den Zinkkästen ist praktisch vollständig. Der lufttrockene Schlamm wird im Verhältnis von 1 : 2 mit Sand gemischt und durch 18 Tage gelaugt. Diese Methode wird nur während der warmen Jahreszeit durchgeführt; die Extraktion ist zwar befriedigend, doch dauert sie sehr lange. Zum Schlusse werden einige Betriebsresultate angeführt. *Ditz.*

F. Willy Hinrichsen und Tosio Watanabe. Über die Abscheidung des Silbers aus Schwefelsilber bei Gegenwart von Quecksilber. (Metallurgie **2**, 308—311. 8./7.)

Die Theorie des Amalgamationsverfahrens bedarf noch sehr der Aufklärung. Verf. haben zunächst Versuche mit reinem, gefälltem Silbersulfid durchgeführt und die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen diesem und Quecksilber untersucht. Weitere Versuche wurden bei Anwendung von reinem Wasser, bzw. Kochsalzlösungen steigender Konzentration, ferner bei Gegenwart von Cyankalium durchgeführt. Die Untersuchungen führten zu folgenden Hauptergebnissen: 1. Die aus Schwefelsilber durch Quecksilber bei Gegenwart von Kochsalzlösung abgeschiedene Silbermenge ist proportional der Konzentration des Chlornatriums, der Quecksilbermenge sowie der Temperatur. 2. Die Ausbeute wird bedeutend verbessert durch Zusatz von Zink, während Eisen in Kochsalzlösung unwirksam ist. Dagegen vermag Eisen den Grad der Umsetzung bei Gegenwart von Cyankaliumlösung oder Schwefelsäure erheblich zu steigern. 3. Außer der chemischen und galvanischen Einwirkung scheinen die rein mechanischen Versuchsbedingungen, wie die Größe und Beschaffenheit der Berührungsfläche, bei der betrachteten Reaktion eine wesentliche Rolle zu spielen. *Ditz.*

C. Göpner. Über die Verwendung von Griesmühlen für die Zerkleinerung von Golderzen. (Metallurgie **2**, 231—239. 22./5. 1905.)

Nach wiederholt gemachten Beobachtungen verhalten sich feinere und gröbere Sande nicht gleich bei der Cyankaliumlaugung. Besondere Schwierigkeiten machten jene Erze bei der Laugung, welche das Gold als Tellurgold enthalten, da dieses von Cyankalium nicht angegriffen wird. Gute Resultate konnten aber nach dem Vorschlage von Diehl erhalten werden, wenn der Cyankaliumlösung Bromcyan zugesetzt wurde. So konnte Diehl aus den feinsten Schlämmen gewisser, früher schwer laugbarer Erze der Kalgoorlie Minen durch einstündiges Schütteln mit einer Lösung von 0,2% Cyankalium und 0,05% Bromcyan das gesamte Gold extrahieren. Die Sande, mit der gleichen Lösung gelaugt, gaben mit zunehmender Feinheit proportional mehr von ihrem Goldgehalte ab, aber nicht viel über 60%. Wurden die Sande aber so weit zerkleinert, daß sie durch das 100 Maschensieb gingen, so ging das Gold vollständig in Lösung. Eine derartige Zerkleinerung von Erzen oder Sänden kann mittels der von Friedr. Krupp Gruson-

Digitized by Google

werk in den Handel gebrachten Naßgriesmühle durchgeführt werden. Verf. beschreibt ausführlich die Einrichtung, die Dimensionen und die Leistung der Mühlen. Ferner werden die Betriebsresultate bei Verwendung der Naßgriesmühlen und der Bromcyanverfahren angegeben, und die vorhandenen Aussichten für die Anwendung der Griesmühlen auch für Transvaalerz besprochen. *Ditz.*

C. H. Fulton. Der Moore-Prozeß. (Eng. Min. Journ. **79**, 1038. 1./6. 1905.)

Das Schlammfilterverfahren wird mit Erfolg in Terry, Süddakota durchgeführt. Das Verfahren steht nun über ein Jahr in Betrieb, während welcher Zeit verschiedene Verbesserungen in der Apparatur und in der Arbeitsweise zur Durchführung gelangten. Die dadurch erzielte Verminderung der Betriebskosten, der Ausgaben für Reparatur, Kraft und Cyanid wird zahlenmäßig dargelegt. Bei Durchführung des Moore-Prozesses wird nicht nur das gelöste Gold aus den Schlämmen entfernt, sondern auch die Lösung des Goldes in günstiger Weise beeinflußt. *Ditz.*

T. Kirke Rose. Raffinerien von Barrengold und Cyanidpräzipitaten mittels Sauerstoffgas. (Electrochem. and Metallurgical Ind. **3**, 304—305. August 1905.)

In dem vor der Institution of Mining and Metallurgy gehaltenen Vortrage kommt Verf. zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Es ist jetzt erwiesen, daß unedle Metalle aus Barrengold und -silber mittels eines durch dasselbe hindurchgeleiteten Sauerstoffstromes ausgeschieden werden können. 2. Die Verdampfungs- und Projektionsverluste sind unbedeutend, auch die Schlackenverluste sind mäßig und lassen sich durch Einstellung des Verfahrens, bevor die Reinigung vollkommen ist, in engen Grenzen halten. Die Anfangsverluste in der Schlacke usw. einschließlich aller Perlen, variierte zwischen 0,03% und 1,70% und betrugen im Mittel 0,73%. Der größte Teil davon ließ sich alsbald durch Aufbrechen und Sieben ausbringen. 3. Die verschiedenartigsten Verunreinigungen sind gleich unschädlich, vorausgesetzt, daß etwas leicht oxydierbares Metall in dem Barrenmetall zum Schutz des Silbers zurückgelassen ist. Es ist wahrscheinlich, daß Kupfer, Tellur und Wismut das Silber nur wenig gegen Oxydation zu schützen vermögen. 4. Reines Sauerstoffgas und Luft üben die gleiche Wirkung aus, und es unterliegt geringem Zweifel, daß auch bei Verwendung eines tiefen Metallbades die Ausbeute mindestens 80 oder 90% betragen würde. 5. Die zum Schmelzen erforderlichen Flußmittel bestehen in Borax und Kieselerde, diese reichen aus. Die Schlackenformel

$$2\text{-}3(Na_2OB_2O_3) + 6RO2\text{-}3(B_2O_3)_3SiO_2$$

erfüllt alle Ansprüche, außer denjenigen der Billigkeit. Die Kosten der Flußmittel für eine solche Schlacke würden sich auf ungefähr $^1/_2$ d. für 1 Unze ausgebrachtes Feingold stellen. Die in der Formel enthaltenen Verhältnisse lassen sich erheblich ohne jeden Nachteil verändern. Andererseits wird die Schlacke, wenn 20% sowohl von Borax wie von Kieselerde fest gelassen werden, etwas teigig. Der Ersatz selbst von 90% Borax durch Sand erscheint mehr als möglich, und würde die Kosten für die Flußmittel erheblich verringern. Zusatz von Eisenoxyd oder Kalk an Stelle von Borax mag von Nutzen sein. 6. Das Gold kann zum großen Teile aus der Schlacke durch Konzentration ausgebracht werden, das Silber nicht. Fast sämtliche Werte lassen sich durch Verschmelzen mit Kohlenstoff und Eisen ausbringen, Blei und Kupfer werden dabei reduziert und führen das Gold und Silber mit sich. 7. Bei der Behandlung von Zinkkastenpräzipitat von dem Cyanidverfahren ist es zweckmäßig, einen Teil des Zinkes zu verdampfen, um Flußmittel zu sparen und teigige Schlacken zu vermeiden. 8. Die Metalle werden nacheinander oxydiert, wobei jedes Metall die weniger leicht oxydierbaren Metalle teilweise schützt. Silber wird nicht leicht oxydiert, und Gold wird durch alle anderen gewöhnlich vorkommenden Metalle geschützt. 9. Es liegen prima facie Beweise vor, daß die Kosten der Luftbehandlung sich niedriger stellen, als diejenigen anderer Raffiniermethoden. Die verhältnismäßigen Verluste sind zweifelhafter und lassen sich im Laboratorium nicht bestimmen. Die bei den Experimenten beobachteten Gesamtverluste, einschließlich der in den Schlackentailings belassenen Werte, betrugen von 0,008 d. bis 2,4 d. für 1 Unze (= 28,3496 g) ausgebrachtes Feingold. Im Großbetriebe sollen sie erheblich niedriger sein. *D.*

J. Yokobori. Feinheit asiatischen Goldes. (Eng. Min. Journ. **79**, 1184. 22./6. 1905.)

Es werden die Gehalte einer Anzahl Rohgoldsorten Japans und anderer asiatischer Rohgoldproben angegeben. Die sibirischen Goldseifen zeichnen sich durch einen besonders hohen Reinheitsgrad aus. *Ditz.*

Thomas T. Read. Platin und Palladium in gewissen Kupfererzen. (Eng. Min. Journ. **79**, 985—986. 25./5. 1905.)

Mit der rapiden Preissteigerung des Platins in den letzten Jahren wächst das Interesse für Platinvorkommen in Nordamerika. J. F. Kemp hat das gesamte Vorkommen von Platin in der Welt im Bulletin No. 193 of the United States Geological Survey bibliographisch behandelt. Das Mineral Sperrylit, $PtAs_2$, wurde zuerst in den Goldquarzen der Vermiliongrube im Algomadistrikt, Canada, von F. L. Sperry gefunden, später von C. W. Dickson im Schwefelerz des Sudbury-Distrikts gemeinsam mit Kupferkies. W. C. Knight fand Platin in dem an Schwefelkupfer reichen Erz der Rambler-Grube zu Wyoming, während Wells und Penfield in diesem Erz das Vorkommen von Sperrylit nachwiesen. Dieses letztgenannte Vorkommen hat Verf. nun genauer untersucht. Zunächst werden Angaben über die Lage und Ausdehnung desselben gemacht. Das Erz besteht hauptsächlich aus Kupferglanz mit Pyriteinsprengungen in Form heller, unregelmäßiger Schnüre. Der ebenfalls vorhandene Kupferkies liegt in den Kupferglanzindividuen. Durch geeignete Behandlung des Erzes mit Cyankaliumlösung und Säuren wurden Kristalle von Sperrylit und runde Metallkörner neben wenigen Goldblättchen und Silikaten isoliert. Die genauere Untersuchung ergab, daß mehr als fünfmal soviel Palladium als Platin in dem Erz enthalten ist. *Ditz.*

Digitized by Google

Hans Goldschmidt. Vanadium und Titanium. (Electrochemical and Metallurgical Ind. 3, 168—170 [Mai 1905] und 226—227 [Juni 1905].)
Die von dem Verf. gemachten Angaben sollen die bereits von anderen veröffentlichten Mitteilungen über die Verwendung der beiden genannten Metalle zur Herstellung von Stahl vervollständigen. In bezug auf Vanadium berichtet Verf. zunächst in ausführlicherer Weise über die von Prof. Arnold in Sheffield ausgeführten wissenschaftlichen Experimente mit Vanadiumstahl, deren Resultate in tabellarischer Form mitgeteilt werden. Es geht daraus hervor, daß insbesondere die sogenannten weichen Stahle zweckmäßig mit Vanadium legiert werden. Weitere Resultate dürfen in dieser Richtung erwartet werden. Neuerdings sind sehr bemerkenswerte Versuche mit der Produktion von Vanadiumstahldraht von je 0,25% Kohlenstoff- und Vanadiumgehalt gemacht worden, was gleichfalls einen weichen Stahl darstellt. Indessen auch für die Erzeugung von besonders hartem Stahl, sogen. Zeugstahl ist Vanadium benutzt worden. Daß sich das Metall gerade für diesen Zweck eignet, ergibt sich aus der Natur dieses Elementes selbst. Prof. Muthmann ist es unlängst gelungen, dasselbe in reinem Zustande nach einer eigenen Methode darzustellen.

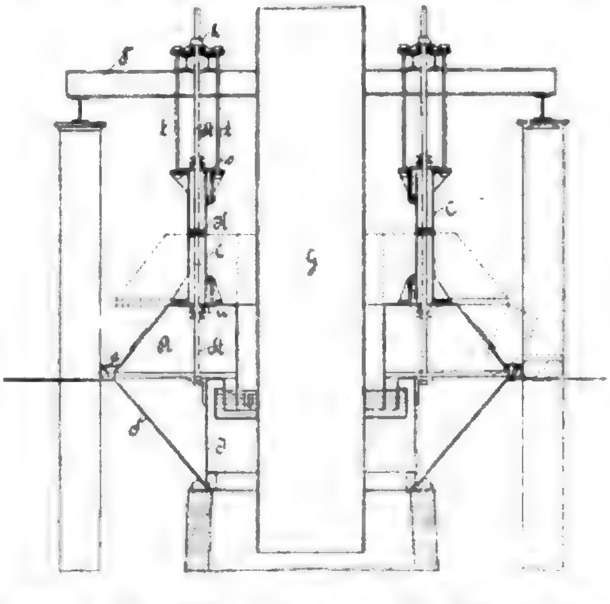
Hinsichtlich Titanium berichtet Verf. zunächst, über den Zusatz dieses Metalles zu Gußeisen mittels der aluminothermischen Reaktion, insbesondere über die in dieser Richtung kürzlich in dem rheinisch-westfälischen Industriedistrikt ausgeführten Versuche. In neuester Zeit hat man das Metall auch Stahl in Form einer kohlenstofffreien 20%igen Ferrotitaniumlegierung zugesetzt, die seit etwa 2 Jahren von einer Anzahl Stahlwerke regelmäßig verwendet wird, und zwar in Mengen von $\frac{1}{2}$—1%. Versuche mit Mengen bis zu 6% haben bisher keinen Erfolg gehabt. Ein Zusatz von Titan zu Stahl, welcher ungefähr 0,8—1,2% Kohlenstoff enthält, vermehrt die Härte desselben kaum, wohl aber seine Elastizität, und empfiehlt sich daher für Stahle, welche großen Erschütterungen ausgesetzt sind. *D.*

E. Gates. Methode, magnetisches Erz zu agglomerieren. (U. S. Patent 780 716. 24./1. 1905.)
Das Verfahren bezweckt, magnetische Eisenerzsande im elektrischen Ofen in Klumpenform zu bringen, um sie im Gebläseofen verschmelzen zu können. Die Sande werden durch zwei zueinander schräg gestellte, aus einem leitenden Material bestehende Gerinne in den Ofen eingetragen und der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Die Sande ballen sich dabei zu kleinen Klümpchen zusammen, deren Größe zwischen derjenigen eines Weizenkornes und einer Bohne schwankt. Die Klümpchen fallen auf eine unterhalb befindliche Platte, auf der sie sich teilweise abkühlen, indessen noch in heißem Zustande in einen Trichter überfließen. Indem so die geschmolzenen Teilchen in Kontakt mit den teilweise abgekühlten Klümpchen kommen, vergrößert sich der Umfang der letzteren. Das durchgesetzte Gut wird in ein Drehsieb gebracht, welches die Klumpen ausscheidet, während die Sande in den Ofen zurückgebracht werden.

(Es bleibt abzuwarten, ob das vorstehende Verfahren im praktischen Betriebe seinen Zweck besser erfüllt, als das ähnliche Ruthenbergsche, welches sich nach dem Bericht der kanadischen Regierungskommission als ein Fehlschlag erwiesen hat.) *D.*

Vorrichtung zum Heben und Senken der Glocken eines doppelten Gichtverschlusses durch Wasserdruck. (Nr. 161 678. Kl. 18a. Vom 31./7. 1904 ab. Georgs-Marien-Bergwerks- und Hütten-Verein, A.-G. in Osnabrück.)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Heben und Senken der Glocken eines doppelten Gichtverschlusses durch Wasserdruck, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Glocke (A) mit den Druckzylindern (C) fest verbunden ist, welche ihrerseits an dem Gerüst (T) oberhalb der Gicht verschiebbar aufgehängt sind, während die innere Glocke (J) an den durchgehenden, gleichfalls am Gerüst (T) hängenden Kolbenstangen (St) befestigt ist, so daß bei Zuführung von Druckwasser oberhalb der Kolben (K) die Zylinder (C) mit der Glocke (A),



dagegen bei einem unterhalb der Kolben auftretenden Druck die Kolben (C) und damit auch die Kolbenstangen (St) und die innere Glocke (J) angehoben werden. —

Soll der Schütttrichter gefüllt werden, so wird durch die Öffnungen (o) Druck oberhalb der Kolben (K) zugelassen. Die Kolben werden am Niedergehen verhindert, weil die Kolbenstangen bei (h) an dem Trägergerüst (T) hängen. Es werden deshalb die Zylinder (C) mit der daran befestigten äußeren Glocke (A) gehoben. Soll die Beschickung in den Ofen gelassen werden, so wird die äußere Glocke (A) durch Ablassen des Druckes gesenkt, dann wird durch die Öffnungen (u) Druck unter die Kolben (K) gelassen. Die Kolben steigen und nehmen durch die Kolbenstangen die an diesen hängende innere Glocke (I) mit. Bei dem Heben der äußeren Glocke fällt das Feinerz (e) in den Schütttrichter und dichtet die innere Glocke ab. *Wiegand.*

Vorrichtung zum Heben und Senken von durch ein Gegengewicht ausgeglichenen Gas- und Windschiebern an Hochöfen und Winderhitzern. (Nr. 162 605. Kl. 18a. Vom 10./6. 1904 ab. Heinrich Horlohé in Ruhrort-Stockum.)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Heben und Senken von durch ein Gegengewicht ausgeglichenen Gas- und Windschiebern an Hochöfen und Winderhitzern, dadurch gekennzeichnet, daß das Gegengewicht in einem vom Schiebergehäuse unabhängigen Hebebockgehäuse mittels seitlich an ihm angebrachter Führungen und Zahnstangen, welche mit einem doppelt angeordneten Rädergetriebe in Eingriff stehen, heb- und senkbar ist. —

Durch die vorliegende Vorrichtung ist die Gefahr für den Betrieb, insofern als bei einem Reißen der Kette das herabstürzende schwere Gegengewicht die Arbeiter gefährdet, sowie die Rohrleitungen usw. zerstören kann, aufgehoben. *Wiegand.*

Gekühlte Windform für metallurgische Öfen mit selbsttätiger Anzeigevorrichtung für während des Betriebes entstehende Leckstellen. (Nr. 162 755. Kl. 18*a*. Vom 14./9. 1904 ab. Hermann Katterfeld in Jekaterinburg [Rußland].)

Patentanspruch: Gekühlte Windform für metallurgische Öfen mit selbsttätiger Anzeigevorrichtung für während des Betriebes entstehende Leckstellen, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Feuer ausgesetzte Teil der Form aus zwei ein Thermoelement bildenden Metallen (z. B. Kupfer und Nickel) besteht, welche an ein Galvanometer angeschlossen sind, so daß dessen Ausschlag bei dem Leckwerden der Form zur Inbetriebsetzung eines Läutewerks oder dgl. benutzt werden kann. —

Vom Kupfer und vom Nickel führen isolierte Kupferdrähte zu einem empfindlichen Galvanometer, das infolge der Erwärmung des dem Feuer ausgesetzten Formenrüssels einen Ausschlag gibt. Im Falle eines Leckwerdens der Form und der dadurch eintretenden Abkühlung der äußeren Formwandung zeigt das Galvanometer die Störung in dem Wasserkreislauf durch eine Veränderung des Ausschlags an; durch ein elektrisches Läutewerk kann das Leckwerden gemeldet werden. *Wiegand.*

Verfahren zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke. (Nr. 162 614. Kl. 80*a*. Vom 4./5. 1902 ab. Wilhelm Lessing in Geseke i. Westf.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Schlacke auf den Umfang beliebig langer, um wagerechte Achsen rotierender Schleudertrommeln geleitet wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kalk oder andere Stoffe zur Herstellung von Zement der Schlacke unmittelbar vor oder während ihres Auftreffens auf den Umfang der Schleudertrommel zugeführt werden. —

Nach dem Verfahren wird die Schlacke in beliebigen Mengen in Form einer dünnen, breiten Schicht auf den mit Rippen versehenen Umfang langer Trommeln geleitet, welche sich mit der erforderlichen Geschwindigkeit um eine wagerechte Achse drehen. Es können unmittelbar darüber auch andere Rohstoffe für die Herstellung von Schlackenzement in derselben Weise zugeführt und durch die Wirkung des Schleuderns mit der Schlacke innig gemischt werden. *Wiegand.*

Modellpulver. (Nr. 163 269. Kl. 31*c*. Vom 28./8. 1903 ab. Firma W. Eitner in Berlin.)

Patentanspruch: Modellpulver, bestehend aus Kohlenstaub, dessen Poren mit Harzen oder Ölen durchtränkt sind. —

Fein gepulvertes Lykopodium ist völlig adhäsionsfrei gegen Wasser und feuchten Staub, schmilzt nicht bei höherer Temperatur und verbrennt beim Eingießen des flüssigen Metalles in die Sandform ohne Rückstand. Sein einziger Nachteil ist der hohe Preis. Es ist aber bisher weder durch Harz, noch durch Bernsteinpulver, noch durch Holzkohle ein geeigneter Ersatz geschaffen, da diese Pulver entweder bei höherer Temperatur schmelzen, ein Haften des Sandes am Modell veranlassen, sowie die Porosität des Sandes beeinträchtigen oder aber aus dem feuchten Sande Wasser anziehen. Ebenso sind stärkemehlhaltige Pulver nicht zu verwenden. Diese Nachteile der Lykopodiumersatzmittel werden durch das vorliegende Pulver vermieden. *Wiegand.*

Verfahren zur Behandlung von Stahllegierungen. (Nr. 162 368. Kl. 21*g*. Vom 23./3. 1904 ab. Robert Abbott Hadfield in Sheffield. Priorität 12./6. 1903.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Behandlung von Stahllegierungen, vorzugsweise Siliciumstahllegierungen, welche zur Verwendung in elektrischen Apparaten bestimmt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungen zunächst bis zu einer verhältnismäßig hohen Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur erhitzt, dann abgekühlt und darauf wieder erhitzt werden bis zu einer Temperatur unterhalb der zuerst verwendeten, worauf eine langsame Abkühlung bewerkstelligt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungen zunächst bis zwischen 900 und 1100° erhitzt, dann abgekühlt, wieder bis zwischen 700 und 850° erhitzt und hierauf langsam abgekühlt werden. —

Durch das vorliegende Verfahren sollen die wertvollen magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Stahllegierungen noch weiter verbessert werden. Die Abkühlung wird in der Praxis oft mehrere Tage lang bewerkstelligt; eine oder beide Behandlungen können häufig wiederholt werden, oder es kann, nachdem die erste Behandlung beendet ist, die zweite Art des Erhitzens häufiger wiederholt werden. *Wiegand.*

Blockwärmofen mit Vorstoßeinrichtung. (Nr. 161 582. Kl. 18*c*. Vom 7./12. 1904 ab. Gerhard Güttler in Düsseldorf.)

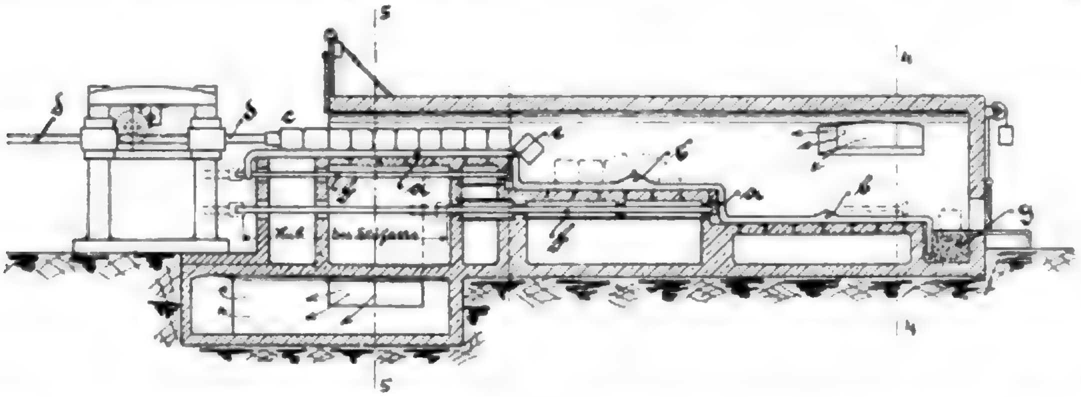
Patentansprüche: 1. Blockwärmofen mit Vorstoßeinrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß der Herd entweder stufenförmig abgesetzt oder mit auf den Gleitschienen vorgesehenen dachförmigen Erhöhungen ausgerüstet ist, welche beiden Anordnungen entweder jede für sich einzeln oder gleichzeitig an einem Ofen vorhanden sein können.

2. Blockwärmofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unter den Stufen des Herdes Stempel (f) angeordnet sind, die mit dem in senkrechter Richtung verschiebbaren, festen oder fahrbaren Stößer (d) gekuppelt werden können. —

Gegenstand der Erfindung ist ein sogenannter Roll- oder Stoßofen, welcher so gebaut ist, daß

Digitized by Google

eine allmähliche Erwärmung der Blöcke erreicht, dabei aber jedes Aneinanderschweißen oder ungleichmäßige Erwärmen der Blöcke vermieden wird. *Wiegand.*



Fahrbarer Tisch zum Beschicken von Glühöfen mit Schienen oder zum Überführen der geglühten Werkstücke vom Ofen nach den Walzenstraßen, (Nr. 162 222. Kl. 18*b*. Vom 4./8. 1903 ab. Foreign Mc Kenna Process Company E. G. in Milwaukee [V. St. A.].) Gegenstand der Erfindung ist eine den Ladevorgang vereinfachende Vorrichtung, die aus einem auf Rollen beweglichen mehrteiligen Schlitten besteht. Zum Beschicken des Ofens wird dieser mit den Schienen beladene Schlitten in die Beschickungsmaschine senkrecht zu ihrer Rollenbahn eingefahren, worauf die Bahn des Schlittens mit dem Schlitten zusammen gesenkt und hierdurch die Schienen auf den Tisch der Beschickungsmaschine abgelegt werden; der Schlitten wird alsdann wieder unten ausgefahren und angehoben, um von neuem beladen zu werden. *Wiegand*

Verfahren zur elektrothermischen Gewinnung von Zinkoxyd aus Erzen und Hüttenerzeugnissen. (Nr. 162 762. Kl. 40*c*. Vom 20./9. 1904 ab. Dr. Karl Kaiser in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrothermischen Gewinnung von Zinkoxyd aus Erzen und Hüttenerzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß Erze und Hüttenerzeugnisse, welche das Zink — gegebenenfalls nach vorgängiger Röstung — als Oxyd, Carbonat oder Silikat enthalten, ohne Zusatz reduzierender Stoffe im elektrischen Ofen erhitzt werden.

Das Verdampfen geschmolzener zinkischer Kiesabbrände war in befriedigender Weise nicht zu erzielen, wenn im Kohlenfeuerungs- oder Generatorgasofen gearbeitet wurde. Dagegen hat es sich gezeigt, daß im elektrischen Ofen die Verdampfung bzw. Zersetzung und Verdampfung leicht gelingt, und zwar auch dann, wenn die Beschickung leicht schmilzt, wie dies z. B. bei Kiesabbränden der Fall ist. Es soll sich hierbei offenbar nicht nur um eine thermische Wirkung handeln, da bei schmelzflüssig gewordenem Material die Wirkung dann am deutlichsten wird, wenn der Strom so geleitet wird, daß er von den Anoden in Form eines Lichtbogens in die Schmelze springt und aus dieser wieder als Lichtbogen zur Kathode. Sorgt man für eine gute Abführung des in Strömen entweichenden Zinkoxyddampfes, so ist das Ausbringen sehr vollständig. Die Weiterverarbeitung des Zinkoxyds kann auf hüttenmännischem Wege oder nach erfolgter Lösung durch Elektrolyse geschehen. *Wiegand.*

Verfahren zur Erzielung von roten bis violetten Farbtönen auf Kupfergegenständen. (Nr. 163 067. Kl. 48*d*. Vom 28./6. 1904 ab. Martin Mayer in Mainz.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzielung von roten bis violetten Farbtönen auf Kupfergegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfergegenstände zunächst mit einem Überzug von Arsen oder Antimon versehen und dann geglüht werden.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polierten Kupfergegenstände in einem Bade, welches dadurch erhalten wird, daß in Cyankaliumlösung gelöstes Arsen- oder Antimonsalz in eine Eisenchloridlösung eingegossen wird, einen Arsen- oder Antimonbezug erhalten, sodann auf Kirschglut erhitzt und schließlich einem nochmaligen Polieren unterworfen werden. —

Die Wirkung des galvanischen Überzuges besteht darin, daß er als Sauerstoffüberträger eine gleichmäßige Oxydation des darunter befindlichen Kupfers bewirkt, gleichzeitig aber eine zu starke Oxydation verhindert, so daß bei dem Glühen hauptsächlich eine Oxydulschicht gebildet wird. Der erhaltene Überzug von emailartigem Aussehen ist äußerst widerstandsfähig gegen physikalische und mechanische Einflüsse. *Wiegand.*

Verfahren zur Gewinnung von Metallen, welche bei der in elektrischen Strahlungsöfen herrschenden Temperatur flüchtig sind. (Nr. 162 535. Kl. 40*c*. Vom 12./10. 1902 ab. Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag in Stockholm. Zusatz zum Patente 148 439 vom 30./4. 1901; s. diese Z. **17**, 428 [1904].)

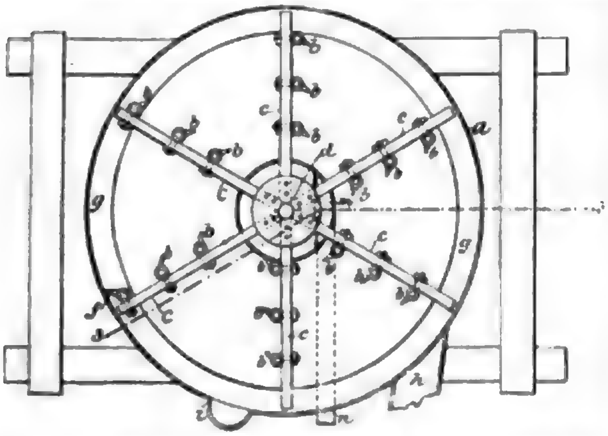
Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Metallen, welche bei der in elektrischen Strahlungsöfen herrschenden Temperatur flüchtig sind, durch ununterbrochene Destillation in solchen Öfen bei gleichzeitiger Verschlackung der nicht flüchtigen Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß man das betreffende Erz oder dgl. dem Verfahren nach dem Patent 148 439 unterwirft und die hierbei entwickelten Gase und Dämpfe gemäß Patent 157 603 durch eine von der Beschickung freigelassene Ableitung wegführt. —

Nach dem Verfahren kann man, ebenso wie nach dem Hauptpatent das Zink, auch andere Metalle, wie z. B. Blei, Gold, Silber, durch Verdampfung an der Oberfläche gewinnen und die verschlackenden Teile zum Herabfließen bringen, in-

Digitized by Google

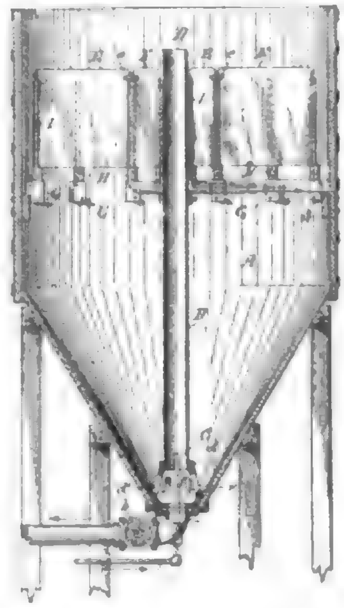
dem man die Erze in der im Hauptpatent beschriebenen Weise so in den Ofen einführt, daß eine Böschung gebildet wird, deren Oberfläche von der elektrischen Wärmequelle so weit erhitzt wird, daß die flüchtigen Bestandteile der Beschickung an der Oberfläche der Böschung verdampft werden, während der verbleibende Teil an der Böschung entlang nach unten abfließt. *Karsten.*

Amalgamiervorrichtung mit Rührwerk. (Nr. 161 902. Kl. 40a. Vom 21./9. 1904 ab. George Parke Tyars in Kapstadt [Kapkolonie].)
Patentanspruch: Amalgamiervorrichtung mit Rührwerk, dadurch gekennzeichnet, daß an den radialen



Armen (c) der Rührwerkswelle (d) in spiralförmiger Aufeinanderfolge Schaufeln (b) angeordnet sind, deren sämtliche Blätter im gleichen Winkel zu den Armen (c) stehen, so daß die Metallteilchen einer am Rande des Behälterbodens vorgesehenen Rinne für das Quecksilber zugeführt werden. *Wiegand.*

E. L. Oliver. Apparat für Cyanidbehandlung. (U. S. Patent 784 120. 7./3. 1905.)
Der Apparat soll die scheuernde Wirkung der Schlämme und Sande auf die Amalgamierplatten beseitigen, wenn erstere mit Cyanid direkt in dem Gefäß, in welchem die Elektrolyse ausgeführt wird, bewegt werden. Er besteht (siehe Abb.) aus einem Bottich A, welcher mit einem konischen Boden versehen ist; letzterer läuft in ein Abflußrohr aus, das bei b reguliert wird. In der Mitte des Gefäßes befindet sich das Rohr D, in welches das Luftrohr C mündet. Zwischen dem unteren Rohrende D und dem Boden des Gefäßes ist ein ringförmiger Ansatz d, in dessen Wandung eine Anzahl Öffnungen d' angebracht sind. Die Elektroden befinden sich in dem oberen Teile des Gefäßes. Die Anoden E bestehen aus eisernen oder anderen geeigneten Platten, während die parallel dazu angebrachten Kathoden F (in der Zeichnung nicht sichtbar) von mit Quecksilber überzogenen Kupferplatten gebildet werden. Ein Gerinne versorgt die letzteren automatisch mit Quecksilber, so daß sie länger gebraucht werden



können, ohne herausgenommen werden zu müssen. Das Verfahren geht in nachstehender Weise vor sich. Das Gut und die Cyanidlösung werden in den Bottich eingetragen, bis der Spiegel das obere Ende des Rohres D bedeckt. Hierauf wird mittels eines Luftkompressers Luft in das Rohr C getrieben. Diese drängt die Lösung aus dem Rohr D nach oben hinaus und saugt sie wiederum durch die Öffnungen d' ein, wodurch eine ununterbrochene Zirkulation um die Elektroden herum unterhalten wird. Gleichzeitig bewirkt der elektrische Strom die Absetzung des Goldes und Silbers auf den Almagamierplatten. Die Stärke der Bewegung und der Zirkulation der Lösung läßt sich beliebig schwach machen, derart, daß der Kontakt wirksam bleibt, ohne daß sich eine scheuernde Wirkung bemerkbar macht. *D.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Mit dem 1. Januar 1906 wurden die beiden hiesigen Firmen Kuttroff, Pickhardt & Co. und Farbenfabriken of Elberfeld Co. verschmolzen. Als Name für die neue Gesellschaft hat man „Continental Color und Chemical Co." gewählt; das Kapital ist auf 50 000 Doll. festgesetzt worden. Adolf Kuttroff, J. J. R. Muurling, Carl Pickhardt und William Diestel bilden den Direktorenrat, während die Betriebsleitung einem aus Adolf Kuttroff und J. J. R. Muurling bestehenden Exekutivkomitee übertragen ist. Von Neujahr ab wird die neue Gesellschaft die ausschließliche Vertretung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., und der Elberfelder Farbenfabriken für die Vereinigten Staaten und Kanada übernehmen. Außer in Kanada werden Zweigniederlassungen der Gesellschaft in Boston, Providence, Philadelphia, Chicago und Charlotte, North Carolina, eingerichtet werden; dagegen wird das erst vor wenigen Jahren in San Francisco eröffnete Bureau von Kuttroff, Pickhardt & Co. eingehen.

Die Mineralienproduktion der Vereinigten Staaten von Amerika. Von dem United States Geological Survey ist ein Bulletin über die Mineralienproduktion der Union während der letzten 10 Jahre veröffentlicht worden, das für die letzten 3 Jahre die umstehende Tabelle enthält.

Metalle:	Maßeinheit:	1902 Menge	1902 Wert	1903 Menge	1903 Wert	1904 Menge	1904 Wert
Roheisen	long tons	17 821 307	372 775 000	18 009 252	344 350 000	16 497 033	233 025 000
Silber	Troy. Unzen	55 500 000	71 757 575	54 300 000	70 206 060	53 603 000	69 303 319
Gold	,,	3 870 000	80 000 000	3 560 000	73 591 700	4 090 176	84 551 300
Kupfer	Pfd.	659 508 644	76 568 954	698 044 517	91 506 006	812 537 267	105 629 845
Blei	short tons	270 000	22 140 000	282 000	23 520 000	307 000	26 402 000
Zink	,,	156 000	14 626 596	159 269	16 717 995	186 702	18 670 200
Quecksilber	Flaschen	34 291	1 467 848	35 620	1 544 934	34 570	1 503 795
Aluminium	Pfd.	7 300 000	2 284 590	7 500 000	2 284 900	8 600 000	2 477 000
Antimon	short tons	3 564	634 506	3 128	548 433	3 057	505 524
Nickel	Pfd.	5 748	2 701	114 200	45 900	24 000	11 400
Platina	Troy. Unzen	94	1 814	110	2 080	200	2 600
Gesamtwert der Metalle:			642 258 584		624 318 008		542 081 983
Nichtmetalle:							
Brennmaterialien:							
Bituminöse Kohle	sh. t.	260 216 844	290 858 483	282 749 348	351 687 933	279 153 718	305 842 268
Pennsylvania-Anthrazit	long tons	36 940 710	76 173 586	66 613 454	152 036 448	65 318 490	138 974 020
Naturgas			30 867 863		35 815 360		38 496 760
Petroleum	Faß	88 766 916	71 178 910	100 461 337	94 694 050	117 063 421	101 170 466
Schleifmaterialien:							
Korund und Schmirgel	short tons	4 251	104 605	2 542	64 102	1 932	57 235
Kristallin. Quarz	,,	15 104	84 335	8 938	76 908	31 924	74 600
Granat	,,	3 926	132 820	3 950	132 500	3 854	117 581
Mahlsteine	,,	—	667 430	—	721 446	—	881 527
Infusorienerde und Tripolis	,,	5 665	53 244	3 219	76 273	6 274	44 164
Mühlsteine		—	59 808	—	52 552	—	37 338
Ölsteine usw.		—	221 762	—	366 857	—	188 985
Baumaterialien:							
Ziegelton		—	15 000 000	—	15 000 090	—	13 000 000
Zement	Faß	25 753 504	25 366 380	29 899 140	31 931 341	31 675 257	26031 920
Stein		—	69 830 351	—	72 945 908	—	74 200 361
Chemische Materialien:							
Arsenoxyd	short tons	1 353	81 180	611	36 691	36	2 185
Borax	,,	20 004	2 538 614	34 430	661 400	45 647	698 810
Brom[1]	Pfd.	513 893	128 472	598 500	167 580	897 100	269 130
Flußspat	short tons	48 018	271 832	42 523	213 617	36 452	234 755
Gips	,,	816 478	2 089 341	1 041 704	3 792 943	940 917	2 784 325
Lithiumineralien	,,	1 245	25 750	1 155	23 425	577	5 155
Mergel	,,	12 439	12 741	34 211	22 521	25 000	20 000
Phosphatstein	long tons	1 490 314	4 693 444	1 581 576	5 319 294	1 874 428	6 873 625
Schwefel u. Pyrit	sh. t.	207 874	947 089	233 127	1 109 818	333 542	3 460 863
Salz	Faß	23 849 231	5 668 636	18 968 089	5 286 988	22 030 002	6 021 222
Pigmente:							
Baryt	short tons	61 668	203 154	50 397	152 150	65 727	174 958
Kobaltoxyd	Pfd.	3 730	6 714	120 000	228 000	22 000	42 600
Mineralfarben	short tons	73 049	944 332	63 687	635 557	59 785	631 171
Zinkweiß	,,	52 645	4 016 499	62 962	4 801 718	63 363	4 808 482
Verschiedenes:							
Asbest	short tons	1 005	16 200	887	16 760	1 480	25 740
Asphalt	,,	105 458	765 048	101 255	1 005 446	81 572	903 741
Bauxit	long tons	27 322	120 366	48 087	171 306	47 661	235 704
Chromeisenerz	,,	315	4 567	150	2 250	123	1 845
Ton (außer Ziegelton)	short tons	1 455 357	2 061 072	1 641 835	2 594 042	1 508 752	2 320 162
Feldspat	,,	45 287	250 424	41 891	256 733	45 188	266 326
Fibröses Talkum	,,	11 100	615 350	60 230	421 600	64 005	507 400
Flint	,,	36 365	144 209	55 233	156 947	52 270	100 590
Walkererde	,,	11 492	98 144	20 693	190 277	29 480	168 500
Glassand	,,	943 135	807 797	823 044	855 828	858 719	796 492
Graphit, kristallin.	Pfd.	3 936 824	182 108	4 538 155	225 554	5 681 177	341 372
Dgl. amorpher	sh. t.	4 739		16 591		19 115	
Magnesit	short tons	2 830	8 490	3 744	10 595	2 850	9 228
Manganerz	long tons	7 477	60 911	2 825	25 335	3 146	29 466
Glimmer, i. Scheib.	Pfd.	373 266	83 843	619 600	118 088	668 358	109 462

Digitized by Google

Nichtmetalle:	Maßeinheit:	1902 Menge	1902 Wert	1903 Menge	1903 Wert	1904 Menge	1904 Wert
Dgl., Abfall-	short tons	1 400	35 006	1 659	25 040	1 096	10 854
Mineralwasser (verbraucht)	Gall.	64 859 451	8 793 761	51 242 757	9 041 078	67 718 078	10 398 450
Monazit	Pfd.	802 000	64 160	865 000	65 200	745 999	85 038
Edelsteine			328 450		307 900		315 900
Bimsstein	short tons	700	2 750	885	2 665	1 530	5 421
Formsand							4 951 607
Talkum und Seifenstein	short tons	26 854	525 157	26 671	418 460	27 184	433 331
Uranium und Vanadium	,,	3 810	48 125	30	5 625	45	10 600
Gesamtwert der Nichtmetalle:			617 243 314		793 970 109		747 171 805
Schätzungsweiser Wert nicht speziell erwähnter Mineralien			1 000 000		1 000 000		407 000
Gesamtw. d. Mineralienproduktion			$ 1 260 501 898		$ 1 419 288 117		$ 1 289 660 788

Bauxit. Von dem United States Geological Survey ist kürzlich der regelmässige Jahresbericht über die Bauxit- und Aluminiumindustrie der Vereinigten Staaten für das Jahr 1904 erschienen, dem die nachstehenden Angaben entnommen sind.

Die Produktion während der Jahre 1900—1904 hat sich folgendermaßen gestaltet:

Jahr:	Produktionsmenge long tons (à 2240 Pfd. = 1016,05 kg):	Produktionswert Doll.
1900	23 184	89 676
1901	18 905	79 914
1902	27 322	120 306
1903	48 078	171 306
1904	47 661	235 701

Obwohl die Produktionsmenge hiernach im Jahre 1904 um 426 long tons zurückgegangen ist, hat der Wert eine Zunahme um 64 398 D. erfahren. Mehr als die Hälfte der letztjährigen Produktion kam aus dem Staate Arkansas, während der Rest in Georgia und Alabama gefördert wurde. Im Jahre 1901 hatte der jetzt an der Spitze rangierende Staat erst 867 tons geliefert, im darauf folgenden Jahre stieg die Produktion bereits auf 4645 t, um im Jahre 1903 25 713 t zu betragen. Im Jahre 1904 hat sie noch etwas zugenommen.

Trotz der Zunahme, welche die inländische Förderung in den letzten Jahren erfahren hat, ist dieselbe doch unzureichend gewesen, um die Nachfrage zu befriedigen, so daß noch erhebliche Mengen importiert werden mußten. Im Jahre 1904 belief sich die Einfuhr im ganzen auf 15 475 long tons, die mit 49 577 Doll. bewertet waren. Dies repräsentiert einen durchschnittlichen Wert von nahezu 3,24 Doll. für 1 t. Da gemäß Paragraph 93 des Dingley-Zolltarifes vom 24. Juli 1897 roher Bauxit einen Zoll von 1 Doll. für 1 t zu bezahlen hat, so hat sich der Zoll auf ungefähr 30% vom Werte gestellt. Der größere Teil der Einfuhr bestand in rohem Bauxit aus Frankreich, der 50—62% Aluminiumoxyd, 24—28% Eisenoxyd und 1—7% Kieselerde enthielt. Die weiße Varietät enthält 65—74% Aluminiumoxyd, 0,25—3% Eisenoxyd und 12—18% Kieselerde. Während das rote Mineral zur Erzeugung von Aluminium verwendet wird, dient das weiße zur Herstellung von Alaun und Aluminiumsulfat. Die Mittelvarietäten werden, vermischt mit Ton, gewöhnlich zur Fabrikation von feuerfesten Steinen benutzt. Der typisch amerikanische Bauxit enthält an 60—61% Aluminiumoxyd.

Eine Ausfuhr hat in den letzten 3 Jahren nicht stattgefunden, was sich ja aus der Zunahme der inländischen Nachfrage in Verbindung mit den hohen Seefrachtgebühren leicht erklären läßt. Der Bericht gibt die Zunahme der Konsumption während der letzten 7 Jahre auf über 148% an. Für die letzten beiden Jahre stellte sich die Konsumption wie folgt:

	1903 Menge t	1903 Wert Doll.	1904 Menge t	1904 Wert Doll.
Inländische Produktion	48 087	171 306	47 661	235 701
Einfuhr	14 889	49 684	15 374	49 257
Ausfuhr	keine	—	keine	—
Konsumption	62 976 =	220 990	63 035 =	285 967

Die Preise haben sich trotz der gesteigerten Nachfrage nur wenig geändert, da in den produzierenden Staaten bedeutende Reserven vorhanden sind, und die Förderkosten sich nur sehr niedrig stellen. Dazu kommt, daß die größeren Konsumenten teilweise ihre eigenen Minen besitzen und sich daher an dem offenen Markt nicht beteiligen. Der Wert für das erstklassige Mineral stellt sich, von der Grube frei an Bord geliefert auf 5,25 bis 5,50 Doll. für 1 long ton und für das zweitklassige Mineral auf 4,50 bis 4,75 Doll.

Für die Weltproduktion an Bauxit enthält der Bericht die nachstehende Tabelle für das Jahr 1903:

Ver. Staaten	48 856 l. t.	im Werte v.	171 306 D.
Frankreich	13 890 ,,	,, ,, ,,	229 148 ,,
Großbritannien	6 226 ,,	,, ,, ,,	7 368 ,,
zusammen:	68 972 l. t.	im Werte v.	407 822 D.

In Frankreich hat die Produktion eine erhebliche Zunahme erfahren, namentlich infolge des profitablen Ausfuhrgeschäftes nach den Vereinigten Staaten. In Irland leidet die Förderung dagegen unter dem hohen Kieselerdegehalt des Minerals.

Das Mineral dient natürlich hauptsächlich als Rohmaterial für die Aluminiumindustrie. Die Produktion von Aluminium hat in den Vereinigten Staaten sich innerhalb des letzten Jahrzehntes nahezu verzehnfacht. Welche enorme Entwicklung dieser Industriezweig erfahren hat, mag daraus entnommen werden, daß der erste Anfang mit der Erzeugung von metallischem Aluminium

im Jahre 1883 gemacht wurde, in welchem nur 83 Pfd. hergestellt wurden. Bis zum Jahre 1891 hielt sich die Jahresproduktion regelmäßig unterhalb 100 000 Pfd. Seitdem ist sie indessen in erstaunlicher Weise gestiegen, so daß sie sich im Jahre 1902 auf 7 300 000 Pfd., im Jahre 1903 auf 7 500 000 Pfd. und im letzten Jahre schließlich auf 8 600 000 Pfd. gestellt hat. Zwei Faktoren haben diese Entwicklung insbesondere günstig beeinflußt: einmal die Verbilligung der Herstellungsmethoden, welche eine Herabsetzung der Verkaufspreise ermöglichte, und ferner die bedeutend gesteigerte Nachfrage. Neben der elektrischen Industrie, in welcher das Aluminium mehr und mehr Aufnahme als Ersatz für Kupfer bei der Transmission von Licht und Kraft findet, wird es auch für andere Industriezwecke in zunehmendem Umfange verwertet. Insbesondere werden auch in der Stahlindustrie bedeutende Mengen davon verbraucht, um die Schlacke oder das beim Gießen des Stahles gebildete Oxyd zu reduzieren. Für Siemens-Martinstahl nimmt man gewöhnlich 2—5 Unzen Aluminium für 1 t Stahl und für Bessemerstahl 6—8 Unzen. Würde man die ganze in den Vereinigten Staaten produzierte Menge Stahl auf diese Weise behandeln wollen, so würde man hierzu allein ungefähr 5 Millionen Pfd. Aluminium bedürfen. Von anderen Verwertungsweisen des Aluminiums mag noch die Herstellung von Spulen und Haspeln für Tuchfabriken, Wirtschafts- und militärischen Utensilien, lithographischen Platten usw., sowie seine Verwendung an Stelle von Magnesium in der Pyrotechnik, in patentierten Explosivstoffen, wie Ammonal, an Stelle von Holz zur Herstellung von Mustern, wie auch von chemischen Gefäßen erwähnt werden. Ein besonders dankbares Feld für die erfinderische Tätigkeit bildet die Erzeugung von Aluminiumlegierungen, wofür in jüngster Zeit sehr viele Patente genommen worden sind. Die Legierungen bestehen in Verbindungen des Aluminiums mit Kupfer, Nickel, Silber, Zink, Magnesium, Mangan, Zinn, Chrom, Wolfram, Titan und Vanadium. Zu den allgemeiner bekannten derartigen Legierungen gehören Partinium, Magnalium, Zincalium, Albradium Almard, Macadamit, Ferroaluminium, Wolframinium, Romanium, Aluminiumnickel, Aluminiumzink und Aluminiumsilber.

Die Produktion von Aluminium liegt in den Vereinigten Staaten ausschließlich in Händen der Pittsburg Reduction Co., die ihre Fabrikanlagen zu Neu-Kensington in Pennsylvanien, Niagara Falls im Staate Neu-York, East St. Louis im Staate Illinois, Bauxite in Arkansas und Shawenegan Falls in Quebec erheblich verbessert und teilweise vergrößert hat.

Auch die Produzenten in den anderen Ländern haben aus der günstigen Lage der Aluminiumindustrie während des letzten Jahres Vorteil gezogen. Es sind dies die Royal Aluminium Co. zu Shawenegan Falls in Quebec, die British Aluminium Co. mit einem Werk zu Foyers in Schottland; die Société Electro-métallurgique Française zu La Pray, Frankreich; und die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen in der Schweiz, Rheinfelden in Baden und Bad Gastein in Österreich. Interesse verdient ein Versuch, die ausgedehnten Ablagerungen von Bauxit zu Leece in Italien zwecks Herstellung von Aluminium abzubauen und dabei die Wasserkraft der Pescarafälle auszunutzen. Wie es heißt, sind an dem Unternehmen italienische und deutsche Kapitalisten beteiligt.

Die Weltproduktion von Aluminium für 1903 wird auf 8252 Meter-tons angegeben. Hiervon entfielen auf die Vereinigten Staaten 3400 tons, die Schweiz 2500 t, Frankreich 1700 t und Großbritannien 650 t.

Von Aluminiumsalzen werden in den Vereinigten Staaten fast ausschließlich Aluminiumsulfat und Alaun hergestellt. Die Produktion des Sulfats belief sich im vergangenen Jahre auf 74 481 short tons (à 2000 engl. Pfd. = 907,186 kg) im Werte von 1 417 867 Doll. im Vergleich zu 80 726 sh. t. im Werte von 1 614 520 Doll. während des vorhergehenden Jahres. Von kristallisiertem Alaun wurden im Jahre 1904 11 563 sh. t. im Werte von 319 819 Doll. gegenüber 7574 sh. t. im Werte von 210 910 Doll. im Jahre 1903 produziert. Neben Bauxit wird auch der aus Grönland importierte Kryolit als Rohmaterial für die Erzeugung dieser Salze verwertet. An der Fabrikation beteiligen sich folgende Gesellschaften: General Chemical Co., Pennsylvania Salt Mfg. Co., Harrison Brothers, Cochrande Chemical Co., Charles Leunig & Co., Detroit Chemical Co., Merrimac Chemical Co. und Jarecki Chemical Co., mit Fabriken zu Buffalo und Brooklyn im Staate Neu-York, Everott und Woburn im Staate Massachusetts, Philadelphia und Natrona im Staat Pennsylvanien und Camden im Staate Neu-Jersey.

Aluminiumsulfat, das loko Neu-York mit 75 Cents bis $1^1/_2$ Doll. für 1 Pfd. bezahlt wird, bildet für Holz ein gutes Schutzmittel gegen Feuersgefahr, da es dasselbe mit einem nichtschmelzbaren und nichtleitenden Überzug versieht. Ebenso ist es ein ausgezeichnetes Konservierungsmittel gegen Fäulnis. J o s e p h L. F e r r e l l empfiehlt eine Lösung von ungefähr 15° Baumé Stärke. Bei der Behandlung von Bahnschwellen oder Bauholz, wo es nicht nur auf einen Schutz gegen Feuersgefahr, sondern auch gegen Fäulnis ankommt, setzt man der Aluminiumsulfatlösung noch eine bestimmte Menge Eisensulfat zu. Die Behandlung wird in beiden Fällen unter einem Druck von 31,638—42,184 kg auf 1 qcm durchgeführt. Eine vorherige Behandlung mittels Dampf oder in vacuo findet nicht statt. Wenn auf diese Weise präpariertes Holz von intensiver Hitze angegriffen wird, so entwickelt es keine Flamme, sondern verkohlt nur. Die Kosten der Behandlung stellen sich auf ungefähr 9 Doll. für 1000 Fuß.

Der Alaun findet in der Industrie hauptsächlich bei der Papierfabrikation Verwendung. Die Preise stellen sich loko Neu-York für 100 Pfd. wie folgt: Stückalaun 1,75 Doll., gemahlener 1,85 Doll., poröser 1 Doll. und pulverisierter 3 Doll.

Die Einfuhr von beiden Salzen zusammen hat im Jahre 1904 878 t im Werte von 17 116 D. betragen gegenüber 766 t im Werte von 14 483 Doll. im Jahre 1903. *D.*

Mailand. Gelegentlich der internationalen A u s s t e l l u n g, die hier zur Feier der Eröffnung des Simplontunnels im Jahre 1906 stattfinden wird,

Digitized by Google

soll auch eine Anzahl zeitweiser abgegrenzter Sonderausstellungen abgehalten werden. Aus dem Programm für die letzteren heben wir hervor: Gruppe I. Nahrungsmittel; Mehlarten und ihre Herstammungen; Fabrikate der Bäckerei und der Konditorei; Aufbewahrungen von Fleisch, Fischen, Gemüse und Fruchtarten; Zuckerarten und Erzeugnisse der Zuckerbäckerei; Gewürze und dgl.; Weine und Branntweine; Sirups und Likörs; Verschiedene Spirituosen; Verschiedene Getränke. Gruppe II: Chemische und Pharmazeutische Produkte aller Art. Gruppe III. Parfumerien.

Nähere Auskunft über die Bedingungen erteilt das Mailänder Komité, Mailand, Piazza Paolo Ferrari, 4.

Wien. Die österreichisch-ungarischen Elektrizitätsfirmen haben beschlossen, die Preise der elektrischen Maschinen und Materialien ab 1. Januar 1906 um vorläufig 10% zu erhöhen, womit sie einer von den elektrischen Firmen Deutschlands bereits vor mehreren Monaten ausgeführten gleichen Maßregel folgen.

Die Rudolfshütte in Teplitz wurde von dem Glasfabrikanten Inwald in Prag angekauft.

Die von der Kroatischen Tagbaugesellschaft m. b. H. in Poganec vorgenommenen Bohrungen auf Erdöl ergaben bisher befriedigende Resultate. Im ganzen wurde von den sieben vorhandenen Bohrlöchern in sechs derselben Petroleum erbohrt, wiewohl die tiefste Bohrung darunter bloß 52 m beträgt. — Das Petroleumgebiet Kroatiens ist von den drei nächst gelegenen Raffinerien Fiume, Budapest und Bosnisch-Brod ungefähr gleichmäßig entfernt, und dürfte von der Errichtung einer solchen in Agram insolange abgesehen werden, bis durch erwiesene Ergiebigkeit der Quellen die Rentabilität einer neuen Raffinerie außer Frage gestellt sein wird. *N.*

Köln. Es besteht die Absicht, zur Ausbeutung einer größeren Anzahl der von der Internationalen Bohrgesellschaft in Lothringen aufgeschlossenen Kohlenfelder eine Aktiengesellschaft zu bilden, an der sich auch erhebliches französisches Kapital beteiligen wird. Die Aktiengesellschaft selbst wird ihren Sitz in Deutschland haben und unter deutschem Recht stehen. Die Führung des Geschäftes liegt in den Händen des A. Schaafhausenschen Bankvereins.

Die Kohlenfelder gehören zu einem großen Lager, von dem die Geologen annehmen, daß es mit dem rheinisch-westfälischen Kohlengebiete zusammenhängt. Zum größten Teil sind sie in Französisch-Lothringen gelegen, sie reichen jedoch auch über die deutsche Grenze herüber. Der Mittelpunkt des Gebietes liegt in der Gegend, wo die französische, deutsche, luxemburgische und belgische Grenze aneinanderstoßen. Die Kohlenfelder sind noch unverritzt; ihr Abbau war bisher nicht möglich, da die in jener Gegend sehr starken Wassereinbrüche erst seit kurzem von der fortgeschrittenen Technik überwältigt werden können. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß die Kohlenfelder in unmittelbarer Nähe des Minettegebietes liegen, so daß ihre Erschließung der dortigen Montanindustrie den großen und seltenen Vorteil sichert, Kohle und Erz beisammen zu haben.

Wegen der Lieferungsschwierigkeiten des Kohlensyndikates kauften Hamburger Reedereien, Industrielle und Händler in großem Umfange englische Kohlen. Nach Vereinbarungen mit der Hamburg-Amerikalinie und dem Norddeutschen Lloyd werden zunächst für den Januar beide Gesellschaften auf Ansuchen des Syndikates auf einen Teil der Kohlenlieferungen verzichten und für den Ausfall auf dem englischen Markte Deckung suchen. Soweit dabei höhere Einkaufspreise zu bewilligen sind, hat das Syndikat die Preisunterschiede zu vergüten, was indes freundschaftlicher Vereinbarung vorbehalten bleibt. Es dürfte sich bei beiden Gesellschaften zusammen um einen Lieferungsnachlaß für Januar von etwa 60—65 000 Tonnen handeln.

Die im Kohlensyndikat vereinigten 85 Werke haben pro 1906 eine Gesamtbeteiligung von 76 275 834 t (i. V. 75 675 327 t) Kohlen 12 258 200 t (11 496 502 t) Koks und 2 829 560 t (wie i. V.) Briketts.

Der Ausnahmetarif für Steinkohlen, Koks und Briketts aus dem Ruhrrevier nach dem Lahnstädtchen Dill- und Sieggebiet zum Betriebe dortiger Eisenwerke ist bis zum Jahre 1909 verlängert worden. Die Sätze nach dem Lahn- und Dillgebiet haben eine weitere Ermäßigung in der Weise erfahren, daß bei der Bemessung der Ermäßigung nach diesen Gebieten nicht mehr die Station Siegen, sondern die Station des Siegerlandes zu Grunde gelegt wird, die die größte Frachtermäßigung aufweißt.

Der Verkaufsverein der sächsischen Braunkohlenwerke beschloß die Preise ab 1. April für Briketts und Preßsteine um 5 M für 200 Zentner zu erhöhen. Auch die Preise für Rohkohlen werden teilweise kleine Erhöhungen erfahren.

Die Adler-Kaliwerke A.-G. in Köln wird am 20. Januar eine außerordentliche Hauptversammlung abhalten, in der über den Antrag des Aufsichtsrates betreffend den Verkauf der östlichen Hälfte des Feldes und über die Ermächtigung des Aufsichtsrates, bis zur Höhe des Erlöses bei einem anderen Kaliunternehmen Beteiligung zu erwerben oder ein anderes Grubenfeld anzugliedern, Beschluß gefaßt werden soll.

Berlin. Aus Nordamerika wird gemeldet, daß auf allen Gebieten des **Eisenhandels** neue Geschäfte in umfangreichem Maße abgeschlossen werden. Das neue Jahr begann unter dem Zeichen außerordentlichen Drängens auf Lieferung der bestellten Fabrikate. Sowohl für Gießereiroheisen als auch für Bleche werden erhöhte Preise verlangt. Basisches Roheisen stellt sich auf 18 Dollar für die Tonne. Als ein Segen für die Industrie ist der Eintritt des Winters zu betrachten. Die Eisenbahnen verfrachten enorme Mengen von Rohmaterial und Fertigfabrikaten. Für gußeiserne Röhren herrscht so starke Nachfrage wie kaum je.

Auch in den englischen Eisenbezirken hält allenthalben bei lebhafter Tätigkeit die Zuversicht für die Geschäftslage an. Eine Anzahl von Preiserhöhungen in Fertigfabrikaten werden täglich erwartet. Besondere Sorten schwedischen Gießereieisens haben schon um 1 M angezogen. In den Binnengrafschaften bleibt Roheisen empfindlich knapp.

Digitized by Google

In Deutschland bleibt der Bedarf an Roheisen andauernd so stark, daß die Erzeugung nicht nachkommen kann. Die Rheinisch-Westfälischen Schweißeisenwerke haben entsprechend der Steigerung der Preise in Roheisen und Kohlen die Preise für Schweißeisen um 10 M auf 142—150 M heraufgesetzt. Der Deutsche Stahlwerksverband verkaufte 20 000 Tonnen Baustahl nach Nordamerika.

Aus Essen verlautet, daß die A.-G. Fr. Krupp sich entschlossen habe, die Fabrikation von Stahl im elektrischen Ofen aufzunehmen. Es sollen Kjellinsche Induktionsöfen mit großen Tagesproduktionen sowohl für Qualitätsstahl als auch für gewöhnlichen Stahl ausgestellt werden.

Aus Christiania wird gemeldet: Von dem in West-Hartlepool ansässigen norwegischen Schiffsreeder J. Heßler ist eine Aktiengesellschaft gegründet worden, deren Zweck in der Ausbeutung von Eisenerzgruben bei Arendal und am Lunkerfjord, Lofoten, besteht. Es ist zunächst eine Produktion und Ausfuhr von jährlich 100 000 t Erz geplant, doch soll eine baldige Vermehrung eintreten. Das Erz der Gruben bei Arendal wird als sehr eisenreich bezeichnet. Um auch das nicht so reiche Erz, das nicht exportiert werden kann, zu verwerten, plant man die Anlegung eines Schmelzwerkes. Das Betriebskapital der neuen Gesellschaft, meistens in England aufgebracht, beträgt 3 Millionen Kr.

Der Kupfermarkt behält andauernd seine Festigkeit. Der Mansfelder Preis stieg wiederum um 1 M auf 175—178, parallel der Steigerung, welche dieses Material in Nordamerika erfuhr. Daß China Rückverkäufe von Quantitäten, die es zuviel einkaufte, vornimmt, ist für den Handel kein Schade, da die betr. Quantitäten bei der allgemeinen Knappheit glatt aufgenommen werden.

Auf dem **Zinnmarkt** versuchte der Osten von Nordamerika durch starke Verkäufe einen Rückgang der Preise herbeizuführen. Dennoch hält die Festigkeit der Marktlage an und das Verhältnis der Zufuhren zu dem Bedarf macht ein dauerndes Sinken der Preise nicht irgendwie wahrscheinlich.

Berlin. Die Erhebungen über das deutsche Kartellwesen sollen sich demnächst auf die Verhältnisse in der Spiritus-Industrie erstrecken. Es ist dies aus den Kreisen der Spiritus-Industrie ausdrücklich gewünscht und begehrt worden.

Der Verband deutscher Schmirgelfabriken hat Maßnahmen in die Wege geleitet, daß Carborundum (Siliciumcarbid) in Zukunft zollfrei aus dem Auslande, namentlich Nordamerika, in Deutschland eingeht. Im neuen Zolltarif ist dieses Produkt, soweit es an die Stelle von Schmirgel tritt, mit einem Zolle von 6 M belegt. Soweit es aber lediglich in der Eisenindustrie bei der Stahlbereitung gebraucht wird, wünschen einflußreiche Gruppen der Industrie Zollfreiheit. Der Verband deutscher Schmirgelfabriken hat sich dahin ausgesprochen, daß auch vom Fabrikationsinteresse aus betrachtet, für Carborundum der ersten Art ein Zoll nicht erforderlich ist.

Bei **Brieskow** (Reg.-Bez. Frankfurt a. O.) sind durch Bohrungen mächtige Braunkohlenablagerungsn nachgewiesen worden. Die Bergbaugesellschaft m. b. H. in Berlin steht mit den Grundstücksbesitzern zwecks Ankaufs der Ablagerungen bereits in Unterhandlung. Mit dem Abteufen des Schachts soll im April d. J. begonnen werden.

Kattowitz. Der oberschlesische Kohlenversand betrug im Dezember 182 128 t (157 900 t i. V.). Nicht gestellt wurden 23 918 Waggons. Im ganzen Jahr 1905 wurde versandt 1 987 584 t gegen 1 803 401 t im Jahre 1904.

Handelsnotizen.

Frankfurt a. M. Bei der Interessengemeinschaft die zwischen den hiesigen vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. und der Fabrique de soie artificielle de Tubize abgeschlossen wurde, handelte es sich um eine Vereinbarung über den gemeinsamen Verkauf der Fabrikate beider Unternehmungen. Zu diesem Behufe wurde eine Verkaufsstelle in Köln errichtet die ihre Tätigkeit am 1. Januar d. Js. aufgenommen hat.

Hamburg. Die Seifenfabrikanten von Hamburg-Altona und Ottensen zeigen an, daß sie infolge bedeutender Steigerung der Rohmaterialien gezwungen sind, die Preise für Ölseife von jetzt an auf 37 M bis 30 M pro Tonne festzusetzen.

Wie die Verwaltung der Breitenburger Portland-Zementfabrik A.-G. in Lägerdorf mitteilt, stellt sich der Gewinn pro 1905 auf rund 350 000 M (i. V. 139 362 M). Nach reichlichen Abschreibungen wird die Verteilung einer Dividende von 5% (0) in Vorschlag gebracht werden.

Fed. von Massenbach kaufte von Lorenzo Ceballos in Iquique die Salpeter Officina „San Enrique“ mit den bekannten Terrains „Sacramento“ für Rechnung von Cesar Wehrhahn, und dieser gründete die Salpeter-Produktions-Gesellschaft „Sacramento“.

Bremen. Die Ölfabrik Groß-Gerau schlägt ihrer Generalversammlung eine Herabsetzung des Grundkapitals durch Zusammenlegung von je 8 Stammaktien in eine Vorzugsaktie vor.

Hannover. Soweit sich bis jetzt übersehen läßt, dürften die Erträgnisse der konsolidierten Alkaliwerke Westeregeln im Jahre 1905 ebenso wie die des vorhergegangenen Jahres sein, und demnach wieder eine Dividende von 15% ermöglichen.

Unter dem Namen Kaligewerkschaft Sigurdshall, Ingeborg und Hengist Horsa sind in Hannover drei neue Gesellschaften ins Leben berufen worden, welche Terrains in der Lüneburger Haide und in unmittelbarer Nähe von Hildesheim und Hannover zur Ausbeuteng von Kalilagern erworben haben.

Beim weiteren Abteufen des Schachtes auf der Gewerkschaft Schieferkaute trat ein Laugeneinbruch auf. Die Dichtung der Durchbruchsstelle wurde sofort aufgenommen und mit dem Auspumpen begonnen. Die durch den Einbruch entstandenen Mehrkosten werden auf 50—60 000 M geschätzt. Trotzdem von vornherein die Verwaltung der Gewerkschaft darauf aufmerksam machte, daß der Soolendurchbruch zu keinen ernsten Bedenken Ver-

Digitized by Google

anlassung gab, machte sich doch eine Beunruhigung der Kuxenbesitzer geltend, infolge deren der Kurs der Kuxen um 600 M auf 2600 M herunterging.

Staßfurt. Das Bromsyndikat wurde endgültig gekündigt. Im Anschluß an das Vorgehen der Mansfelder Kupferschieferbauenden Gewerkschaft und infolge von Verkäufen, die die Gewerkschaft Asse an eine außerhalb der Konvention der Bromsalzfabrikanten zu einem Preise übernahm, der so gut wie gar keinen Gewinn läßt. Die Gewerkschaft ist Eigentum des Braunschweigischen Fiskus. Die Folge der Auflösung des Bromsyndikats ist die, daß in kurzer Zeit der Preis für Brom von rund 3,50 M auf 1,25 M zurückgegangen ist.

Das „B. T." erfährt dagegen von maßgebender Seite, daß der unveränderte Fortbestand des Syndikats gesichert sei.

In der in Magdeburg abgehaltenen Aufsichtsratssitzung des Kalisyndikats wurden Beschlüsse in bezug auf die schwebenden Aufnahmeverhandlungen mit den außenstehenden Werken noch nicht gefaßt. Die bestehenden Bedenken sind noch ernster Natur, und es bleibt abzuwarten, ob bis zur nächsten Aufsichtsratssitzung Fortschritte zu erzielen sind.

Bernburg. Die A.-G. deutsche Solvaywerke kaufte in der Nähe der Ortschaft Latdorf große Komplexe an, um Erweiterungsbauten vorzunehmen.

Berlin. Das Kautschukkultur-Syndikat veröffentlicht in Gemeinschaft mit der Süd-Borneo-Gesellschaft den Prospekt der im Januar ins Leben tretenden Borneo-Kautschuk-Compagnie A.-G. Das Grundkapital der Gesellschaft ist auf 2 Mill. Mark bemessen, wovon 1 450 000 M bereits begeben wird, so daß noch ein Rest von 550 000 M zur Zeichnung aufgelegt wird.

Leipzig. Den Grubenbesitzern P. Köllner in Gotha und Ed. Firnau in Ruhla ist je zur Hälfte das Eigentum an den Schwerspatbergwerken „Baryt", „Sylvin" und „Glücksburg" am Kirchberg im Ruhlaer Forstbezirk mit einem Felde von je 100 000 qm zur Gewinnung der in diesen Feldern vorkommenden Schwerspate auf Grund der eingelegten Mutungen verliehen worden.

In der Gewerkenversammlung der „Bergmannshoffnung" in Gotha wurde der Verwaltungssitz von Berlin nach Hannover verlegt.

Im Geschäftsjahr der Vereinigten Harzer Kalkindustrie in Elbingerode 1904/1905 betrug der Reingewinn 285 091 M, woraus $7^1/_2$% Dividende verteilt und 37 800 M auf neue Rechnung vorgetragen werden. Das Resultat wäre dem Geschäftsbericht zufolge ein nicht unerheblich günstigeres gewesen, wenn die Gesellschaft nicht durch den westfälischen Kohlenstreik zu sehr geschädigt worden wäre. Das neue Geschäftsjahr hat wiederum zur Zufriedenheit begonnen.

In einer Hauptversammlung der Großeinkaufsgesellschaft, die seinerzeit in Chemnitz tagte, war der Beschluß gefaßt worden, nach englischem Muster zur Eigenproduktion überzugehen und in Aken a. d. Elbe eine Seifenfabrik zu errichten. Die Gesellschaft hatte bereits Areal dazu angekauft, indes konnte der Bau zunächst nicht begonnen werden, da von der Polizeiverwaltung gegen die vom Kreisausschuß zu Calbe a. d. S. erteilte Genehmigung Beschwerde beim Ministerium erhoben wurde. Die Beschwerde ist nunmehr, nachdem sich die Sache bereits ein volles Jahr hingezogen hatte, zurückgewiesen worden, und es wird daher im Frühjahr mit dem Bau der Seifenfabrik begonnen.

Die Delegation des Aufsichtsrats der Königin-Marienhütte in Cainsdorf gibt bekannt, daß die Gerüchte, nach denen eine Verschmelzung des Unternehmens mit der Maximilianshütte ins Auge gefaßt sein soll, unzutreffend sind.

Leipzig. Der Abschluß der Blei-Industrie-A.-G. vorm. Jung & Lindig in Freiberg i. S. für 1904—1905 ergab nach 102 863 M (i. V. 87 365 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 249 204 M (236 645 M) zu folgender Verwendung: Sicherheitsbestand 40 000 M (i. V. Sicherheitsbestand 20 000 M und Dividendenrücklage 20 000 M), Gewinnanteile und Belohnungen 29 765 M (38 730 M), 15% (wie i. V.) Dividende gleich 150 000 M und Vortrag 29 438 M.

Braunschweig. Die Grundstücke und sämtliche Maschinen des Eisenwerkes Braunschweig, vorm. Tarnowitzer Hütte, sind von der Maschinenfabrik Karges-Hannover, A.-G., erworben worden.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Deutsche Celluloid-Fabrik	15	
Union, Fabr. chem. Prod., Stettin	11	
Dividendenschätzungen.		
Porzellanfabrik Kahla	35	35
Porzellanfabrik Schönwald	12	12
A.-G. für Asphaltierung u. Dachbedeckung vorm. Johannes Jeserich in Berlin	10	
Saline u. Soolbad Salzungen	5	5
Vereinigte Thüringische Salinen vorm. Glenckschel Salinen	2	2
Finkenberg, A.-G. für Portland-Zement u. Wasserkalkfabrikation zu Ennigerloh i. W.		8
Elektrochemische Fabrik Rheydt, Max Schorch & Co. A.-G.	8	7
Buderussche Eisenwerke A.-G. Wetzlar	6	6
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	20	20
Badische Anilin- & Sodafabrik	25	24
Gummiwarenfabrik Voigt & Winde A.-G. Berlin	2	4

Aus anderen Vereinen.

Am 2. und 3. Januar tagte in Berlin im Hause des Vereins deutscher Ingenieure die von der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte eingesetzte **Kommission für die Verbesserung des naturwissenschaftlichen und mathematischen Unterrichts.** Es wurden die Angelegenheiten der neunklassigen Schulen weiter gefördert (vgl. den Meraner Bericht, diese Z. **18**, 1585 [1905]), und gleich-

zeitig die Fragen des Unterrichts in Mathematik und Naturwissenschaft an anderen Bildungsanstalten eingehend beraten. Die Kommission gedenkt auf der Naturforscherversammlung zu Stuttgart einen 2. Bericht zu erstatten, zu dessen Vollendung aber noch langdauernde Beratungen in dem Plenum und den Unterkommissionen nötig sein werden.

Stuttgart. Am 6./1. versammelte sich hier der Vorstand der **Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte** unter dem Vorsitz von Geheimr. Prof. Dr. Chun, Leipzig, um zusammen mit der Geschäftsführung und dem Oberbürgermeister über die Fragen der 80. Naturforscherversammlung zu verhandeln. Als Termin für die Versammlung wurde der 16. bis 24. September angesetzt. Da die Vorbereitungen für die verschiedenen Veranstaltungen und die Gewinnung von Rednern für die großen öffentlichen Sitzungen schon sehr weit gediehen sind, kann man der Versammlung in unsern Mauern schon jetzt einen günstigen Verlauf vorhersagen.

Personalnotizen.

Die Académie des sciences de Paris verteilte folgende Preise für Chemie: An Sabatier und Senderens den Jecker-Preis, an Albert Colson den La-Caze-Preis, an Paul Lebeau den Bordin-Preis.

Henry Poincaré erhielt von der Akademie zu Budapest den Jean-Bolyai-Preis.

Geh. Hofrat Dr. Felix Klein wurde vom Senat der technischen Hochschule München zu Doktor honoris causa ernannt.

Der stellvertretende Direktor der Versuchsstation des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie, Anton Stift, wurde zum landwirtschaftlichen Konsulenten im Ackerbauministerium ernannt.

Dr. phil. Zeuner, Dozent für Physik a. d. techn. Hochschule Danzig, erhielt einen Ruf nach Braunschweig.

Dr. phil. Felix Ehrenhaft habilitierte sich für Physik an der Universität Wien.

Der bisherige Direktor der „Apollo" Mineralölraffinerie A.-G. in Budapest, Georg Neumann scheidet aus seiner Stellung aus und ist gegenwärtig bemüht, eine Aktiengesellschaft zum Baue einer neuen Mineralölraffinerie zu gründen.

Seinen 80. Geburtstag feierte am 13. Januar in Berlin der Geheime Regierungsrat und emeritierte ordentliche Prof. der Agikulturchemie an der Universität Königsberg Dr. Heinrich Ritthausen. Ritthausen ist ein geborener Schlesier. Er war zuerst als Chemiker an verschiedenen landwirtschaftlichen Versuchsanstalten tätig und wurde im Jahre 1867 Professor a. d. Akademie zu Poppelsdorf und 1873 ordentlicher Professor der Agrikulturchemie in Königsberg; 1899 trat er in den Ruhestand. Ritthausens Arbeiten behandeln im wesentlichen die Eiweißarten der Getreidekörper, Hülsenfrüchte und Ölsamen.

Prof. Dr. Adolf Blankenhorn von der techn. Hochschule Karlsruhe ist in Konstanz gestorben. Blankenhorn hat sich durch seine Bestrebungen zur Herstellung alkoholfreier Weine und als Reblausforscher Verdienste erworben.

Der Chemiker Dr. Ignaz Welsch, früher an der Chemischen Fabrik Rheinau ist in Dresden gestorben.

Der Direktor der Bitterfelder Fabrik der A.-G. Griesheim Elektron Wilhelm Schroers ist nach kurzer Krankheit im Alter von $56^1/_2$ Jahren an Lungenentzündung in Karlsbad gestorben.

Dr. Robert Haaß, Professor der technischen Chemie an der technischen Hochschule Karlsruhe ist im Alter von 58 Jahren gestorben.

Prof. Dr. Karl Freiherr v. Fritsch, Ordinarius für Mineralogie und Geologie an der Universität Halle und Präsident der Leopoldinisch-Karolinischen Akademie Deutscher Naturforscher, ist gestorben.

Neue Bücher.

Fischer, Gewerbeinsp. Dr. R. Die Beseitigung, Vernichtung u. Verarbeitung der Schlachtabfälle u. Tierleichen unter besond. Berücksicht. des Anwohner- u. Arbeiterschutzes. Für Verwaltungs-, Kommunal- u. Aufsichtsbehörden zusammengestellt u. bearb. (VIII, 159 S. m. 12 Abbildgn.) Lex. 8°. Stuttgart, F. Enke 1905. M 4.—; geb. in Leinw. M 5.—

Graetz, Prof. Dr. L. Die Elektrizität u. ihre Anwendungen. 12. Aufl. (40.—46. Taus.) (XVI, 659 S. m. 595 Abbildgn.) gr. 8°. Stuttgart, J. Engelhorn 1906. M 7.—; geb. in Lwd. M 8.

Große, Prof. Dr. W. Ionen und Elektronen. Eine kurze Darstellg. der Entwickelg. u. Begründg. neuerer Anschaugn. insbesondere der Ionentheorie. (V, 94 S. m. Fig.) 8°. Leipzig, Quandt & Händel, 1905. M 2.25

Gutbier, A., Privatdoz., und **Birckenbach,** L. DD. Praktische Anleitung zur Maßanalyse. (IV, 87 S.) kl. 8°. Erlangen, M. Mencke 1905. Geb. in Leinw. u. durchsch. M 2.—

Katzer, Landesgeologe Dr. Frdr. Die Schwefelkies- u. Kupferkieslagerstätten Bosniens u. der Hercegovina. Mit e. einleit. Überblick der wichtigsten Schwefelkiesvorkommen u. der Bedeutg. der Kiesproduktion Europas. [Aus: „Berg- u hüttenmänn. Jahrb."] (V, 88 S. m. 11 Abbildgn. u. 1 Taf.) 8°. Wien 1905, Freiberg, Craz & Gerlach Bar M 2.—

Levy, Priv.-Doz. Dr. Herm. Die Stahlindustrie der Vereinigten Staaten v. Amerika in ihren heutigen Produktions- u. Absatz erhältnissen. (VIII, 364 S.) gr. 8°. Berlin, J. Springer 1905. M 7.—

Mörsch, Prof. E. Der Eisenbetonbau, seine Theorie u. Anwendung. Hrsg. v. Wayss & Freytag A.-G. 2. verm. u. verb. Aufl. Mit 227 Textabbildgn. u. e. Anh. (VIII, 252 S.) Lex. 8°. Stuttgart, K. Wittwer 1906. Geb. in Leinw. M 6.50

Osterrieth, Prof. Dr. Alb. Die patentamtlichen u. gerichtlichen Entscheidungen in Patent-, Muster- u. Markenschutzsachen, systematisch zusammengestellt u. hrsg. Neue Folge der Entscheidgn. in Patentsachen. 5. Bd. (IX, 862 S.) 1905. Geb. in Leinw. M 10.—

Ostwald, W. Vorlesungen über Naturphilosophie. 3. verm. Aufl. 8°. Verlag Veit & Co., Leipzig. M 14.50

Paul, Theodor, Dir. im Gesundh.-Amte, Prof. und **Günther,** Adolf, techn. Hilfsarb., DD. Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. (72 S.) Lex. 8°. Berlin, J. Springer 1905. M 4.—

Digitized by Google

Pietschmann, M. Frz. Die gebräuchlichsten Reagenzien u. zusammengesetzten Farbstoffe f. medizinische Chemie u. Mikroskopie m. Angabe der Autoren. (VIII, 78 S.) 16°. Wien, W. Braumüller 1906. In Leinw. kart. M 1.20

Reinhardt, F., Rechtsanw., Dr. Geschäftsgeheimnisse und deren Bewahrung. 2. verb. u. verm. Aufl. (V, 16 S.) gr. 8°. Leipzig 1905. Berlin, Dr. W. Rothschild. M 1.—

Sachs, Arth., Privatdoz., Dr. Die Bodenschätze Schlesiens. Erze, Kohlen, nutzbare Gesteine. (VIII, 194 S.) gr. 8°. Leipzig, Veit & Comp. 1906. M 5.60

Saliger, Baugewerksch.-Oberlehr. Dr. Ing. Rud. Der Eisenbeton in Theorie u. Konstruktion. Ein Leitfaden durch die neueren Bauweisen in Stein u. Metall. Für Studierende u. Bauleute bearb. (VIII, 227 S. m. 327 Abbildgn.) gr. 8°. Stuttgart, A. Kröner 1906. M 4.40; geb. in Leinw. M 5.—

Sackur, Otto, Dr. Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen. Auf Grund von gemeinsam mit DD. P. Mauz und A. Siemens ausgeführten Versuchen. (67 S. m. 5 Fig.) Lex. 8°. Berlin, J. Springer 1905. M 4.—

Schorigin, Paul. Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Triboluminescenz. Über chem. Lumineszenz. Diss. (60 S.) 8°. Freiburg i. B., Speyer & Kaerner 1905. M 1.50

Schrader, Ernst. Über Kondensationen mit aromatischen Aldehyden. Diss. (42 S.) 8°. Freiburg i. B., Speyer & Kaerner 1905. M 1.—

Stein, Gust. Über Cholesterin. Diss. (65 S. m. 1 Taf.) gr. 8°. Freiburg i. B., Speyer & Kaerner 1905. M 2.50

Ucke, Alexis. Über Derivate des Parajodbenzaldehyds. Diss. (29 S.) 8°. Freiburg i. B., Sveyer & Kaerner 1905. M —.80

Wendriner, Badearzt Dr. B. Der Diabetes mellitus. Zuckerharnruhr im Lichte der modernen Forschung. Mit chem. Beiträgen u. Diätvorschriften d. Nahrungsmittelchem. Dr. Frdr. Keppel. (68 S.) gr. 8°. Bonn (Stockenstr. 8), S. Foppen 1905. M 1.20

Wieler, A., Prof., Dr. Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen. Nebst einem Anhang: Oster, Exkursionen in den Stadtwald v. Eschweiler zur Besichtigung der Hüttenrauchbeschädigungen am 5./9. 1887. (VII, 427 S. m. 19 Abb. u. 1 Taf.) Lex. 8°. Berlin, Gebr. Borntraeger 1905. M 12.—

Witte, Ehrhard. Beiträge zur Kenntnis der Azochinoline. Diss. (36 S. m. 2 Taf.) 8°. Freiburg i. B., Speyer & Kaerner 1905. M 1.20

Bücherbesprechungen.

Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft. Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oscar Kausch. Mit 109 Abbildungen. 2. Auflage. Verlag von Carl Steinert, Weimar 1905. M 3.75

Das 224 Seiten starke Buch besteht zu ca. 90% aus Patentbeschreibungen, die in ihrer Fülle, bei der kritiklosen Aneinanderreihung leicht etwas ermüdend auf den Leser wirken, besonders, da die Prinzipien, die zur Abkühlung des Gase in Anwendung kommen (Gegenstromprinzip, Abweichung von den Eigenschaften eines idealen Gases und Expansion unter Arbeitsleistung) naturgemäß sich immer wiederholen.

Bewunderungswürdig ist es, zu sehen, was für unsinnige Verfahren patentiert werden. Ich denke hier besonders an das auf S. 136 beschriebene englische Patent von Thrupp, nach welchem ein Ausgleich in der Belastung der Maschinen elektrischer Zentralen dadurch bewirkt werden soll, daß man während der ruhigen Zeit die überschüssige Kraft zur Herstellung flüssiger Luft verwendet, die dann zu Zeiten hohen Kraftbedarfs wieder vergast und in besonderen, den Dampfmaschinen ähnlichen Motoren, in Bewegungsenergie zurückgewandelt wird.

Besonderes Interesse bietet das 3. Kapitel, die Verwendung der flüssigen Luft, in dem namentlich die Herstellung mehr oder weniger reinen Sauerstoffs ausführlich behandelt ist. *H.*

Lehrbuch der physikalischen Chemie. Für technische Chemiker und zum Gebrauch an techn. Hochschulen und Bergakademien von Hans v. Jüptner o. Ö. Professor an der k. k. Techn. Hochschule in Wien. II. Teil. Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit. Erste Hälfte: Homogene Systeme m. 6 Abb. Zweite Hälfte: Heterogene Systeme mit 68 Abb. Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1904 und 1905. M 3.50 u. M 4.50

Nachdem der Verf. im I. Teil seines Lehrbuchs (vgl. diese Z. 1904, S. 1006) das Thema Materie und Energie allgemein behandelt hat, geht er mit dem vorliegenden II. Teil auf die Besprechung praktischer Gleichgewichtsfälle ein, betrachtet das Gleichgewicht homogener gasförmiger und flüssiger Systeme in Abhängigkeit von Konzentration, Druck und Temperatur, die Hydrolyse, Wechselzersetzungen, die Wirkung der Elektrizität, ferner den Einfluß von Nebenreaktionen auf das Gleichgewicht und schließlich die Reaktionsgeschwindigkeit mit den ihre Änderung bedingenden Faktoren, um in der zweiten Hälfte das Gleichgewicht heterogener Systeme zu untersuchen. Bei der Besprechung der Systeme mit drei und mehr Komponenten greift Verf. nach dem Beispiel, das ihm in den Untersuchungen van 't Hoffs über die ozeanischen Ablagerungen an die Hand gegeben ist.

Dieser II. Teil des Lehrbuchs verarbeitet eine Fülle interessanter Tatsachen und ist wohl dazu geeignet, den hohen Wert physikalisch-chemischen Denkens in technologischen Fragen auch denen zu dokumentieren, die ihn noch nicht begriffen haben, aber auch den mit dieser Methode des Denkens einigermaßen Vertrauten wird das Buch Anregung verschaffen können, wiewohl das l. c. über den I. Teil abgegebene Urteil im wesentlichen auch für diesen II. Teil bestehen bleiben muß. Besonders in den rein theoretischen Abschnitten wird Verf. manchem Widerspruch begegnen müssen, wenn auch andererseits die Anerkennung dafür nicht ausbleiben kann, daß der Vertreter technologischer Wissenschaft zum Vorkämpfer der physikalischen Chemie auf einem hochwichtigen Gebiet geworden ist. *Leimbach.*

Researches on the Affinities of the Elements von Geoffrey Martin. XII und 287 S. gr. 8°. London 1905, J. & A. Churchill, Great Marlborough Street. M 16.—

Im Verlaufe seiner interessanten und anregend

geschriebenen Ausführungen kommt der Verf. unter anderem zu den folgenden Ergebnissen:

1. Atome (bzw. Radikale) sind dann einander chemisch ähnlich, wenn die von ihnen auf andere Atome ausgeübten Kräfte (its affinities) einander proportional sind.

2. Verbindungen von geringer Beständigkeit sind flüchtig und schmelzbar, beständige Körper hingegen sind schwer schmelzbar.

3. Das Molekulargewicht einer Verbindung übt nur einen sehr geringen Einfluß auf die Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit einer Substanz aus.

4. Da die Eigenschaften eines Elements lediglich von den Kräften abhängen, die es auf andere Elemente ausübt, so liefert die graphische Darstellung dieser Kräfte zugleich ein Bild von den chemischen Eigenschaften des Elements.

Es wird gezeigt, wie die hier erwähnte graphische Darstellung auszuführen ist. Die resultierenden Flächen (affinity surfaces) werden einer eingehenden Diskussion unterzogen, wobei eine dem Buche beigefügte große Tafel mit Abbildungen der Affinitätsflächen von 37 Elementen gute Dienste tut.

Man wird den Ausführungen des Verf. nicht überall beistimmen und bisweilen sogar zu direktem Widerspruch aufgefordert werden. Das Buch enthält aber so viel Lesenswertes und Wertvolles, daß sein Studium den sich für die Ausbildung chemischer Theorien interessierenden Fachgenossen ruhig empfohlen werden kann. *Scheiber.*

Einführung in die qualitative chemische Analyse. Vornehmlich zum Gebrauche für landwirtschaftliche Unterrichtsanstalten von M. von Schmidt, Dozent an der K. K. Hochschule für Bodenkultur in Wien. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1905. M 3.—

Die vorliegende Neuauflage bringt eine Bereicherung der ersten Auflage vom Jahre 1895 um die Analyse einfacher Körper. Das Buch ist s. Z. aus der Notwendigkeit herausgewachsen, Schüler in die analytische Praxis einzuführen, denen die elementarsten chemischen Vorkenntnisse fehlen. Nach einer kurzen Einleitung, wesentlich zur Erklärung der dann sofort ausgiebig benutzten Formelsprache, nach Deutung einiger wenigen analytischen Begriffe und Darstellung der wichtigsten analytischen Operationen, all dies auf den ersten 14 Seiten, werden Element für Element, die Reaktionen der Metalle und Metalloide durch Text und Gleichung ausführlich erklärt, daran schließt sich ein kurzes Kapitel über Analyse einfacher Körper, Metalle und Säuren, ein weiteres auf 9 Seiten über Analyse zusammengesetzter Körper, in dem insbesondere auch das Aufschließen von in Wasser und Säuren unlöslichen Substanzen besprochen wird, als Anhang finden sich Tabellen zum systematischen Gang der Analyse, die sich von andern sonst ähnlichen Tabellen durch einen ausführlichen Text unterscheiden. Verf. betont in seiner Vorrede zur ersten Auflage, „daß die Beihilfe des Lehrers — im Anfang wenigstens — trotz alledem nicht entbehrt werden kann und soll". Mir scheint es, als ob auf eine andere als gedächtnismäßige Mitarbeit des Schülers neben seiner körperlichen Leistung so gut wie nicht gerechnet wird, und fast fürchte ich, der Lehrer wird damit auch auf ein niedrigeres Niveau gestellt werden, als er es wohl selbst möchte.

Erkennt man den allgemeinen Standpunkt des Verf. einmal als berechtigt an, so wird man im einzelnen manches Schätzenswerte an dem Buche finden; ich erwähne nur die immer wiederkehrenden Hinweise auf den Vergleich der gerade vorliegenden Reaktion mit den Reaktionen nahestehender Elemente. Merkwürdig ist, daß dem Wasserstoff ein Platz an der Spitze der Metalloide angewiesen ist. *Leimbach.*

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agrikulturchemie. Dritte Folge, VII. 1904. Der ganzen Reihe siebenundvierzigster Jahrgang. Unter Mitwirkung von Dr. G. Bleuel-Edenbergen, Dr. G. Dunzinger München, Dr. E. Haselhoff-Marburg, Dr. A. Hebebrand-Marburg, Dr. F. Honcamp-Möckern, Prof. Dr. A. Köhler-Möckern, H. Kraut-Marburg, Dr. Felix Mach-Marburg, Prof. Dr. J. Mayrhofer-Mainz, Prof. Dr. H. Röttger-Würzburg, A. Stift-Wien, Prof. Dr. Will-München. Herausgegeben von Dr. Th. Dietrich, Geh. Regierungsrat, Prof., Hannover. Verlag von Paul Parey, Berlin SW. 1905. M 28—

Der vorliegende Jahrgang behandelt die Erscheinungen des Jahres 1904. Er ist eingeleitet durch einen Nachruf für Prof. Dr. A. Hilger München, der 31 Jahre lang an dem Jahresbericht mitgearbeitet und ihn seit dem Jahre 1878 herausgegeben hat. Von der reichen Fülle des Inhalts gibt das folgende Verzeichnis einen Begriff:

I. Landwirtschaftliche Pflanzenproduktion. A. Quellen der Pflanzenernährung. Atmosphäre, Wasser, Boden, Düngung. B. Pflanzenwachstum. Physiologie, Bestandteile der Pflanzen, Prüfung der Saatwaren, Pflanzenkultur.

II. Landwirtschaftliche Tierproduktion. A. Futtermittelanalysen, Konservierung und Zubereitung. B. Bestandteile des Tierkörpers. Bestandteile des Blutes, verschiedener Organe usw., Eiweiß und ähnliche Körper, Sekrete, Exkrete usw. C. Chemisch-physiologische Experimentaluntersuchungen. D. Stoffwechsel, Ernährung. E. Betrieb der landwirtschaftlichen Tierproduktion. Aufzucht, Fleisch- und Fettproduktion, Milchproduktion. F. Molkereiprodukte. Milch, Butter, Käse.

III. Landw. Nebengewerbe, Gärungserscheinungen. A. Stärke. B. Rohrzucker. Rübenkultur, Saftgewinnung, Konzentrierung des Saftes, Verarbeitung der Füllmasse, Allgemeines. C. Gärungserscheinungen. D. Wein. Most und Wein, Obstwein, Hefe und Gärung in technischer Hinsicht, Weinkrankheiten, Gesetzliche Maßnahmen und darauf bezügliche Anträge, Allgemeines. E. Spiritusindustrie. Rohmaterialien, Mälzerei, Dämpfen und Maischen, Hefe und Gärung in technischer Hinsicht, Destillation und Rektifikation,

IV. Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden. A. Wasser. B. Boden. C. Düngemittel. D. Pflanzenbestandteile. F. Futtermittel und Tierphysiologie. G. Milch, Butter, Käse. H. Stärke. I. Zucker. K. Wein. L. Spiritusindustrie.

Digitized by Google

Diejenigen Arbeiten, welche sich zum Referat nicht eigneten, also rein landwirtschaftlicher oder rein wissenschaftlich-chemischer Natur sind, wurden den Literaturzusammenfassungen am Schluß jeden Kapitels wenigstens dem Titel nach angefügt. *R.*

Die neuere Entwicklung der Kristallographie von H. Baumhauer. „Die Wissenschaft", Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft VII; VI und 184 S. 8°. Mit 46 Abbildgn. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905. M 4.60

Die vorliegende Schrift wendet sich an solche Leser, die bereits mit den Grundzügen der Kristallographie bekannt sind und das Bedürfnis haben, ihre Kenntnisse auch auf die neueren Forschungsergebnisse dieser Disziplin auszudehnen.

Nach einer Erörterung des Begriffs „Kristall", welche infolge der Entdeckung der „flüssigen Kristalle" durch Lehmann nötig geworden ist, gibt der Verfasser kurz die Grundgesetze der Kristallographie und geht dann in den folgenden Abschnitten auf die Symmetrieverhältnisse der einzelnen Kristallsysteme ein. Nach einer kurzen Beschreibung der jetzt zur Ermittlung dieser Symmetrieverhältnisse gebräuchlichen Methoden (Ätzmethode, Aufsuchen geometrischer und optischer Anomalien) diskutiert der Verf. den Begriff der Zwillingskristalle und die einschlägigen neueren Arbeiten, um dann kurz das zu besprechen, was über die Flächenentwicklung und das Wachstum der Kristalle bekannt ist. Im letzten Kapitel endlich werden die neueren auf die Erscheinung der Isomorphie bezüglichen Arbeiten referiert. Eine kurze Skizze des von Tschermak eingeschlagenen Verfahrens zur Ermittlung des gesetzmäßigen Zusammenhangs zwischen chemischer Zusammensetzung und den kristallographischen Eigenschaften eines Stoffes beschließt das kleine, aber inhaltsreiche Werk, welches zum eingehenden Studium nur bestens empfohlen werden kann. *Scheiber.*

Verlustbestimmung und Betriebskontrolle der Zuckerfabrikation. Von Dr. P. Herrmann, Chemiker und Betriebsassistent der Zuckerfabrik Dormagen. Nebst einem Vorwort von Dr. H. Claassen. VI, 434 S. Mit 72 Abbildungen. Schallehn & Wollbrück, Magdeburg und Wien 1905. M 15.—

Die Anregung, welche der in den Fachkreisen wohlbekannte Verf. im vorliegenden Werke gibt, ist mit Freuden zu begrüßen. Die Frage nach der Feststellung der Betriebsverluste ist von jeher Gegenstand des Streites der Meinungen gewesen. Die erforderlichen praktischen Unterlagen für die wissenschaftliche Erkenntnis und Beurteilung dieser für die Wissenschaft und Praxis gleich bedeutungsvollen Frage könnten unschwer geschaffen werden, wenn die Fabriken, in denen eine sorgfältige Verlustkontrolle gehandhabt wird, ihre Angaben der Allgemeinheit nutzbar machen würden.

In dem Werke wird zunächst die geschichtliche Entwicklung der Verlustfrage behandelt, dann der gegenwärtig herrschende Standpunkt festgestellt, wie er sich aus den Arbeiten anerkannter Autoritäten ergibt. Der spezielle Teil umfaßt die praktische Ausführung der Verlustbestimmung unter genauer Anpassung an den Gang des Betriebes. Den Schluß bildet die Zusammenstellung und Berechnung der Verluste aus den gewonnenen Zahlen und die Aufstellung eines Planes für einheitliche Ausführung von Verlustbestimmungen zu vergleichenden Zwecken.

Das Werk bildet einen unentbehrlichen Ratgeber für den in der Praxis stehenden Zuckertechniker und [illegible] von der Verlagsbuchhandlung gediegen und [illegible]lig ausgestattet worden. *pr.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 8./1. 1906.

8n. C. 11 057. Verfahren zum Drucken mit **Schwefelfarbstoffen.** Zus. z. Anm. C. 10 755. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer. Uerdingen a. Rh. 16./8. 1902.

12i. S. 19 005. Verfahren zur Darstellung von **Schwefelsäure** nach dem Bleikammerprozeß. Società Anonima Ing. L. Vogel per La Fabbricazione dei Concimi Chimici, Mailand. 14./1. 1904.

12p. C. 12 891. Verfahren zur Darstellung von **Guanyldiäthylbarbitursäure.** (Heyden). 15./7. 1904.

12p. F. 19 683. Verfahren zur Darstellung von **C C-Dialkylbarbitursäuren.** (M). 9./1. 1905.

12p. S. 20 561. Verfahren zur Darstellung von **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dialkylamino-5-pyrazolonen,** Société Chimique des Usines du Rhone anct. Gilliard, P. Monnett & Cartier, St. Fons b. Lyon. 18./1. 1905.

21c. H. 34 736. **Widerstandsmaterial,** bestehend aus zerkleinertem Kohlenstoff. Robert Hopfelt, Berlin, Jerusalemerstr. 66. 18./2. 1905.

22h. W. 23 829. Verfahren zur Herstellung von **Pech** aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Martin Wendriner, Zabrze O.-S. 1./5. 1905.

22i. S. 20 638. Warm anzuwendendes **Klebemittel** zum Aufkleben von Lederschutzreifen auf **Gummireifen.** Gesellschaft Le Pneu-Cuir Samson Allemand, Paris. 30./1. 1905.

30i. L. 17 887. Verfahren zur **Desinfektion** mittels flüchtiger Desinfektionsmittel im Kreislaufbetriebe. Dr. Frz. Schmidt, Hamburg, und F. H. E. Lehmann, Eilenburg, P. S. 4./3. 1903.

48a. L. 21 617. Verfahren zur Herstellung **galvanischer Zink-** oder zinkhaltiger **Niederschläge** auf Drähten, Bändern, Blechen, Röhren und anderen Metallgegenständen unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. 9./10. 1905.

Reichsanzeiger vom 11./1. 1906.

12d. B. 39 267. **Filter** für **Maschinenöle** u. dgl. mit aufrecht stehendem Filterkörper. Heinrich Berk, Chemnitz i. S., Wiesenstr. 24. 20./2. 1905.

12d. H. 31 577. **Schleuder** zum Scheiden von **Flüssigkeiten** von darin schwebenden festen Bestandteilen. Fa. C. G. Haubold jr., Chemnitz. 24./10. 1903.

12d. St. 9452. **Sandfilter** mit auf der Zufluß- und Abflußseite durch übereinander angeordnete, schräg gestellte Platten oder konische Ringe im natürlichen Böschungswinkel gestützten

Klasse:

Sandschichten. Geo Stade, Berlin, Nikolai-Kirchpl. 4/5. 23./3. 1905.

12*m*. C. 12 617. Verfahren zum Aufschließen von **Chromeisenstein** zwecks Herstellung von Chromaten. Zus. z. Pat. 163 814. Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer A.-G., Hamburg. 29./3. 1904.

12*o*. C. 13 420. Verfahren zur Darstellung von **Bromfetten** und **Jodfetten** durch Bromieren bzw. Jodieren von Fetten. (Heyden). 25./2. 1905.

12*o*. K. 27 217. Verfahren zur Darstellung von **Pseudojonon** und dessen Homologen durch Kondensation von Citral mit Aceton und dessen Homologen bei Ausschluß von Wasser. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 18./4. 1904.

12*o*. S. 21 166. Verfahren zur Darstellung **organischer Säureanhydride.** Dr. Rudolf Sommer, Wien. 24./5. 1905.

16. W. 23 835. Beweglicher **Siebboden** in Dämpf- und Trockenapparaten. F. Weißmann & Cie., Lüttich. 2./5. 1905.

21*g*. L. 21 159. **Radiumpräparat.** Hugo Lieber, Neu-York. 20./9. 1904.

22*d*. A. 12 038. Verfahren zur Darstellung eines gelben **Schwefelfarbstoffes.** Zus. z. Anm. A. 11 587. (A.) 11./5. 1905.

22*d*. F. 19 958. Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violettrötlicher **Schwefelfarbstoffe.** (M.) 14./3. 1905.

23*f*. K. 27 905. Verfahren zur Kühlung flüssiger **Seifenmasse** mittels Kühlwasser od. dgl. Crefelder Seifenfabrik Stockhausen & Traiser, Crefeld. 23./8. 1904.

30*g*. B. 37 338. Vorrichtung zur Herstellung von **Parfümerien,** Limonaden u. dgl. Dr. Batt & Co. G. m. b. H., Straßburg i. Els. 2./9. 1904.

30*h*. E. 10 144. Verfahren zur Herstellung seifenartiger Verbindungen des **Phenyldimethylpyrazolons.** Dr. Friedrich Eschbaum, Berlin, Molkenmarkt 1. 28./6. 1904.

30*i*. W. 20 888. Verfahren zur Verhinderung von **Staubentwicklung.** Deutsche Ölbesprengungswerke, G. m. b. H., Berlin. 11./7. 1903.

31*a*. R. 20 495. **Schmelzofen** mit Luftzuführung sowohl unter den Rost als auch in die Verbrennungsgase. Louis Rousseau, Argenteuil, Frankr. 3./5. 1904.

42*l*. St. 9079. Vorrichtung zur fortlaufenden Aufzeichnung der Ergebnisse von **Gasabsorptions-** und **Flüssigkeitsfällungsanalysen.** Bonifaz Stollberg. Sollstedt, Kreis Grafsch. Hohenstein. 2./9. 1904.

53*e*. D. 16 153. Schmelzapparat zur Abscheidung der Käsestoffe und des Milchzuckers aus **Butter.** Adonis Dubuisson, Brüssel. 11./8. 1905.

78*c*. M. 25 506. Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des **Nitroglycerins** bei der Nitroglycerinherstellung. Robert Möller, Hamburg, Hammerlandstr. 18. 20./5. 1904.

80*a*. Z. 4393. Vorrichtung zum gleichzeitigen Zerkleinern von mehreren nebeneinander die Presse verlassenden Brikettriegelsträngen zwecks Herstellung von **Industriewürfelbriketts.** Zechau-Kriebitzscher Kohlenwerke Glückauf A.-G., Zechau b. Rositz. 22./11. 1904.

81*e*. F. 20 068. Vorrichtung zur Sicherung von **feuergefährlichen Flüssigkeiten** gegen Entzündung und Explosionsgefahr unter Benutzung flammenerstickender Gase. Fabrik explosionssicherer Gefäße, G. m. b. H., Salzkotten. 13./4. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Aggam für Filterstoffe, Kesselsteinmittel, Wasserreinigungsmittel usw. A.-G. für Großfiltration & Apparatebau, Mannheim.

Aham für Seifen, Parfümerien usw. Waldheimer Parfümerie- und Toiletteseifen-Fabrik A. H. A. Bergmann, Waldheim i. S.

Anker-Matt, Anker-Doro für photographische Papiere. Brandt & Wilde Nachf., Berlin.

Cowisit, Insulato für Farben, Lack, Firnisse, Harze, Öle usw. Conrad Wm. Schmidt, G. m. b. H., Düsseldorf.

Deutsche Diamanthölzer für Zündhölzer usw. Hannoversche Zündholz-Kompagnie A.-G., Hannover.

Dioxon für div. chemisch-technische Präparate. Kirchhoff & Neirath, Berlin.

Dr. Cremers Dentoplombe für Zahnschmerzstiller. Dr. Johann Cremer, Ratingen b. Düsseldorf.

Dr. Lehmanns Gesundheits-Schneiderkreide für Schneiderkreide. Dr. Max Lehmann & Co., Berlin.

Dr. Linds Anästhetikum für Betäubungsmittel. Wilhelm Niesemann, Berlin.

Ezra für photographische Papiere, Chemikalien usw. Schultz & Rahter, Hamburg.

Fex für Seifen, Kerzen, Putzwasser usw. Sunlight Seifenfabrik, G. m. b. H., Rheinau-Mannheim.

Patentliste des Auslandes.

Darstellung von **Ätzalkalien** oder kohlensauren Alkalien. J. A. Reich, Krasna (Böhmen). Österr. A. 4046/1905. (Einspr. 1./3.)

Herstellung von **Ätzalkalien** und analogen Hydraten. De Stuckle. Engl. 28 433/1904. (Veröffentl. 11./1.)

Reinigen **alkoholhaltiger** Flüssigkeiten. Ernst Faller, Neustadt a. H. Österr. A. 3233/1904. (Einspr. 1./3.)

Verfahren, **Aluminiumpostkarten** beschreibbar zu machen. Gschwind. Engl. 19 994/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Herstellung von **p-Amidophenolsulfosäure.** (A). Frankr. 350 415. (Ert. 14.—20./12. 1905.)

Asbestfaden und Verfahren zur Herstellung desselben. A. J. und H. A. Foulds, Lansdown, Pa. Amer. 807 814. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Blut- und **nerventonisches** Mittel. Brown. Engl. 9456/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Durchführung der Verkokung des wasserlöslichen Bindemittels in **Briketts,** um sie wetterbeständig zu machen. B. Wagner, Stettin. Österr. A. 41/1905. (Einspr. 1./3.)

Konservierung von **Butter.** Dubuisson. Engl. 28 274/1904. (Veröffentl. 11./1.)

Destillationsapparat. J. Perdat, Cleveland, Ohio. Amer. 807 577. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Stromanschlußstücke für **elektrische Öfen** zum Raffinieren von Stahl. Gustave Gin, Paris. Österr. A. 3560/1904. (Einspr. 1./3.)

Elektrodenkonstruktion. Dr. Felix Oettel, Radebeul bei Dresden. Österr. A. 4106/1905. (Einspr. 1./3.)

Herstellung **elektrolytischer** Niederschläge. P. Steenlet. Amer. 807 973. Übertr. Marcel Perrew Lloyd, Brüssel. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Konzentrieren von **Erzen.** A. Schwarz. Amer. 807 501—807 506. Übertr. Schwarz Ore Treating Co., Phoenix Ariz. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Digitized by Google

Erzscheidungs- und **Konzentrationsapparat.** W. P. Clifford. Amer. 807 659. Übertr. W. W. Rankin, Ottumwa, Iowa, und A. B. Clinton & C. Cook, Russel, Iowa. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Herstellung von **Feueranzündern.** Heintz. Engl. 12 365/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Chemischer **Feuerauslöscher.** H. Mikary. Amer. 807 631. Übertr. W. Graff & Co. G. m. b. H., Berlin. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Filtrierapparat. Renshaw. Engl. 29 512, 1905. (Veröffentl. 11./1.)

Apparat zur Herstellung von **Gas.** Bell. Engl. 6794/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Verfahren und Apparat zum Reinigen von **Gasen.** Elsenhans. Engl. 25 665/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Zentrifugalapparat zum Behandeln von **Gasen.** E. Theisen, Baden. Amer. 807 695. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Gasglühlicht. Liebermann. Engl. 4677/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Glühkörper für elektrisches Licht. Siemens & Halske A.-G. Engl. 23 097/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Glühlampen mit Glühkörpern aus Wolfram, Molybdän oder ähnlichem Metall. Dies. Engl. 23 098/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Herstellung Licht ausstrahlender Körper für elektrische **Glühlampen.** Kuzel. Engl. 28 154, 1904. (Veröffentl. 11./1.)

Herstellung von **Glühstrümpfen.** E. Sépulchre, Awans (Belgien), J. Möller, Westminster (Engl.) und de Valeriola, Brüssel. Österr. A. 4619/1904. (Einspr. 1./3.)

Verfahren, **Häute** zu behandeln. Oakes. Engl. 24 487/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Apparat zum Behandeln von **Häuten.** F. P. Hinkson. Amer. 807 930. Übertr. J. M. und J. J. Flannery, Pittsburg, Pa. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Verfahren zum Vermahlen von **Horn.** Dr. H. Hermann, Wien. Österr. A. 5607/1904. (Einspr. 1./3.)

Bromieren von **Indigo.** A. Schmidt. Amer. 807 782. Übertr. (M). (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Indigofarbstoff. J. W. Fries, Winston Salem, N. C. Amer. 807 452. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Verbessern des Röstens und Löslichmachens von **Kakaobohnen.** Wendt. Engl. 14 444/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Hydratisieren von **Kalk.** C. Ellis, Boston, Mass. Amer. 807 609. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Koks- und **Gasanlage.** V. Apple, Dayton, Ohio. Amer. 807 532. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Konzentrieren von Lösungen durch Gefrierenlassen. Eudo Monti, Turin. Österr. A. 4751/1903. (Einspr. 1./3.)

Laboratoriumszentrifuge mit Schneckengetriebe. Fa. Franz Hugershoff, Leipzig. Österr. A. 5429/1904. (Einspr. 1./3.)

Herstellung von **Leder.** P. Magnus und T. J. Davis. Frankr. 358 346. (Ert. 14. bis 20./12. 1905.)

Metallurgische Öfen. Babé & Louvrier. Engl. 26 076/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Extraktion von **Milchzucker** und Kasein aus Milch. J. R. Hadmaker. Frankr. 358 375. (Ert. 14.—20./12. 1905.)

Zerstörung von **Müll.** G. Pool und Henry W. Mason. Amer. 807 889. Übertr. Horsfall Destructor Co. Ltd., Leeds. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Gewinnung von löslichem **Norgin** in trockenem und neutralem Zustand. Soc. Française la Norgine. Frankr. 358 398. (Ert. 14. bis 20./12. 1905.)

Extrahieren von **Öl,** Fett und dgl. aus ölhaltigem Material. F. J. Maywald. Amer. 807 567. Übertr. Edward H. Fallows, Neu-York. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Feine Verteilung von **öligem Material** und Aufbringung desselben auf Wege und dgl. Brandt. Engl. 28 213/1904. (Veröffentl. 11./1.)

Erzeugen von **Ozon.** W. E. Rice. Amer. 807 964. Übertr. National Ozones Cy., Chicago, Ill. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Behandeln von **Petroleumölen.** J. P. Wintz, Sourlake, Tex. Amer. 807 983. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Färben **photographischer Kopien.** R. Isenmann, Newark, N. J. Amer. 807 932. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Herstellung von rauchlosem **Pulver.** W. Genthieu und R. S. Waddell, Preoria, Ill. Amer. 808 036. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Quecksilber- und **Amalgamtrenner.** H. J. Horstmann, Fort Wayne, Ind. Amer. 807 620. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Apparat zur Herstellung von **Ruß.** G. Wegelin, Kalscheuren. Amer. 807 646. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Konzentrieren von verdünnter **Salpetersäure.** Chem. Fabrik Griesheim-Elektron. Frankr. 358 373. (Ert. 14.—20./12. 1905.)

Herstellung von **Salpetersäure.** H. Pauling, Brandau, Österreich. Amer. 807 491. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Herstellung von **Salzsäure.** I. L. Roberts, Amer. 807 640. Übertr. Roberts Chemical Co., Neu-Jersey. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Apparat zum mechanischen Trennen von **Sauerstoff** und Stickstoff der Luft. E. F. M. Farcot. Frankr. 358 397. (Ert. 14.—20./12. 1905.)

Ausstoßvorrichtung an **Schachtöfen** in Verbindung mit einem Garherd. W. St. Le Roy, Syracuse N. J., und B. Timmermann, Chicago. Österr. A. 141/1904. (Einspr. 1./3.)

Schachtöfen mit Zug nach abwärts in Verbindung mit mehreren Garherden. Dies. Österr. A. 142/1904. (Einspr. 1./3.)

Anwendung von Hochofengas zur Herstellung von **Stahl.** P. L. Hulin. Frankr. 350 399. (Ert. 14.—20./12. 1905.)

Verfahren, **Steinkohlenteer,** natürliches Bitumen, Öl oder dgl. auf Wege zur Verbesserung und zur **Vermeidung von Staub** aufzubringen. Hutchinson. Engl. 21 043/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Neue **Sulfosäuren** und Farbstoffe daraus. (C). Engl. 8908/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Reinigung und Gewinnung von **Teer** aus Hochofen-, Generator- und anderen Gasen. Neilson. Engl. 28 508/1904. (Veröffentl. 11./1.)

Apparat zur Extraktion von **Terpentin** aus Holz. J. G. Gardner. Amer. 808 035. Übertr. Pure White Turpentine Co., Jacksonville, Fla. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Verfahren und Apparat zur Herstellung von Halbstoff aus **Torf.** Kirner. Engl. 6206/1905. (Veröffentl. 11./1.)

Verfahren zum Behandeln von rohem **Torf.** Carl Schlickeysen, Steglitz-Berlin. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Vakuumverdampfapparat. Ch. Ordway, Neu-York. Amer. 807 767. (Veröffentl. 19./12. 1905.)

Digitized by Google

Vakuumverdampfapparat mit Heizung und Verdampfung in getrennten Räumen. R. Sauerbrey, Staßfurt. Österr. A. 2771/1905. (Einspr. 1./3.)

Vulkanisierapparat. Frost. Engl. 27 603, 1904. (Veröffentl. 11./1.)

Reinigung von **Zuckerlösungen.** Kollrepp & Wohl. Engl. 27 289/1904. (Veröffentl. 11./1.)

Verein deutscher Chemiker.

Rhein.-Westfäl. Bezirksverein.

Monatsversammlung am 7./12. 1905 in Dortmund.

Herr Dr. K. Fischer vom städtischen Untersuchungsamt sprach über:

„*Gewinnung und Verfälschung der wichtigsten Nahrungsmittel*".

In äußerst lebendiger Weise — man atmete Markthallenluft und sah den greifenden Arm der Polizeibeamten — schilderte der Vortragende die so häufig vorkommende Verfälschung von Milch, Butter, Wurst, Fruchtsäften. Gerade die volkreichen Industriebezirke bieten bei raschem Konsum und erschwerter Kontrolle dem Fälscher ein ergiebiges Feld. Es sind gerade die ärmeren Volksschichten, die in Mitleidenschaft gezogen werden, gerade sie müssen durch möglichst eingehende Nahrungsmittelkontrolle und strenge Bestrafung der Fälscher geschützt werden.

Der Vortragende zeigt im einzelnen den Weg, der die Chemie zur Entdeckung von Entrahmung und Verdünnung der Milch, Wasser- und Margarinezusatz zur Butter, Mehlzusatz zur Wurst, Färben von Fruchtsäften usw. führt. — Herr Dr. Wirth dankt für die sehr interessanten Ausführungen. An den Vortrag schloß sich ein gemeinsames Abendessen.

Hauptversammlung am 19./12. 1905 in Essen.

Der Jahres- und Kassenbericht wurden genehmigt. Dem Vorstande wurde Entlastung erteilt. Von den ausscheidenden Vorstandsmitgliedern wurde Dr. Racine wiedergewählt; für Dr. Strauss, der eine Wiederwahl leider ablehnen mußte, wurde Herr Bayerlein Kassenwart. Der Vertreter zum Vorstandsrat, Dr. R. Goldschmidt, und sein Stellvertreter, Dr. Wirth, wurden wiedergewählt. Die neuen Satzungen des Bezirksvereins wurden von der Versammlung angenommen.

Der Vorstand für das Geschäftsjahr 1906 besteht aus folgenden Herren: Vorsitzender: Dr. Wirth, Langendreer; Stellvertreter: Dr. Racine, Gelsenkirchen, und Dr. Hofmann, Düsseldorf; Schriftführer: Dr. Jaeger, Neuß a. Rh.; Kassenwart: H. Bayerlein, Essen.

Jaeger.

Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien.

Sitzung am 13./10. 1905 im Pschorrbräu.

Der Vorsitzende, Herr Dr. R. Woy, begrüßte die zahlreich Erschienenen. Darauf hielt Herr Ingenieur M. Ulle einen Vortrag über: „*Die rauchverzehrende und kohlensparende Feuerbrücke System Ulle, D. R. P., D. R. G. M., und deren Wirkung in sanitärer sowie ökonomischer Beziehung*". Herr Ulle demonstrierte seine Feuerbrücke an Hand großer Zeichnungen und Apparate. Darauf hielt Herr Dr. Woy einen Vortrag: „*Einige interessante Fälle der Überführung von Verbrechern durch daktyloskopische und mikroskopische Untersuchungen*". Beide Themata wurden lebhaft diskutiert.

Die 8. ordentliche Sitzung am 10./11. 1905 eröffnete der Vorsitzende, Herr Dr. Woy, mit einem Nachruf auf

Herrn Professor Dr. Fischer, Breslau,

der seit Bestehen des Vereins Mitglied desselben war. In dem wissenschaftlichen Teil des Abends sprach Herr Dr. Woy über: „*Verwendung von schwefliger Säure zum Bleichen von Nahrungsmitteln usw.*"; es kam ferner eine Reihe anderer Themata nach Anregung aus der Versammlung zur Besprechung, so die Abwässerangelegenheit, die Schwefelsäuregewinnung aus Bleierzen usw.

9. ordentliche Versammlung.

Die Sitzung am 12./12. 1905 im Augustinerbräu versammelte die Mitglieder und ihre Damen sehr zahlreich. Der Vortrag des Herrn Dr. Woy über: „*Seifen und Seifenpulver mit Demonstrationen*" erregte allgemeines Interesse, zumal den Hausfrauen die mehr oder minder große Minderwertigkeit verschiedener sogenannter Waschmittel und Seifenpulver vor Augen geführt wurde. Auch ging die Diskussion über auf die „*Oxygon- und Achininseife*", die zur zeit in Breslau mit großer Reklame eingeführt werden, und gegen welche sich die vereinigten Seifenfabriken Breslaus gewendet haben. Die anwesenden Damen stellten dann noch verschiedene Fragen der Küchenchemie zur Diskussion; der Abend war für alle Teilnehmer ein sehr anregender und befriedigender. Die Anwesenheit des Herrn Professor Dr. Hulwa benutzte der Vorsitzende, um Herrn Professor Hulwa nochmals die Glückwünsche des Vereins zu seinem 75jährigen Geburtstage auszusprechen; Herr Prof. Hulwa dankte für die Glückwünsche und gab bei dieser Gelegenheit einige Mitteilungen aus der Küchenchemie zum besten.

In allen Sitzungen des Vereins sind neue ordentliche und außerordentliche Mitglieder aufgenommen worden, jedoch ist der Bestand an Mitgliedern kein wesentlich höherer als am Anfang des Jahres, da gerade von Schlesien aus immer ein großer Wechsel der Chemiker wegen Fortzugs stattfindet.

Dr. Karau.

Märkischer Bezirksverein.

Für das Jahr 1906 wurde derselbe Vorstand, wie für das Vorjahr, gewählt. Er besteht aus den Herren:

Dr. Th. Diehl, Vorsitzender; Regierungsrat Dr. K. Süvern, stellvertretender Vor-

Digitized by Google

sitzender; Geh. Regierungsrat Dr. A. Lehne, Abgeordneter zum Vorstandsrat; Dr. Hans Alexander, Schriftführer; Dr. M. von Unruh, stellvertretender Schriftführer; Dr. E. Sauer, Kassenwart. *Alexander.*

Oberrheinischer Bezirksverein.

Versammlung in Darmstadt am 11./11. 1905.

Am Nachmittag fand unter der Führung des Herrn Geh. Baurat Prof. Gutermut und verschiedener Assistenten eine sehr lehrreiche Besichtigung der Wasserturbinenanlage und der neuen Maschinenhalle der Technischen Hochschule statt. Herr Prof. Gutermut gab in einem Vortrage eine Übersicht über Zweck, Anlage und Ausstattung der Maschinenhalle.

Um 5 Uhr fanden sich über 70 Herren, darunter auch Mitglieder des Frankfurter Bezirksvereins, zu einer Sitzung im Hörsaal des Instituts für organische Chemie zusammen. Es wurden folgende Experimentalvorträge gehalten:

Herr Dr. C. Schwalbe: „*Alte und neue Zeugdruckverfahren*"[1]).

Herr Dr. G. Keppeler: „*Strahlungsgesetze und ihre Verwendung zur Messung hoher Temperaturen*".

Der Vortragende wies zunächst auf die verschiedenen Strahlungseigenschaften der Körper hin und betonte deren Wichtigkeit für die Beleuchtungsindustrie. Die bekannten Selbstzünder für Leuchtgas benutzen den Unterschied der Strahlung zwischen Platinmohr und blankem Platin. Der vorzüglich katalysierende Mohr kann in einem Gas-Luftstrom nicht auf die Entzündungstemperatur des Gases kommen, weil er zuviel Wärme abstrahlt. Das blanke Platin katalysiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in Berührung mit dem glühenden Mohr wird es aber so heiß, daß nun auch an ihm die Verbrennung stattfindet; dank seiner sparsamen Strahlung hält es die Verbrennungswärme mehr zusammen, es wird weißglühend und zündet das Leuchtgas. Mit diesem Versuch ist nicht nur die Wirkung des Selbstzünders erklärt, sondern auch bewiesen, daß die besondere Lichtentfaltung des Auerkörpers nicht einzig auf eine katalytische Wirkung zurückzuführen ist. Im Anschluß daran wurde das Kirchhoffsche Gesetz erläutert, das aussagt, daß für alle Körper das Verhältnis von Absorption und Emission ein konstantes ist, daß also ein stark absorbierender Körper auch stark strahlt. Bringt man auf einem blanken Platinblech ein dunkles Tintenkreuz an, so zeigt die dunkle Farbe des Kreuzes die größere Absorption des Lichtes, bringt man das Blech auf Rotglut, so glüht das vorher dunklere Kreuz heller als das Blatt, es „strahlt stärker". Der durch größte Strahlung ausgezeichnetste Körper wird der sein, der alle Strahlen absorbiert, der ideale „schwarze Körper". Bringt ein Licht- oder Wärmestrahl in einen Hohlraum, so wird er an dessen Wandungen so oft reflektiert, daß er nach und nach vollkommen verschluckt wird, auch wenn das Material der Wand nicht stark absorbiert. Jeder Hohlraum stellt betr. seiner Absorptionsfähigkeit den idealen schwarzen Körper dar. Ähnliche Überlegungen zeigen, daß die aus einem Hohlraum kommende Strahlung die des schwarzen Körpers ist. Dies zeigt folgender Versuch. Bringt man ein Kohlenprisma, das teilweise platiniert ist, in ein glühendes Schamotterohr, so sieht man alle Strahlungsunterschiede verschwinden, Rohr, Kohle und Platin in gleicher Glut erscheinen. Mit dieser Erkenntnis gelang es, den „idealen schwarzen Körper" zu verwirklichen und an ihm die Gesetze seiner Strahlung zu studieren. Der Vortragende erläutert diese an der Hand von graphischen Darstellungen des Energiespektrums des schwarzen Körpers und des blanken Platins bei verschiedenen Temperaturen. Sie wurden von Bedeutung für die optischen Methoden der Temperaturmessung. Als Beispiel der optischen Pyrometer wurde das Wannersche vorgeführt. Außerdem wurde darauf hingewiesen, wie mit steigender Temperatur die Lichtentfaltung der Beleuchtung, die bis jetzt so unrationell ist, sich wirtschaftlicher gestaltet.

Herr Dr. Stadlmayr: „*Neuere Reagenzien*".

Der Vortragende sprach[2]) über Reagenzien, die im Laufe dieses Jahres in der Literatur auftauchten, und erwähnte hierbei zunächst das Titantrichlorid, welches als energisches Reduktionsmittel sowohl für den Analytiker wie für den organisch arbeitenden Chemiker von großem Interesse ist. Wie Knecht und Hibbert (Berl. Berichte **38**, 3318 [1905]) zeigten, eignet sich das Titantrichlorid vorzüglich zur maßanalytischen Bestimmung der verschiedenartigsten reduktionsfähigen anorganischen und organischen Verbindungen. So können Persulfate, Chlorate, Eisenoxydsalze, das Zinn und Wasserstoffsuperoxyd, ferner Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen und Farbstoffe, welche farblose Leukoverbindungen zu bilden vermögen, wie z. B. Indigo, durch Titration mit Titantrichlorid quantitativ bestimmt werden.

Ferner berichtete der Vortragende über das Nitron, welches von M. Busch (Berl. Berichte **38**, 861, [1905]) als Fällungsreagens für Salpetersäure in die analytische Praxis eingeführt wurde, und beschrieb in kurzen Zügen die Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure mit Hilfe dieses Reagens. Schließlich folgte eine Besprechung der von Tschugaeff (Berl. Berichte **38**, 2520 [1905]) vor kurzem entdeckten Reaktion, die mit vorzüglichem Erfolg zum Nachweis des Nickels dienen kann. Tschugaeff hatte gelegentlich seiner Studien über die α-Dioxime gefunden, daß das α-Dimethylglyoxim mit Nickelsalzen in neutraler oder ammoniakalischer Lösung eine karmoisinrote, in Wasser unlösliche Verbindung bildet. Diese Reaktion ist durch überaus große Empfindlichkeit ausgezeichnet und gestattet den Nachweis des Nickels auch bei Anwesenheit von großer Menge Kobalt. — Die in dem Vortrag besprochenen und

[1]) S. S. 81.

[2]) Nach freundlichst zur Verfügung gestelltem Autorreferat.

in ihrer Anwendung vorgeführten Reagenzien waren von der Firma E. Merck, die sie in den Handel bringt, zur Schau gestellt.

An die Sitzung schloß sich ein gemeinsames Abendessen im „Hotel Britannia".

Versammlung in Heidelberg am 9./12. 1905.

Die Versammlung fand in Gemeinschaft mit der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg und dem Frankfurter Bezirksverein statt. Am Nachmittag erfolgte eine Besichtigung der Tabakfabrik von P. J. Landfried. Um 5 Uhr fand im großen Hörsaal des chemischen Universitätslaboratoriums eine Sitzung statt, die Herr Dr. Knoll leitete. Es wurden folgende Vorträge gehalten: Herr Privatdozent Dr. H. Franzen-Heidelberg sprach über: *„Neuere Errungenschaften auf dem Gebiete der Gärungschemie"*. Der Vortragende gab zunächst eine Übersicht über die früheren Theorien zur Erklärung des Gärungsvorganges, um dann, unterstützt durch zahlreiche Demonstrationen, eine ausführlichere Darstellung der Buchnerschen Arbeiten über die Zymase zu geben und die hierdurch veranlaßten neuen Auffassungen der Gärungserscheinungen zu besprechen.

Herr Dr. H. Vieth-Ludwigshafen trug vor über: *„Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und medizinischer Wirkung in der Gruppe der Balsamika"*. Er berichtete[1]) über eigene chemische und pharmakologische Untersuchungen, denen er alle diejenigen Balsame und balsamähnlichen Drogen unterworfen hatte, die innerlich gegen die Gonorrhoe angewandt werden. Die Balsame wurden dabei in ihre einzelnen Bestandteile, nämlich: Terpene (resp. Sesquiterpene), Terpenalkohole (Sesquiterpenalkohole), Harzsäuren und Resene zerlegt, wobei sich folgende Tabelle ergab:

Bestandteile der Balsamika:

	Terpene	Terpenalkohole	Harzsäuren	Resene
Terpentinöl	100	—	—	—
Terpinhydrat	—	100	—	—
Kolophonium	—	—	90	10
Kopaivabalsam	55	—	40	5
Parabalsam	65	—	30	5
Gurjunbalsam	70	—	5	25
Kubebenextrakt	65	—	10	25
Sandelöl, ostindisch	6	94	—	—
Sandelöl, westindisch	35	65	—	—
Zedernöl	80	20	—	—
Wacholderbeeröl	90	10	—	—

Die einzelnen Bestandteile wurden sowohl äußerlich als innerlich, am Tiere und am Menschen geprüft. Dabei zeigte sich, daß von den 4 Gruppen die der Terpene die stärkste Reizwirkung auf Haut, Magen und Nieren besitzt. Die Terpenalkohole wirken schwächer reizend, bewirken aber trotzdem noch deutlich ausgesprochene Magen- und Nierenreizung. Den Harzsäuren fehlt die Reizung auf Haut und Magen, hingegen erzeugen sie starken Durchfall. Die Resene allein sind von allen Reizwirkungen frei.

Kennt man die Zusammensetzung eines Balsamikums, so kann man jetzt auf seine Wirkungsweise und besonders auf seine Nebenwirkungen schließen, doch gestalten sich die Verhältnisse dadurch komplizierter, daß die Balsame nach der Verabreichung im Organismus verändert werden. Aus den Terpenen entstehen zum Teil durch Oxydation Terpenole, welche mit Glykuronsäure gepaart in den Harn übergehen. Zum Teil entstehen phenolartige Substanzen, außerdem auch sogenannte Harzsäuren, welche durch Salzsäure aus dem Urin ausgefällt werden, und die mit den gewöhnlichen Harzsäuren der Balsame nicht identisch sind. Ihre Zusammensetzung ist noch unbekannt. Die Terpenalkohole werden größtenteils in ähnlicher Weise im Organismus verändert und durch den Harn ausgeschieden, wie die Terpene. Das Santalol (ein Sesquiterpenalkohol) wird nach Hildebrand (Z. f. physik. Chem. **36**, 450) wahrscheinlich zum Teil unter Abspaltung einer C_5-Gruppe in die Glykuronsäureverbindung einer Terpenolcarbonsäure übergeführt. Die Stoffwechselprodukte der Harzsäuren und Resene sind noch nicht chemisch aufgeklärt, doch scheinen sie zum Teil ähnliche Substanzen zu liefern wie die ersten beiden Gruppen. Nach Darreichung irgend eines dieser 4 Bestandteile an Kaninchen nimmt der Harn nach schwachem Ansäuern die Eigenschaft an, Eiweiß zu fällen. Diese Erscheinung, daß der Harn nach Darreichung der verschiedenen Balsamarten und Balsambestandteile ganz ähnliche Eigenschaften annimmt, erklärt die Gleichartigkeit der therapeutischen Wirkung dieser verschiedenen Körperklassen auf die Harnröhrenschleimhaut, während, wie zu Anfang gezeigt wurde, die Nebenwirkung auf Magen und Darm, also bevor sie im Organismus weitgehend verändert werden, bei den 4 verschiedenen Körperklassen sehr verschieden ist. Die Resene zeigten hierbei die geringsten Nebenwirkungen. Man kann nun aus den Terpenalkoholen und den Harzsäuren durch Veresterung resenartige Substanzen darstellen, welche frei von Nebenwirkungen sind. Die Terpene lassen sich nicht in dieser Weise verestern, infolgedessen müssen sie aus den Balsamen ausgeschaltet werden. Es wurden nach diesem Prinzip aus Sandelöl sowie aus Kopaivabalsam eine Reihe von Estern dargestellt, nämlich: Santalolsalicylat, -benzoat, -carbonat, sowie Benzoylkopaivaharz usw. Diese Produkte stellen fast geruch- und geschmackfreie Öle dar. Als das praktisch wichtigste Präparat hat sich das Santalolsalicylat erwiesen, da es im Organismus neben dem Santalol noch die gegen Blasenerkrankungen sehr wirksame Salicylsäure abspaltet. Dieses Präparat wird unter dem Namen Santyl als internes Antigonorrhoicum in den Handel gebracht, welches im Gegensatz zum gewöhnlichen Sandelöl und seinen Präparaten fast geruch- und geschmackfrei, sowie frei von Nebenwirkungen ist.

An die Sitzung schloß sich ein gemeinschaftliches Essen im „Hotel Lang". *Ed. Köbner.*

[1]) Nach freundlichst zur Verfügung gestelltem Autorreferat.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 4.** 26. Januar 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., **und Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Die Kontrolle der Nahrungsmitteleinfuhr in den Vereinigten Staaten von Amerika 129.
E. Hartmann und F. Benker: Über die Stellung des Ventilators und über einige neue Fortschritte beim Bleikammerprozeß 132.
V. Haßreidter: Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen? 137.
Ernst Rüst: Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen) 138.
F. Weigand: Essigsaure Gold-Doppelsalze; — Kristallisiertes Aurylhydroxyd-Baryum 139.
Henry Angenot: Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerales 140.
C. Ipsen: Über den Nachweis von Atropin 141.
Niederstadt: Die rauchfreie Verbrennung, deren Mittel und Wege zur Abhilfe der Rauchfrage 142.

Referate:

Agrikultur-Chemie 145; — Explosivstoffe, Zündstoffe 151; — Farbenchemie 153; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 159.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York 162; — Englands Ausfuhr und Einfuhr im November 1905 164; — Der deutsche Drogen- und Chemikalienhandel im Jahre 1905; — Wien 165; — Essen-Ruhr 166; — Hannover; — Frankfurt; — Berlin 167; — Handelsnotizen 168; — Aus anderen Vereinen: Der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie in Rom 170; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 171; — Patentlisten 172.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hannover 174; — Hamburger Bezirksverein: Ad. Engelbrecht †; — B. Walter: Über Ionen und Elektronen (mit Demonstrationen) 175; — Oberschlesischer Bezirksverein: Ed. Donath: Die fossilen Kohlen und der Chemismus ihrer Bildung; — Mittelfränkischer Bezirksverein: Dr. Jordis: Was entsteht bei der Auflösung eines Neutralsalzes in der Lösung; — Schlegel: Schwarzer Niederschlag auf Wassermessern 176.

Die Kontrolle der Nahrungsmitteleinfuhr in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Das Jahrbuch des Ackerbaudepartements in Washington für 1904 enthält u. a. einen Aufsatz von Dr. H. W. Wiley, dem Chef des Bureau of Chemistry, über die „Kontrolle ausländischer Nahrungsmittel", dem die nachstehenden interessanten Mitteilungen entnommen sind.

Das am 1. Juli 1903 in Kraft getretene Bundesgesetz, welches die Ermächtigung zur Kontrolle ausländischer Nahrungsmittel vor ihrer Freigabe für den inländischen Handelsverkehr gab, bildet einen Markstein in der fortschreitenden Entwicklung der Bundesnahrungsmittelkontrolle. Bis zum Erlaß dieses Gesetzes unterlag nur ein einziger Artikel, Tee, einer solchen Kontrolle. Gegenwärtig ist sie auf alle Nahrungsmittel ausgedehnt und zwar nach drei verschiedenen Richtungen hin: erstens ist die Frage zu entscheiden, ob die importierten Artikel Stoffe enthalten, welche gesundheitsschädlich sind, und die keine natürlichen Bestandteile dieser Artikel darstellen; zweitens, ob sie in irgendwelcher Weise falsch bezeichnet sind, um den Käufer in bezug auf den Charakter des Inhaltes der Verpackungen oder das Fabrikations- oder Ausfuhrland zu täuschen; und drittens, ob ihre Einfuhr oder ihr Verkauf in dem Fabrikations- oder Ausfuhrland verboten oder beschränkt ist.

Die letzterwähnte Bestimmung wird von Dr. Wiley folgendermaßen begründet. „Unser Land", sagt er, „sympathisiert mit anderen Ländern in den Anstrengungen, die Qualität der Nahrungsmittel zu verbessern und ihre Verfälschung einzuschränken und zu kontrollieren. Natürlich können in Ländern mit Nahrungsmittelgesetzen große Mengen von Nahrungsmitteln fabriziert werden oder auf Lager sein, die in diesen Ländern selbst nicht verkauft oder zum Kauf angeboten werden dürfen, und es ist auch nur ein natürlicher Handelsvorgang, daß die Eigentümer solcher Nahrungsmittel ein Absatzfeld dafür suchen, d. h., sie nach Ländern versenden, in denen keine strenge Kontrolle gehandhabt wird. Unser Land hält sich auch für verpflichtet, die Anstrengungen anderer Länder, die Qualität ihrer Nahrungsmittel zu verbessern, durch unser eigenes Verhalten zu unterstützen. Würden wir weiterhin fortfahren, aus solchen Ländern Nahrungsmittel anzunehmen, die gegen ihre Gesetze verstoßen, so würden wir damit die Gesetzesübertretung in fremden Ländern unterstützen und begünstigen. Wir widerraten die Versendung von Nahrungsmitteln aus den Vereinigten Staaten, deren Charakter mit den gesetzlichen Bestimmungen der Empfangsländer im Widerspruch steht. Wir gehen sogar weiter: wir erbieten uns, Ladungen von amerikanischen Nahrungsmitteln, welche für solche Länder bestimmt sind, darauf zu untersuchen, ob sie sich für die Ausfuhr eignen. Wir lehnen es ab, für solche Nahrungsmittel ein Gesundheitszerti-

Digitized by Google

fikat auszustellen, wenn ihre Untersuchung ergibt, daß ihr Charakter gegen die Gesetze der Bestimmungsländer verstößt. Wir tun dies auf direkte, von dem Kongreß erteilte Ermächtigung hin. — Wir bemühen uns also, die Versendung solcher Kontrabande-Nahrungsmittel auf alle mögliche Weise zu verhindern. Wenn amerikanische Bürger trotzdem, unter Nichtbeachtung unserer gesetzlichen Vorschriften, Nahrungsmittel nach Ländern exportieren, welche dort verboten sind, so können sie keinen begründeten Anspruch auf irgendwelchen Schutz seitens der Vereinigten Staaten machen, denn sie haben die sehr einfache Vorsichtsmaßregel, ihre Waren, wie sie beanspruchen können, vor ihrer Verschiffung inspizieren zu lassen, nicht beobachtet".

(Würde der vorstehend gekennzeichnete hohe Gesichtspunkt in allen Ländern gleichmäßig beobachtet werden, so würde dies zweifellos ungemein zur Veredelung der Qualität der Nahrungsmittel im Welthandel beitragen. Der Ref.)

Für eine wirksame Durchführung der Nahrungsmittelkontrolle ist die Feststellung von Prüfungsvorschriften eine notwendige Vorbedingung. Ohne solche Anweisungen ist es für den Inspektor einfach unmöglich, zu unterscheiden, ob ein bestimmter Artikel sich für die Einfuhr eignet oder nicht. Die Ermächtigung zur Aufstellung der Normen ist dem Ackerbausekretär durch den Kongreß erteilt worden, und es ist bereits eine Anzahl veröffentlicht worden, die vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift in deutscher Übersetzung abgedruckt worden ist. Weitere Vorschriften für andere Nahrungsmittel sind noch in der Ausarbeitung begriffen. Bis zu ihrer endgültigen Festsetzung behelfen sich die Inspektoren mit provisorischen Bestimmungen.

Die Frage, ob der Bund verfassungsgemäß berechtigt ist, über die Nahrungsmitteleinfuhr eine Kontrolle auszuüben, und in Verbindung damit Vorschriften für die einzelnen Nahrungsmittel aufzustellen, ist durch eine Entscheidung des obersten Bundesgerichts vom 23./2. 1904 endgültig in bejahendem Sinne entschieden worden.

Die Durchführung der Kontrolle geschieht in nachstehender Weise. Das Gesetz ermächtigt den Ackerbausekretär, den Schatzamtssekretär um Proben von irgendwelchen Einfuhren zu ersuchen, welche seiner Meinung nach einer Untersuchung bedürfen. Diesem Gesuch entspricht der Schatzamtssekretär durch die Zollbeamten im Einfuhrhafen, indem er gleichzeitig den Empfänger der Waren von ihrer Beschlagnahme benachrichtigt. Die Warenproben werden an eins der 3 amtlichen Laboratorien, die bis jetzt in Washington, Neu-York und San Francisco eingerichtet sind, gesandt und dort untersucht. Ergibt die Prüfung, daß die Waren den gesetzlichen Bestimmungen nach irgendeiner Richtung nicht entsprechen, so wird dies dem Empfänger sofort mitgeteilt und ihm Gelegenheit gegeben, beliebige Beweismittel dafür beizubringen, daß sich die beanstandeten Artikel für die Einfuhr eignen. Letzteres kann der Konsignator persönlich oder schriftlich oder durch einen Rechtsvertreter tun. Die vorgebrachten Beweismittel werden sorgfältig geprüft, wie überhaupt dem Importeur alle mögliche Gelegenheit geboten wird, seine Rechte zu verteidigen. Fällt die Prüfung zu seinen Gunsten aus, so werden die Waren freigegeben. Im entgegengesetzten Falle wird der Schatzamtssekretär durch das Ackerbaudepartement ersucht, dafür zu sorgen, daß die in Rede stehenden Artikel aus dem Gebiet der Vereinigten Staaten wieder ausgeführt werden. Geschieht dies nicht innerhalb 90 Tagen von der Zeit an gerechnet, zu welcher dem Empfänger der diesbezügliche Bescheid zugegangen ist, so ist der Schatzamtssekretär gesetzlich ermächtigt, die Waren zu beschlagnahmen und zu vernichten.

Um die Exporteure in den fremden Ländern über die Bestimmungen des neuen Gesetzes zu unterrichten, hat das Ackerbaudepartement sich der Unterstützung des Departements of State bedient, welches durch die Konsuln der Vereinigten Staaten im Auslande das Gesetz zur Kenntnis der Exporteure von Nahrungsmitteln hat bringen lassen. Die Konsuln sind auch angewiesen worden, die Ausfuhrfakturen mit ihrem Viso zu versehen. Zu diesem Zweck hat das Staatsdepartement bestimmte Formulare herstellen lassen, auf welchen die Exporteure den genauen Charakter der von ihnen ausgeführten Artikel angeben können, und die der Faktur beizufügen sind.

Wenn trotz alledem viele Fälle vorkommen, daß Waren, ohne Absicht sowohl des Importeurs wie des Exporteurs, nach den Vereinigten Staaten gesandt werden, die sich als ungeeignet für die Einfuhr erweisen, so wird auch hierin dem Importeur das größtmöglichste Entgegenkommen gezeigt, um ihm zu ermöglichen, den gesetzlichen Vorschriften nachzukommen und den Verzug sowie den ihm notwendigerweise erwachsenden Verlust möglichst zu verringern. Es ist klar, daß, je mehr die Importeure und Exporteure mit den gesetzlichen Bestimmungen vertraut werden, sie auch desto leichter imstande sein werden, ihnen zu entsprechen. Tatsächlich sind die Reibungen und Verzögerungen, welche sich in der ersten Zeit nach dem Inkrafttreten des Gesetzes bemerkbar gemacht haben, bereits beseitigt worden sind, und es muß zum Ruhme der Importeure gesagt werden, daß die überwiegende Mehrheit derselben ihre lebhafte Befriedigung über die Zwecke und die Durchführung des Gesetzes ausgesprochen hat. Großenteils ist es ihrer Mitwirkung zu verdanken, daß das Gesetz so wirksam durchgeführt wird, wie es gegenwärtig geschieht.

Um die Art und Weise, in welcher das Gesetz durchgeführt wird, näher zu illustrieren, führt der Bericht nachstehende Beispiele an:

Die Untersuchung ergab, daß viele der sogenannten O l i v e n ö l e mit größeren oder kleineren Mengen anderer genießbarer Öle vermischt waren. Es gibt eine große Anzahl vegetabilischer Öle, welche sich ausgezeichnet für Kochzwecke eignen: gereinigtes Kottonöl, Erdnußöl, Sesamöl, Sonnenblumenöl usw. Nach der Behauptung der Fabrikanten wird der Charakter von Olivenöl durch Zusetzung geringer Mengen dieser Öle verbessert. Mag dem sein wie ihm wolle, diese Tatsache hat mit dem Einfuhrgesetz der Vereinigten Staaten nichts zu tun; es ist klar, daß ein Olivenöl, welches ein anderes Öl enthält und doch die Aufschrift „reines Olivenöl" oder nur „Olivenöl" trägt, falsch bezeichnet ist. Glücklicherweise sind die chemischen Untersuchungsmethoden so fein, um den Inspektor zu befähigen, das Vorhandensein auch von geringen

Digitized by Google

Mengen fremdartiger Öle im Olivenöl zu entdecken. In dem ersten derartigen Fall, in dem es auf der Hand lag, daß den Importeur kein Vorwurf eines beabsichtigten Betruges treffen konnte, ist nun demselben gestattet worden, um dem Gesetz jede Härte zu nehmen, die Aufschriften der Verpackungen in dem Inhalt entsprechender Weise abzuändern. In Zukunft wird es indessen notwendig sein, um den Bestimmungen des Gesetzes strikte nachzukommen, zu verlangen, daß die Originalaufschrifschriften die Ware als Mischung bezeichnen.

In bezug auf Konservierungsmittel ist das Gesetz in „konservativer" Weise durchgeführt worden. Ist die Gesundheitsschädlichkeit eines Konservierungsmittels auf Grund tatsächlicher Feststellung (actual demonstration) oder des Gutachtens eines maßgebenden Sachverständigen (weight of expert authority) nachgewiesen worden, so wird das Vorkommen desselben in einem Nahrungsmittel für unzulässig angesehen. In allen Fällen werden die Importeure von dem Vorhandensein eines Konservierungsmittels in den Nahrungsmitteln benachrichtigt und, falls dasselbe für gesundheitsschädlich gehalten wird, werden die Waren von der Einfuhr ausgeschlossen. „Die Tendenz bei der Durchführung des Gesetzes geht dahin, einen Punkt zu erreichen, wo alle Konservierungsmittel in Nahrungsstoffen beseitigt sein werden". (Ob diese Stellungnahme als „konservativ" bezeichnet werden kann, unterliegt wohl berechtigtem Zweifel. Der Ref.) Die Verwendung chemischer Konservierungsmittel für Nahrungsstoffe wird als nicht notwendig angesehen, mit Ausnahme solcher, die den Charakter eines Gewürzes haben und seit undenklichen Zeiten dazu benutzt worden sind, nämlich Zucker, Salz, Gewürze, Essig und Holzrauch. Diese stellen nicht nur Gewürze dar, sondern in gewissem Grade auch Konservierungsmittel, deren Anwesenheit durch den Geruch und die Färbung angezeigt wird, sie sind in mäßigen Quantitäten nicht nur nicht schädlich, sondern selbst nützlich. Andererseits werden nichtwürzende Stoffe, welche ihre Anwesenheit nicht durch den Geschmack oder den Geruch anzeigen, mit dem größten Argwohn behandelt. Stoffe, wie Salicyl- und Benzoesäure, Formaldehyd, Borsäure und Borax, sowie Sulfite und schweflige Säure werden als unnötig und direkt schädlich betrachtet. Derartige, nichtwürzende Stoffe werden wahrscheinlich gänzlich aus Nahrungsmitteln ausgeschlossen werden; gegenwärtig (for the time being) werden sie nur unter bestimmten Beschränkungen, welche die öffentliche Gesundheit vor jedem merklichen Schaden bewahren, zugelassen werden.

Die Kontrolle von Würsten und anderen zerkleinerten Fleischwaren hat den mit der Durchführung des Gesetzes betrauten Beamten mehr Sorge gemacht als irgendeine andere Art von Nahrungsmitteln. Die Frage der Konservierung von zerkleinerten Fleischartikeln ist von besonderer Bedeutung, da sich nicht feststellen läßt, von was für einem Tier sie herstammen. Fast alle zivilisierten Länder besitzen gegenwärtig ein Schlachtgesetz, durch welches die Gesundheit der Fleischwaren bis zu einem gewissen Grade garantiert wird. Der Charakter des für die Wurstfabrikation verwendeten Fleisches läßt sich aber nicht aus der Wurst erkennen, und man hat es daher für ratsam gehalten, von dem Exporteur die Vorlegung eines Zertifikates über die amtliche Untersuchung der Tiere, deren Fleisch dazu benutzt worden ist, zu verlangen. Dies ist nur in der Ordnung; solche Fleischwaren sollten, wenn sie von einem derartigen Zertifikat nicht begleitet sind, nicht zur Einfuhr zugelassen werden. Die vielen Fälle von Vergiftung durch Trichinen und Ptomaine infolge von Fleischgenuß, insbesondere von Ptomainvergiftung bei Genuß von konserviertem Fleisch, sollten die Inspektoren solchen Waren gegenüber besonders vorsichtig machen.

In bezug auf konservierte Früchte erachtet das Ackerbaudepartement es für recht, daß diese Artikel sind, was ihr Name besagt, daß sie nur aus der Frucht selbst oder ihrem reinen ausgepreßten Safte hergestellt sind, daß die Produkte keinen künstlichen Farbstoff oder irgend einen anderen fremdartigen Stoff außer Zucker enthalten, und daß der verwendete Zucker in Rohrzucker und nicht in dem gewöhnlich als Glykose bezeichneten Artikel oder einem sonstigen Surrogat bestehen soll. Die Anwesenheit von Konservierungsmitteln in derartigen Nahrungsstoffen wird als nicht notwendig angesehen, da in richtiger Weise präparierte Marmeladen, Muse und Gelees keiner Chemikalien bedürfen, um sie im guten Zustande zu erhalten.

Auch bei der Einfuhr von Weinen, welche einen bestimmten Namen tragen oder sich als das Erzeugnis eines bestimmten Weingutes ausgeben, wird die Vorlegung eines Reinheitszertifikates seitens des Züchters oder Fabrikanten und der Mittelspersonen für notwendig erachtet. Darin liegt keine Härte, wird doch auch bei der Einfuhr von Vollblutrindvieh die Vorlegung eines Ursprungsattestes verlangt. Für Brandy, Whisky und sonstige Liköre trifft dies in erhöhtem Grade zu.

Die Resultate der während des ersten Jahres seit dem Inkrafttreten des neuen Gesetzes (vom 1./7. 1903 bis 30./6. 1904) von dem Bureau of Chemistry ausgeführten Untersuchungen von Nahrungsmittelproben sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Außerdem wurden noch 366 Proben von nicht beschlagnahmten Waren entnommen, von denen 300 auf Weine, 2 auf Fleisch, 3 auf Olivenöl und 61 auf Verschiedenes entfielen.

Obwohl die Nahrungsmittelkontrolle, schließt der Bericht, noch nicht 2 Jahre lang ausgeführt worden ist, lassen sich doch schon sehr heilsame Resultate erkennen. Glücklicherweise ist es während der ganzen Zeit nicht notwendig gewesen, die Gerichte in Anspruch zu nehmen, weder um die Ausführung des Gesetzes zu erzwingen, noch um sie zu verhindern. In nahezu allen Fällen sind die Importeure mit den beigebrachten Beweisen zufrieden gewesen und haben bereitwilligst die Beamten des Schatzamtes und Ackerbaudepartements bei der Durchführung der gesetzlichen Bestimmungen unterstützt. Allerdings haben einige Mißverständnisse über die Bedeutung derselben bestanden, die auch von ausländischen Regierungen

Digitized by Google

Den gesetzlichen Anforderungen nicht entsprechende Proben:	Wein	Fleisch	Olivenöl	Verschiedenes	zusammen
Mit einer Verwarnung zugelassen in Fällen erstmaligen Verstoßes	50	9	11	38	108
Zugelassen, nach Abänderung der Aufschriften in Gemäßheit des Gesetzes	1	9	10	17	37
Zurückgewiesen mit der Aufforderung, die Waren aus dem Gebiete der Vereinigten Staaten wieder auszuführen	37	2	14	3	56
Abgewiesen, jedoch nicht vernichtet	4	11	2	5	32
Insgesamt:	92	31	37	63	223
Den gesetzlichen Anforderungen entsprechende Proben	776	150	476	255	1657
Gesamtzahl der untersuchten Proben	868	181	513	318	1880

geteilt worden sind, indessen ist dadurch die gehörige Durchführung des Gesetzes in keiner Weise beeinträchtigt worden. Auch ist es erfreulich, daß die Exporteure im Auslande in der Regel bestrebt gewesen sind, den genauen Charakter der gesetzlichen Vorschriften kennen zu lernen, und in vielen Fällen sich ernstlich bemüht haben, denselben nachzukommen. Nichtsdestoweniger liegen, wie überall, so auch hier Fälle vor, aus denen hervorgeht, daß dem Gesetz nur infolge strikter Durchführung und nicht infolge freiwilliger Befolgung Genüge geschehen wird. Unglücklicherweise ist es bisher nicht möglich gewesen, mehr als einen sehr geringen Bruchteil der importierten Artikel zu konspizieren, so daß es vorkommen kann, daß ein Artikel, welcher zu einer Zeit oder in einem Hafenort zugelassen worden ist, zu anderer Zeit oder an einem anderen Ort ausgeschlossen wird. Dies hat natürlich den Anschein einer Bevorzugung, während es in Wirklichkeit nur auf der Unmöglichkeit beruht, eine vollständige Kontrolle durchzuführen. *D.*

Über die Stellung des Ventilators und über einige neuere Fortschritte beim Bleikammerprozeß.

Von E. Hartmann und F. Benker.

(Eingeg. d. 16./12. 1905.)

Die jüngsten Veröffentlichungen in dieser Zeitschrift, namentlich von Lüty, Dr. Neumann, Dr. Raabe und Dr. Schliebs geben uns Veranlassung, zunächst nochmals unsere Ansicht bez. der Stellung des Ventilators beim Bleikammerprozeß zu präzisieren.

Wir sprachen uns früher bereits (diese Z. 16, 862—863, 1903) über diese Frage aus. Bei der lebhaften Polemik aber, die sich über diese Angelegenheit in der jüngsten Zeit entwickelt hat, und bei den Schlußfolgerungen, die hieraus von verschiedenen Seiten gezogen worden sind, dürften unsere nachstehenden Mitteilungen über die Vorteile, die uns zur Stellung des Ventilators an das Ende des Systems und bei Vorhandensein von zwei Gay-Lussac-Türmen zwischen diese oder bei nur einem Gay-Lussac-Turm zwischen diesem und der letzten Bleikammer bestimmt haben, von allgemeinerem Interesse sein.

Bekanntlich plädiert die Mehrzahl der oben aufgeführten Autoren für die Aufstellung dieses Apparates vorn, und zwar entweder zwischen dem Kiesofen und dem Glover-Turm, oder zwischen diesem und der ersten Kammer des Bleikammersystems, oder endlich nach Lüty und nach Niedenführ zwischen zwei Glover-Türmen, von welchen der eine den Namen „Denitrifikator" erhalten hat.

Nach dem Lütyschen Vortrage, der die letztere Stellung bespricht, muß der der Schwefelsäureindustrie fernstehende die Überzeugung gewinnen, daß durch diese Anordnung der Bleikammerprozeß in ein vollkommen neues und bis dahin ungeahntes Stadium der Vollendung geleitet sei. Wir wollen die Frage, ob dieses tatsächlich der Fall ist, heute nicht erörtern und lassen wir es auch dahin gestellt, ob die von Lüty angegebenen Betriebszahlen dauernd und ohne Beeinträchtigung der Lebensdauer des Systems erreicht werden, da hierüber kaum maßgebende Resultate vorliegen können.

Dr. Raabe weist hingegen in seiner beachtenswerten Abhandlung nach, daß für den Kammerbetrieb mittels Ventilator nicht die Erzeugung eines gewissen Überdrucks oder Unterdrucks gegenüber der Atmosphäre maßgebend sei, sondern allein die erzielte Geschwindigkeit und Regelmäßigkeit, d. h. mit anderen Worten, die richtige Zusammensetzung der Gase, und ferner, daß die Reaktion unter dem Überdruck im wesentlichen dieselbe sei, als beim Unterdruck. Er folgert hieraus mit Recht, daß die Stellung des Ventilators in keiner Weise einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktionen ausübe, daß sich die von Lüty angeführten Zahlen aber leichter aus der Dimensionierung der Apparate ableiten lasse, sowie aus der Betriebsführung und Kühlung.

Wir unterlassen es, auf die Frage des Überdrucks in den Bleikammern hier nochmals näher einzugehen, da wir uns hierüber bereits in unserer früheren, oben zitierten Abhandlung eingehend geäußert haben, und da diese Frage ebenfalls in dem jüngsten Aufsatze des Herrn Dr. Neumann und in dem von Dr. Raabe eingehend kritisiert wurde; nur möchten wir nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, daß die in dem Neumannschen Auf-

Digitized by Google

satze zum Ausdruck gebrachten Befürchtungen bez. der Lebensdauer eines derart mit Überdruck arbeitenden Kammersystems sich bei einer uns bekannten, nach Niedenführscher Methode arbeitenden Anlage als voll begründet erwiesen haben. Wie es sich mit etwaigen anderen, nach diesem System arbeitenden Anlagen verhält, entzieht sich unserem Urteil.

Die Stellung, welche wir dem Kammerventilator geben, ist, wie bereits oben erwähnt, nach wie vor hinten am Ende des Systems und zwischen den beiden Gay-Lussac-Türmen, resp. bei nur einem Turm mit der oben angegebenen Variante. Die Gründe, welche uns zur Wahl dieses Platzes bestimmten, wurden bereits in der mehrfach von uns zitierten Abhandlung eingehend besprochen, und haben sich diese in der Zwischenzeit in zahlreichen weiteren Anlagen als durchaus gerechtfertigt erwiesen.

Wir gehen sogar einen Schritt weiter, und sind wir der Überzeugung, daß die Aufstellung des Ventilators vorn und vor dem Glover-Turm nutzlos, unlogisch und in manchen Fällen sogar gefährlich ist. Anders verhält es sich bei mechanischen Röstanlagen, bei welchen man erst — bedingt durch die große Anzahl derartiger Öfen, welche auf ein und dasselbe System arbeiten — durch Einführung des Ventilators direkt hinter demselben die sehr günstigen Resultate erzielt hat, die jetzt namentlich mit den Herreshoff-Öfen vorliegen; aber auch in diesem Falle sehen wir hinten und am Ende des Systems einen zweiten Ventilator vor, wie das übrigens von Falding auch geschieht.

Tatsächlich ist bei einem rationell konstruierten und mit Malétra- oder Stückkiesöfen arbeitenden System der Auftrieb der heißen, von den Öfen kommenden Gase so groß, daß derselbe in der letzten Kammer einen leichten Überdruck erzeugt, der durch den Widerstand hervorgerufen wird, welcher durch die Gay-Lussac-Türme gegeben ist. Um diesen zu überwinden, muß der vor dem Glover-Turm aufgestellte Ventilator einen beträchtlichen Druck in den Kammern ausüben, und zwar zum großen Nachteil der Bleiwände der letzteren: wir sind der Ansicht — und die Erfahrung hat dies in der oben erwähnten mit starkem Überdruck arbeitenden Anlage vollauf bestätigt —, daß bei den von Lüty angegebenen Grenzen die Lebensdauer eines derartigen Apparates auf die Hälfte zurückgedrängt wird.

Hierbei ist ferner zu beachten, daß sich bei dieser Anordnung auch der Einfluß von Wind und Wetter unfehlbar in unangenehmster Weise bemerkbar macht; jeder Schwefelsäurefabrikant weiß, in wie weit die atmosphärischen Einflüsse die Zugverhältnisse des Schornsteins beeinflussen, und ferner, wie dadurch die rationelle Leitung eines Kammersystems erschwert wird.

Des Ferneren weisen wir darauf hin, daß durch die Aufstellung des Ventilators vorn bei ungenügenden, und für diese Anordnung nicht ganz besonders konstruierten Staubkammern dem Glover-Turme große Quantitäten von Flugasche zugeführt werden, ja daß diese sogar bis in die Kammern gelangen. Es sind, um diesen Übelständen vorzubeugen, bekanntlich verschiedene Vorschläge gemacht, und verweisen wir bez. dieses Punktes auf den A. P. O'Brienschen Staubabscheider und auf die Anordnung besonderer sogenannter Cyklone, welch letztere auf einem ähnlichen Prinzipe beruhen, und die zwischen den Öfen und dem Glover-Turm eingeschaltet werden. Da diese Konstruktionen fast durchweg aus Amerika stammen, in welchem Lande bekanntlich die Anordnung des vorderen Ventilators in Gebrauch ist, so dürfte dieses ein Beweis dafür sein, daß sich der beregte Übelstand auch dort in hervorragendem Maße gezeigt hat, wie das nicht anders möglich ist.

Durch diese großen Mengen von Flugasche sättigt sich aber die Berieselungssäure des Glover-Turms sehr schnell mit ersteren, wodurch eine ungenügende Wiedergewinnung der Nitroseverbindungen in den Gay-Lussac-Türmen, damit ein vermehrter Verbrauch an Salpeter, und ferner ein schnellerer Verschleiß des Glover-Turms bedingt ist. Dieser Staub wird, wie gesagt, unter Umständen selbst bis in die Kammern befördert, wo er die erzeugte Kammersäure mit Eisen-, und eventl. mit Arsen- und Selenverbindungen verunreinigt und dieselbe dadurch für viele Zwecke unverwendbar macht. Ob die berührten Anordnungen zur Beseitigung dieses Übelstandes vollen Erfolg verbürgen, entzieht sich unserem Urteil; das mit uns liierte Bureau des Herrn Peter S. Gilchrist Charlotte N. C., U. S. A., versichert uns dieses. Auf jeden Fall verteuern diese Einrichtungen aber den Bau einer Schwefelsäurefabrik, und sie lassen sich vermeiden, da man denselben Zweck durch die von uns gewählte Anordnung des Ventilators erreicht. Durch letztere sichert man sich aber noch verschiedene Vorteile, die wir nachstehend in Kürze berühren.

1. haben wir es bei der Stellung des Apparates zwischen den beiden Gay-Lussac-Türmen, und nachdem die Gase den ersten dieser Türme passiert haben, der ihnen die Nitroseverbindungen entzogen hat, nur mit einigen Prozenten an Sauerstoff, mit größeren Quantitaten an Stickstoff und mit geringen Spuren von Säuredämpfen zu tun, und ferner sind diese Gase kalt und trocken, wodurch eine größere Haltbarkeit des Ventilators bedingt ist.

2. läßt sich der Apparat an dieser Stelle ohne Schwierigkeit auf den Boden unter den Kammern aufstellen, da man bei den Gay-Lussac-Türmen wohl immer genügend Platz hierfür hat. Es läßt sich also die Einschaltung des Ventilators auch bei vorhandenen Systemen stets ausführen, während dieses bei einer Einschaltung vorn und bei bestehenden Anlagen durch die Nähe der Kiesöfen, der Reservoire, der Hebevorrichtung für die Berieselungssäuren und durch die sonstigen Betriebsmanipulationen, die sich hier abspielen, häufig seine Schwierigkeiten hat, ja in manchen Fällen unmöglich ist.

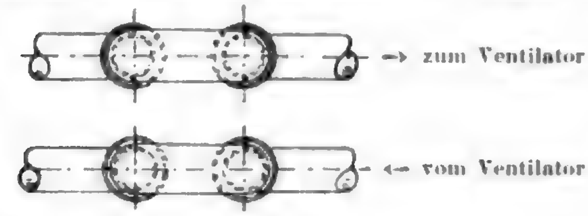
3. kann man den Ventilator samt den erforderlichen Verbindungsrohren während des Betriebes montieren, da die erforderlichen Lötungen an kalten und dazu an sauren Gasen armen Stellen vorzunehmen sind, was beim Glover-Turm bekanntlich nicht der Fall ist.

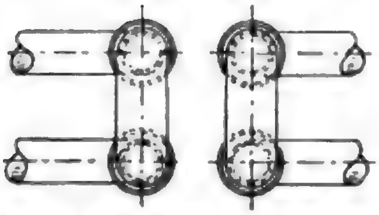
4. bietet die Aufstellung des Ventilators hinten bei späteren Reparaturen und bei undichten Stellen in den Kammerwänden und in den Decken den Vorteil, daß die erforderliche Auswechslung schnell

und leicht auszuführen ist, während dieses bei einem mit Überdruck arbeitenden System seine großen Schwierigkeiten haben dürfte.

5. bewerkstelligt sich die eventl. Ausschaltung des Ventilators an dieser Stelle in leichtester und bei der von uns gewählten Konstruktion in einfachster Weise, wie aus nachstehender Skizze ersichtlich ist: auch hier sprechen die kalten und an Säuredämpfen armen Gase erleichternd mit.

Stellung der Leitungen beim Betrieb mit Ventilator.





Stellung der Leitungen bei ausgeschaltetem Ventilator.

6. ist der Ventilator hinten ein idealer Regulierapparat, der die durch die Gay-Lussac-Türme erzeugten Widerstände, und ferner auch jeglichen Einfluß, der durch Wind und Wetter hervorgerufen ist, vollkommen und in denkbar einfachster Weise aufhebt. Dabei ist der von uns gewählte Apparat in seiner Anschaffung billig und von langer Lebensdauer.

Wir haben nach dieser Anordnung, also mit der Einschaltung des Ventilators hinten, jetzt ca. 150 Kammersysteme in allen Größen und in allen Industrieländern und häufig in den kompliziertesten Ausführungen, soweit es sich um alte von uns rekonstruierte Kammersysteme handelt, in Betrieb, mit denen wir bei sachgemäßer Leitung des Betriebes seit Jahren die ausgezeichnetsten Resultate erzielt haben. Es liegt also für uns kein Grund vor, diesen Standpunkt zu verlassen und unseren Klienten andere Anordnungen zu empfehlen, von denen wir überzeugt sind, daß sie bei späterem Betriebe nicht so funktionieren, wie es unsere Einrichtung und unsere Anordnung tut.

Wir unterlassen es, auf die Niedenführsche Aufstellung des Ventilators zwischen dem Glover-Turm und dem Denitrifikator heute näher einzugehen, da dies ja, wie bereits mehrfach von uns erwähnt, durch Dr. Neumann und Dr. Raabe und neuerdings durch Dr. Schliebs geschehen ist. Die Einwände des letzteren gegen unsere Aufstellung möchten wir jedoch mit einigen Worten berühren, soweit dieses ohne nähere Kenntnis der von ihm angeführten Kammersysteme möglich ist.

Wenn das von Dr. Schliebs aufgeführte System A (diese Z. **18**, Heft 48 [1905] bezüglich der Öfen und Kammern an der Grenze seiner Leistungsfähigkeit angelangt war, so kann selbstverständlich auch der Ventilator keinen durchschlagenden Erfolg und keine Erhöhung der Produktion, wozu in erster Linie eine erhöhte Zufuhr von schwefliger Säure erforderlich ist, ergeben. Es ist uns deshalb unverständlich, wie Dr. Schliebs gerade diese Anlage gegen die Anordnung eines Ventilators hinten aufführt. — Wir vermuten übrigens, daß sich die dieses System betreffenden Mitteilungen auf eine niederrheinische Schwefelsäurefabrik beziehen, welche wir selbst vor einigen Jahren besichtigt haben, und sollten unsere Vermutungen richtig sein, so können wir nur konstatieren, daß zurzeit unseres damaligen Besuches der Ventilator vollkommen verkehrt aufgestellt war.

Die Verhältnisse des von Dr. Schliebs auf der gleichen Seite aufgeführten Systemes B entziehen sich nach den dürftigen Angaben darüber jeglichen Urteils; wenn aber tatsächlich die Produktion resp. Kiescharge nach Einschaltung des Hartbleiventilators b vor dem Gay-Lussac-Turm um 20—25% sank und der Salpeterverbrauch um 30—40% stieg, so behaupten wir — und wir zweifeln nicht daran, daß uns jeder Schwefelsäuretechniker, welcher mit unseren diesbezüglichen Einrichtungen gearbeitet hat, darin zustimmen wird —, daß sonstige schwerwiegende Fehler in der Anlage oder in der Betriebsleitung obwalteten, die diese Resultate bedingt haben.

Wir plazieren den Ventilator ausschließlich, wie bereits mehrfach betont, an die von Dr. Schliebs aus „theoretischen und praktischen Erfahrungen für die am wenigsten günstig" bezeichnete Stelle; leider werden diese theoretischen Gründe nicht näher motiviert, und können wir Herrn Dr. Schliebs daher nur erwidern, daß wir in allen Anlagen, die wir ausführten, bei sachgemäßer Leitung mindestens 20—30% Mehrleistung, häufig sogar eine solche von 80—100% erreicht haben.

Wenn Dr. Schliebs eine rheinische Fabrik mit Ventilator vor dem Glover-Turm und in Verbindung mit Herreshoff-Öfen sehr gut arbeiten sah, so dürften wir wohl nicht fehlgehen, wenn wir vermuten, daß es sich um ein sehr großes Werk in unserer allernächsten Nachbarschaft handelt. Ist diese Voraussetzung richtig, und hätte Herr Dr. Schliebs sich dann näher erkundigt, so dürfte er bemerkt haben, daß auch dieses System mit einem Ventilator hinten zwischen den Gay-Lussac-Türmen arbeitet. Dieser Ventilator wurde vor der Aufstellung der Herreshoff-Öfen bei dem betreffenden System eingeschaltet, und stieg hierdurch und in Verbindung mit unserer Wasserzerstäubung die Leistung desselben um ca. 85% bei gleichzeitiger, nicht unwesentlicher Reduktion des Salpeterverbrauchs.

Wir möchten dann noch in nachstehendem auf einige Neuerungen hinweisen, die wir beim Bleikammerprozesse eingeführt haben, und die allgemeineres Interesse finden dürften, zumal die Schwefelsäurefabrikation bei den teilweise sehr gedrückten Preisen der Säure und bei der enormen Zunahme des Bedarfs an Schwefelsäure von großer Wichtigkeit geworden ist.

Digitized by Google

Nur diejenige Fabrik kann unseres Erachtens unter den heutigen Bedingungen und Verhältnissen konkurrenzfähig bleiben, welche durch ihre Einrichtungen in der Lage ist, ihre Generalunkosten und die Verzinsungs- und Amortisationsquoten, auf die erzeugte Säure verrechnet, auf ein Minimum zu beschränken: dieses ist aber nur durch den Intensivbetrieb möglich.

Die wesentlichsten Punkte, auf denen dieser beruht, und durch deren Befolgung wir in unseren Einrichtungen nachweislich Leistungen von 8—10 kg Kammersäure von 53° Bé. per cbm und innerhalb 24 Stunden erzielen, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Rationellste Konstruktion der Kammern, der Türme und ihrer Verbindungen untereinander.

2. Wasserzerstäubung in den Kammern und vollkommenster Ersatz des bisher angewendeten Wasserdampfes durch kaltes zerstäubtes Wasser.

3. Aufstellung des Ventilators, um die Geschwindigkeit der Gase und damit deren Zusammensetzung zu regeln.

4. Exakteste, genau dem jeweiligen Bedarf angepaßte Zuführung von Salpetersäure resp. von Salpeter in Lösung durch Zerstäubung.

5. Künstliche Kühlung der Endgase der letzten Kammer vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussac-Turm, unter gleichzeitiger Kondensation der in diesen Endgasen enthaltenen Wasserdämpfe.

6. Intensive und natürliche Kühlung der Kammerwände.

7. Einrichtung von zwei ersten Kammern anstatt der bisher üblichen einen.

Über die Punkte 1—3 dürften sich weitere Mitteilungen erübrigen, da die Vorteile, welche in den Konstruktionen der einzelnen Teile eines Kammersystems, und in den beiden Punkten 2 und 3 begründet sind, jetzt wohl von allen Schwefelsäuretechnikern anerkannt werden. Im übrigen haben wir uns über die hierin liegenden Vorteile auch schon in dieser Z. **16**, 1903 eingehend geäußert. Wir haben diese Mitteilungen und speziell diejenigen über die Wasserzerstäubung ferner durch eine kleine Broschüre im September v. Js. ergänzt, in der wir die Fortschritte besprachen, die wir seit unseren früheren Veröffentlichungen in der Konstruktion der Wasserzerstäuber gemacht, und die uns in die Lage gebracht haben, den bisherigen Wasserdampf in allen Kammern eines Systems durch kaltes Wasser zu ersetzen, und damit bei Neuanlagen den Dampfkessel gänzlich zu beseitigen, soweit es sich um den eigentlichen Schwefelsäurebildungsprozeß handelt. Wir wiesen in dieser Broschüre, welche Interessenten auf Wunsch gern zur Verfügung steht, an einem Systeme von einer täglichen Leistung von 20 t Kammersäure von 53° Bé. rechnerisch nach, daß sich durch diese Verbesserungen für ein derartiges System neben einer Mehrproduktion von 5 t Kammersäure täglich, eine Ersparnis von M 9—10 000 per Jahr ergibt. Wir sind in der Lage, diese Resultate bei vielen Anlagen nachzuweisen, sowie unsere Mitteilungen durch Zeugnisse erster Firmen zu erhärten, in denen durchweg diese Vorzüge anerkannt und die vollste Zufriedenheit über die erzielten Resultate zum Ausdruck gebracht werden. Auch in den Vereinigten Staaten, in denen die Wasserzerstäubung noch neu war, und in der Zwischenzeit durch uns und in Verbindung mit dem Bureau des Herrn Peter S. Gilchrist eingeführt wurde, haben unsere Einrichtungen ausgedehntesten Eingang gefunden, und selbst das konservative Großbritannien verschließt sich nicht mehr gegenüber den Vorteilen, welche in unserer Wasserzerstäubung und in dem Ventilatorenbetrieb begründet sind.

Wir gehen dann zu Punkt 4, die Einführung der Salpetersäure, resp. der Salpeterlösung, über.

Der gute Gang des Kammersystems wird bekanntlich sehr von der gleichmäßigen Zuführung der Salpetersäure in den als Denitrifikator dienenden Glover-Turm beeinflußt. Nun wandte man früher, und wendet man auch jetzt noch in der Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken für diesen Zweck eine Mariottésche Flasche oder ein anders gestaltetes Gefäß mit Hahn an, aus welchem die Salpetersäure dem Glover-Turm durch ein durch die Decke reichendes Trichterrohr zugeführt wird. Diese Art der Einführung hat den Nachteil, daß die Menge der durch den Hahn ablaufenden Säure durch den jeweiligen Säurestand in dem Gefäß beeinflußt wird, was bei der verhältnismäßig geringen Menge, um die es sich handelt, nicht ohne Bedeutung ist, und ferner versetzt sich der Ablaufhahn mit etwaigen, in der Salpetersäure enthaltenen Verunreinigungen sehr leicht, wodurch die Zuführung der Salpetersäure zeitweise ganz unterbrochen werden kann, wie das jedem Schwefelsäuretechniker bekannt ist.

Wir vermeiden diese unliebsamen Störungen dadurch, daß wir 3 durch Glasheber miteinander verbundene Gefäße neben der Glover-Turmdecke aufstellen, von denen das erste zur Ein- und Nachfüllung der Säure und das zweite als Filter dient; die filtrierte Säure gelangt dann durch einen dritten Heber in das letzte Gefäß, von welchem sie durch ein besonders gebogenes Glasrohr, zum Trichterrohr in der Glover-Turmdecke abläuft. Dieses Glasrohr ist dadurch graduiert, daß sein Ablaufschenkel an seinem Ende zusammengezogen und auf eine geringere Öffnung reduziert worden ist. Wir sehen von diesen graduierten Schlußhebern mehrere, vorher genau auf die per Zeiteinheit ablaufende Säuremenge geeichte vor, und sind wir durch Wechseln dieser Heber in der Lage, die jeweilig für den Gang des Prozesses erforderliche Menge per Zeiteinheit mit mathematischer Genauigkeit einzustellen, und dadurch die Zuführung auch tatsächlich in präzisester Weise zu erreichen.

Überall, wo wir dieses System der Zuführung der Salpetersäure einführten, haben wir nicht nur eine vollkommene Regelmäßigkeit in den Reaktionen, sondern auch eine wesentliche Verminderung des Bedarfs an dieser Säure konstatieren können; in einzelnen Fabriken betrug diese 0,4%, vom ersten Tage ab, und zwar bei Systemen, welche auch vorher nicht allzu ungünstig arbeiteten.

In denjenigen Fabriken, in denen die Frage der Reinheit der erzeugten Schwefelsäure weniger von Bedeutung ist, und in welchen dieselbe, unbeschadet ihrer späteren Verwendung, einige Spuren

von Bisulfat enthalten darf, empfehlen wir die Zerstäubung einer Salpeterlösung von ca. 5—8° Bé.

Wir benutzten hierfür früher den sogenannten Potut-Apparat, sind hiervon jedoch seit ca. 2 Jahren abgekommen, weil dieser Apparat den Nachteil hat, daß zur Zerstäubung Dampf in Frage kommt, der dazu noch an einer Stelle eingeführt wird, an der ohnehin schon genügend Dampf vorhanden ist, und an welcher man dem Bleikammerprozeß Wärmeeinheiten entziehen sollte, anstatt ihm solche zuzuführen.

Diese Übelstände haben wir dadurch beseitigt, daß wir die Zerstäubung der filtrierten Salpeterlösung nach dem gleichen Prinzipe und durch komprimierte Luft ausführen, nach welchem wir bei unserer Wasserzerstäubung für den Bleikammerprozeß arbeiten. Auch die bei ersterer in Frage kommende Apparatur ist, abgesehen von einigen Modifikationen, die gleiche; die Zerstäubung selbst erfolgt in der ersten Kammer.

In verschiedenen nach dieser Methode arbeitenden Fabriken von einer Leistung von 8 kg 53er Säure beträgt der mittlere Salpeterverbrauch nicht mehr als 0,45—0,50%, wodurch die Unkosten für den letzteren auf M 0,10 pro % kg erzeugte Säure herabgedrückt worden sind.

Punkt 5. Künstliche Kühlung der Endgase der letzten Kammer vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussac-Turm unter gleichzeitiger Kondensation der in diesen Endgasen enthaltenen Wasserdämpfe.

Lüty hat sich in seinem Vortrage in Bremen (d. Z. **18**, 1256 [1905]) veranlaßt gesehen, diese von uns eingeführte Kühlung der Endgase einer wenig wohlwollenden Kritik zu unterziehen. Befremdend ist es dieser Kritik gegenüber, daß Niedenführ dann diese Gaskühlung in dem von ihm vorgeschlagenen Kammersystem (**18**, Fig. 4, 1262), in welchem das enorme Quantum von 80 tons Kammersäure von 50° Bé. per Tag dargestellt werden soll, doch vorsicht, ja unseren Apparat anscheinend genau kopiert — Wir dürften danach in der Annahme wohl nicht fehlgehen, daß Genanntem nachträglich der Gedanke gekommen sein dürfte, daß doch wohl etwas Gutes an dieser Kühlung sein könne, daß es aber, um dem eigenen Widerspruche zu begegnen, angezeigt sei, unserem Apparat einen Plattenturm hinzuzufügen. Wir verkennen die vorzüglichen Eigenschaften dieses letzteren Apparates nicht, ob der Effekt durch diesen in gleich einfacher und vollkommener Weise erreicht wird, wie durch unseren, in seiner Anschaffung sehr billigen Apparat, möchten wir aber bezweifeln.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die von den Endreaktionen in der letzten Kammer abgeleiteten Gase namentlich während der heißen Sommermonate eine ziemlich hohe Temperatur zeigen, und daß dieselben überdies eine mehr oder minder große Menge von Wasserdampf aufweisen, die in den Gay-Lussac-Turm geleitet, die 60° Bé. Berieselungssäure desselben unfehlbar verdünnen, und dadurch eine schlechte Wiedergewinnung der Nitroseverbindungen herbeiführen. Es müssen daher diese beiden Übelstände unbedingt beseitigt werden, und war dieses die Erwägung, welche uns zur Konstruktion des in Frage stehenden Rippenrohrkühlers veranlaßte, den wir trotz Lüty-Niedenführ seit einer Reihe von Jahren mit bestem Erfolge anwenden. Wir können Genannten daher diese Anordnung nur auf das wärmste empfehlen, und geben wir ihnen im voraus die Versicherung, daß sie ihre bisherige Ansicht sicherlich ändern werden, vorausgesetzt, daß die Anwendung des Apparates in richtiger und sachgemäßer Weise erfolgt.

Wir schalten den Apparat zwischen der letzten Kammer und dem ersten Gay-Lussac-Turm ein. Die Konstruktion desselben ist schon durch den Namen angedeutet, den wir dem Apparat gegeben haben. Eine größere Anzahl von Bleirohren bestimmten Querschnitts, die zur Erhöhung ihrer Kühlfläche nach außen hin mit Rippen versehen sind, und deren Gesamtquerschnitte in einem bestimmten Verhältnis zu dem jeweilig für das betreffende System in Frage kommenden Gasquantum stehen, sind dadurch zu einem an sich geschlossenen Apparat vereinigt, daß an beiden Enden der gesamten Rippenrohre Bleikästen von bestimmten Querschnitts- und Höhenverhältnissen angeordnet sind, und zwar derart, daß die Rippenrohre mit einer gewissen Neigung in die Stirnwand des einen Kastens einmünden; durch diese Neigung der Rohre ist das in denselben und aus den Endgasen kondensierte Wasser gezwungen, nach dem betreffenden Kasten abzulaufen, aus welchem es dann selbsttätig entfernt wird. Das gesamte vorstehend skizzierte Kühlsystem ist in einen großen mit Wasserkühlung ausgerüsteten Bleikasten eingebaut. Die aus der letzten Kammer kommenden Endgase treten in den einen der Röhrenkästen ein, durchstreichen die Rippenrohre und treten dann aus dem anderen Endkasten, von ihrer Feuchtigkeit befreit und in abgekühltem Zustande, zum ersten Gay-Lussac-Turm über, der mit den nach vorstehender Weise vorbereiteten Gasen seine Funktionen in idealer Weise erfüllt.

Punkt 6. Intensive und natürliche Kühlung der Kammerwände.

Um die Kondensation der Säure im Verhältnis zu ihrer Bildung in den Bleikammern zu befördern, und um einen Teil der Wärmeeinheiten, welche sich infolge der Reaktionen der Kammergase untereinander entwickeln, abzuleiten, konstruieren wir die Kammern derart, daß etwaige Hindernisse in der Berührung der äußeren abkühlend wirkenden Luft mit den Bleiwänden nach Möglichkeit vermieden werden. Wir schließen zur Erreichung dieses Zieles sämtliche Querriegel aus und ordnen die mit einer Ecke rechtwinklig zum Kammerblei aufgestellten vertikalen Kammerpfosten in Abständen von 1,50—1,70 m zueinander an. Die Wände selbst und auch die Decken hängen wir durchweg an Rundeisen auf, über welche sich beiderseitig mit dem Kammerblei verlötete Bleilappen legen, so daß die äußere Luft auch hier überall und ungehindert leicht einwirken kann.

Wir unterstützen endlich die Abkühlung der Wände in bekannter Weise dadurch, daß wir die Fußböden der Kammergänge aus Latten herstellen, durch deren Zwischenfugen die Luft frei hindurch treten kann. Zur Beförderung dieses an den Bleiwänden ständig emporstreichenden Luftstromes versehen wir dann, in ebenfalls bekannter Art, das

Digitized by Google

Kammergebäude mit einem auf seine ganze Länge verlaufenden Dachreiter.

Punkt 7. Einrichtung von 2 ersten Kammern anstatt der bisher üblichen einen.

In einem aus 3 Kammern bestehenden System haben wir bei normalem Gange desselben ca. 75% der Gesamtleistung in der ersten Kammer, ca. 20% in der zweiten und ca. 5% in der letzten Kammer; die Leistung per cbm ist danach und naturgemäß in der ersten Kammer eine ganz wesentlich größere als in den beiden anderen. Hierdurch erwächst aber bei großen Systemen mit hoher Produktion der Nachteil, daß die Temperaturen in der ersten Kammer trotz Wasserzerstäubung und trotz natürlicher Kühlung der Kammerwände und Decken unvorteilhaft werden können, namentlich ist dieses in den heißen Sommermonaten oder in Ländern mit heißem Klima der Fall.

Dieses hat uns bewogen, anstatt der bisherigen einen ersten Kammer, deren zwei erste anzuwenden, auf welche wir dann die vom Glover-Turm kommenden Gase gleichmäßig verteilen. Auf diese Weise erzielen wir eine wesentlich intensivere Produktion, reduzieren den Salpeterverbrauch und haben den weiteren Vorteil der bedeutend reduzierten Temperatur.

Die u. a. in Nantes erreichten Leistungen bis zu 10 kg Kammersäure von 53° Bé. und darüber per cbm, und zwar während der Sommermonate, gaben uns den Beweis, daß unsere Erwägungen durchaus richtige waren, und daß man auf diese Weise ohne Erhöhung des Anlagekapitals und auf leichteste Art zu bis dahin unbekannten Resultaten kommt, und zwar, was wir besonders betonen möchten, dauernd, und ohne eine frühzeitige Beschädigung der Bleiwände befürchten zu müssen.

Schließlich möchten wir noch auf die überaus günstigen Resultate hinweisen, welche mit den mechanischen Röstöfen erzielt worden sind, Resultate, welche diesen letzteren immer mehr den Vorrang vor den Handöfen sichern. Um so befremdlicher ist es, daß Lüty auch hier wieder zu anderen Resultaten kommt. Seine diesbezüglichen Ausführungen wurden in der Zwischenzeit von E. W. Kauffmann (vgl. diese Z. **18**, 1628 [1905]) widerlegt. Jeder Schwefelsäuretechniker, welcher mit gut konstruierten und namentlich auch richtig aufgestellten mechanischen Öfen arbeitet, wird Kauffmann aus vollster Überzeugung zustimmen, daß die von ihm hervorgehobenen Vorteile dieser Öfen eher zu niedrig, als zu hoch bewertet sind: um so erstaunlicher ist daher obiges Urteil.

Wir hoffen, daß wir mit unseren vorstehenden Ausführungen neue Anregung gegeben haben, um auf dem betretenen Wege der Vervollkommnung des Bleikammerprozesses weitere Schritte vorwärts zu machen, und denselben dadurch seiner höchsten Vollendung zuzuführen. Wir fassen dieses zu erstrebende Ziel dahin zusammen, die Einrichtung eines Bleikammersystems so zu gestalten, daß die Herstellungskosten und die Generalunkosten, die Verzinsungs- und Amortisationsquoten auf die erzeugte Säure berechnet, auf ein Minimum beschränkt bleiben, ohne daß der Apparat einem frühzeitigeren Ruin ausgesetzt ist, als es bei den gewöhnlichen alten Systemen der Fall war.

Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen?

Von V. Hassreidter-Trooz.

(Eingeg. d. 30./12. 1905.)

Bekanntlich gibt der Totalschwefelgehalt einer gerösteten Blende kein Kriterium ab, ob die Röstung gut oder schlecht ausgeführt wurde, und es kann beispielsweise der Fall eintreten, daß eine Blendesorte mit 3% Totalschwefel im Röstgut als zufriedenstellend, eine solche mit 2% aber als ungenügend geröstet zu betrachten ist. Dies hat, wie weiter bekannt ist, darin seinen Grund, daß gewisse, fast nie fehlende Begleiter der Blenden, wie Blei (als Bleiglanz), Kalk, Magnesium und Baryum (als Carbonate oder als Sulfate), während der Röstung ganz oder teilweise in Sulfate verwandelt werden bzw. als solche im Röstgut verbleiben.

Der in Form von solchen Sulfaten zurückbleibende Schwefel kann einerseits für die Schwefelsäureausbeute nicht mehr in Betracht kommen, kann aber auch andererseits vom Konsumenten der gerösteten Blende nicht Grund einer berechtigten Reklamation sein. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, herrscht in manchen industriellen Bezirken die den Produzenten sowohl als auch den Konsumenten bindende Übereinkunft, daß als „schädlicher" bzw. noch „austreibbarer" Schwefel die Differenz zwischen Totalschwefelgehalt (a) und der Summe des an die oben aufgeführten Elemente (als Sulfate gedacht) gebundenen Schwefels (b) zu verstehen ist. Dabei geht man stillschweigend von der übrigens noch nicht bewiesenen Annahme aus, daß die oben aufgeführten Elemente bei der Röstung vollständig in Sulfate übergeführt werden und auch nicht mehr zu entschwefeln sind.

Diese Ansicht finden wir z. B. auch in Lunges „Taschenbuch" vertreten, doch soll hier umsoweniger ein Vorwurf gegen dieselbe erhoben werden, als der Verfasser dieser Zeilen selbst einen bescheidenen Teil der Verantwortung dieser Angaben seinerzeit übernommen hat.

Halten wir an der oben gegebenen Definition des „schädlichen" Schwefels vorläufig fest, so ergibt sich, daß die Differenz $a - b = c$ demjenigen Schwefel entspricht, der als Zinksulfatschwefel (d) und als Sulfidschwefel (e) noch im Röstgut verblieben ist. Es erhellt daraus, daß $a - b = c = d + e$ ist.

Nebenbei bemerkt, sei hier von dem in gerösteten Blenden problematischen Vorhandensein von basischem Zinksulfat abgesehen, doch wollte ich auch diesen Punkt berührt haben.

Es fragt sich nun, ob es vorteilhafter ist, die Größe c aus der Differenz von $a - b$ oder aus der Summe von $d + e$ zu bestimmen.

Die Beantwortung dieser Frage mögen folgende Betrachtungen erleichtern.

Geleitet vom ganz allgemeinen Standpunkt analytischer Bestimmungen muß zugegeben werden, daß Differenzmethoden umso schwankendere Resultate ergeben werden, je kleiner die zu ermittelnde Differenz ist, und je größer die Anzahl der hierzu nötigen analytischen Bestimmungen wird. — Die Schattenseiten der Differenzmethode treten im gegebenen Falle besonders hervor, denn einerseits beträgt die Differenz $a-b$ selten mehr als 1% vom Gewicht des Röstgutes, anderseits müssen in vielen Fällen vier oder fünf analytische Bestimmungen zur Ermittlung dieser Differenz ausgeführt werden.

Was weiter gegen die Differenzbestimmung des wie oben definierten „schädlichen" Schwefels spricht, ist der Umstand, daß wir über den bei der Röstung resultierenden Sulfatisierungsgrad des Bleies und der Magnesia noch recht im Unklaren sind. — Die Bildung von Bleisulfat kann beispielsweise durch einen Quarzgehalt der Blende herabgedrückt werden, indem sich Bleisilikat bildet. Was Magnesiumsulfat anbetrifft, so ist dessen Beständigkeit bei der in Röstöfen erzielbaren Temperatur noch sehr fraglich.

Man hat nun diese beiden bei der Differenzbestimmung des schädlichen Schwefels in Betracht kommenden Fehlerquellen dadurch zu umgehen gesucht, daß man den als Sulfate wirklich vorhandenen Schwefel durch gewisse Lösungsmittel auszieht und direkt bestimmt und ihn dann vom Totalschwefel abzieht.

Als Lösungsmittel für Sulfate könnten sowohl essigsaures Ammonium in essigsaurer Lösung, als auch Salzsäure (bei Luftabschluß zur Verhütung der Oxydation des frei werdenden Schwefelwasserstoffs) dienen, doch stoßen wir hierbei auf neue Schwierigkeiten. Denn wenn auch angenommen werden kann, daß Gips ($CaSO_4 . 2aq$) in essigsaurem Ammonium löslich ist, so sind wir über den Erfolg des Extraktionsverfahrens in bezug auf hocherhitztes wasserfreies Calciumsulfat noch wenig unterrichtet. Bei Anwendung von Salzsäure als Extraktionsmittel tritt ein anderer Übelstand hervor, indem das durch heiße Salzsäure gelöste Bleisulfat beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen wird und daher der Bestimmung entgeht. — Bei Anwendung dieses Verfahrens, sei es die Extraktion mittels Ammoniumacetat, sei es mittels Salzsäure, geht auch das im Röstgut vorhandene Zinksulfat in Lösung über, muß also separat dadurch bestimmt werden, daß man eine nicht zu geringe Menge geröstete Blende mit Wasser auszieht, das in Lösung übergegangene Zink bestimmt und als Schwefel in Rechnung zieht.

Bezeichnet man mit f den extrahierten Sulfatschwefel, so ergibt sich der Gehalt an „schädlichem" Schwefel aus der Formel $c = a - (f + d)$.

Aus den obigen Betrachtungen wird sich ergeben, daß eine exakte Bestimmung des „schädlichen" Schwefels auf mancherlei Schwierigkeiten stößt, doch können dieselben dadurch umgangen werden, daß man den schädlichen Schwefel nicht nach einer der beiden erwähnten Differenzmethoden, sondern durch direkte Bestimmung des Zinksulfatschwefels (d) und des Sulifdschwefels (e), also aus der Summe $d + e$ in folgender Weise ermittelt:

Z i n k s u l f a t s c h w e f e l. Man extrahiert in einem 1/4 l-Kolben 25 g des Röstgutes mit warmem Wasser, füllt nach dem Erkalten mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in 200 ccm des Filtrats das Zink (plus eventuell mitgelöstes Kadmium) nach der S c h a f f n e r schen Methode. — 65,4 Teile Zink entsprechen 32,06 Teilen Schwefel als Zinksulfat vorhanden.

S u l f i d s c h w e f e l. 2—3 g Röstgut werden nach V. H a s s r e i d t e r und P. V a n Z u y l e n (Bull. Soc. chim. Belgique **18**, 11. 12.)*) mittels Zinnchlorür-Salzsäure (30 g chem. rein Zinn in 1 l Salzsäure 1.19 gelöst) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben kochend gelöst und der q u a n t i t a t i v in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch eine mit 30—40 ccm Bromsalzsäure beschickte Zehnkugelröhre geleitet, wobei die Umsetzung in Schwefelsäure stattfindet.

Bromsalzsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen, weil erstere gestattet, den Verlauf der Oxydation im Zehnkugelrohr, die sich durch allmähliche Entfärbung des Oxydationsmittels kundgibt, zu verfolgen, und man daher stets in die Lage gesetzt ist, zu erkennen, ob das Oxydationsmittel im Überschuß vorhanden war. — Nach Entfernung des überschüssigen Broms und annähernde Neutralisation der Salzsäure mittels Natriumcarbonat, wird die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid gefällt,

Abgesehen davon, daß wir durch die eben kurz beschriebenen Bestimmungen des Zinksulfat- und Sulfidschwefels in die Lage gesetzt sind, den für den Zinkhüttenmann schädlichen Schwefel in exakter und verhältnismäßig rasch auszuführender Weise zu bestimmen, hat die getrennte Bestimmung dieser Schwefelverbindungen noch den Vorteil, daß sie dem Rösthüttenmann gewisse Fingerzeige gibt, ob und wie er seine Röstung abzuändern hätte. — Ein hoher Prozentgehalt an Zinksulfatschwefel besagt z. B., daß die Temperatur auf der letzten Etage nicht hoch genug ist, oder daß zuviel Luft in den Ofen tritt; ein hoher Prozentsatz an Sulfidschwefel würde darauf hindeuten, daß lokale Schmelzung von Sulfiden stattgefunden habe (welche später äußerst schwer zu entschwefeln sind), daß das Röstgut nicht genügend durchgearbeitet wurde, oder daß Luftmangel im Ofen herrscht. — Also auch vom rein praktischen Standpunkt dürften die oben vorgeschlagenen getrennten Bestimmungsmethoden einigen Wert haben.

Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen).

Von Dr. Ernst Rüst-St. Gallen, Schweiz.

(Eingeg. d. 28. 12. 1905.)

Die Bestimmung des sog. festen Formaldehyds nach der Wasserstoffsuperoxydmethode zeigt, sowohl in der von B l a n k und F i n k e n b e i n e r[1]) angegebenen, als auch in der von W o l f f[2]) modi-

*) S. auch diese Z. **18**, (R) 1777 (1905).

[1]) Berl. Berichte **31**, 2979 (1898).

[2]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1900, 78.

Digitized by Google

fizierten Form, im technischen Laboratorium verschiedene Übelstände. Erstens müssen die nötigen Normallösungen besonders hergestellt werden, zweitens sind kleinere Ablesungsfehler von großem Einflusse auf das Endresultat (bei Blank und Finkenbeiner entspricht $^1/_{10}$ ccm ca. 0,6%, bei Wolff sogar ca. 3%) und drittens ist der Farbenumschlag bei Anwendung von Lakmus oder Methylorange nicht besonders scharf. Um diesen Übelständen, die in einem Laboratorium, wo nur hier und da Formaldehydanalysen ausgeführt werden, sich besonders bemerkbar machen, zu begegnen, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das größere Substanzmengen, $^1/_1$ Normallösungen und Phenolphtaleïn anwenden läßt. Die Vorschrift lautet:

In einen ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyer mit aufgesetztem Trichter wird aus einem Wägegläschen ca. 1,9—2,0 g des fein pulverisierten Trioxymethylens gebracht. Hierauf wird aus einer Bürette (von mindestens 75 ccm Inhalt) ca. 70 ccm Normallauge zugegeben, wobei gleichzeitig das an dem Trichter haftende Trioxymethylen in den Kolben gespült wird. Nach kurzem Umschütteln löst sich der Kolbeninhalt. Jetzt wird im Verlaufe einer Stunde ca. 9—10 g reines 30%iges, säurefreies Wasserstoffsuperoxyd („Perhydrol Merck") zugefügt, erst in kleinen Portionen und längeren Zwischenräumen, damit keine zu starke Erwärmung und heftiges Schäumen auftritt, später in etwas größerer Menge und schneller. Nach zweistündigem Stehen setzt man den Erlenmeyer (immer mit aufgesetztem Trichter) auf ein Drahtnetz und erwärmt erst vorsichtig und schließlich bis zum Sieden, damit alles überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, da dasselbe bei der nachfolgenden Titration das Phenolphtaleïn zerstören würde. Jetzt nimmt man den mit Wasser gut abgespülten Trichter weg, gibt 1—2 Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung zu, versetzt mit Normalschwefelsäure in geringem Überschuß und titriert mit Normallauge zurück. (Die Lauge wird aus der am Anfang benutzten Bürette zugegeben, die man dann nur am Anfang und Schluß des Versuches abzulesen hat; damit vermeidet man einen doppelten Ablesungsfehler.) 1 ccm Normallauge entspricht 0,03 g CH_2O.

Auf einen allfälligen Alkali- oder Säuregehalt der Pastillen prüft man erst qualitativ, indem man eine Pastille in siedendem Wasser löst und dann etwas Phenolphtaleïn zusetzt. Falls sich dieses nicht rötet, gibt man einen Tropfen $^1/_{10}$ n.Alkali, um durch die eintretende Rotfärbung auch die Abwesenheit von Säure festzustellen. Sollte man Alkali oder Säure finden, so müssen sie titrimetrisch bestimmt und bei der Berechnung des Formaldehydgehaltes in Berücksichtigung gezogen werden.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich die verschiedenen Sorten Formaldehydpastillen nicht nur durch den Formaldehydgehalt, sondern auch durch die Menge von kohligen Substanzen, die sich beim Verdampfen bilden, unterscheiden. Ob und inwieweit das der Fall ist, erfährt man, wenn man eine Pastille bei gelinder Wärme in einer Platinschale anzündet und dann von selbst weiter abbrennen läßt.

Chemisches Laboratorium des Kantons St. Gallen.

Essigsaure Gold-Doppelsalze. Kristallisiertes Aurylhydroxyd-Baryum.

Aus dem Laboratorium der Versuchsstation der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M.

Von Dr. F. Weigand-Frankfurt a. M.

(Eingeg. d. 28./12. 1905.)

Eisessig löst bei anhaltendem Kochen wesentliche Mengen von Goldhydroxyd. Versuche, aus einer solchen Lösung essigsaures Gold abzuscheiden, führten zu keinem positiven Ergebnis, was ja auch bei dem ausgesprochenen Säurecharakter des Goldoxydhydrates kaum zu erwarten war. Behandelt man dagegen die durch Fällen von Goldchloridlösungen mit Baryum, Calcium und Strontiumhydroxyd zuerst von Figuier dargestellten Erdalkali-Goldoxydverbindungen in noch feuchtem Zustande mit kochendem Eisessig, so erhält man eine schwachhellgrüne Lösung, aus welcher sich beim Erkalten in guter Ausbeute schön ausgebildete, glänzende Kristalle ausscheiden. Abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig nachgewaschen und zwischen Fließpapier abgepreßt, liefern die lufttrockenen Substanzen bei der Analyse Zahlen, welche diese Salze aus einem Atom Erdalkalimetall, 2 Atomen Gold und 8 Molekülen Essigsäure, teils mit, teils ohne Kristallwasser, bestehend charakterisieren. Analog den Figuierschen Erdalkali-Goldoxydverbindungen lassen sich solche von Magnesium, Blei und Zink herstellen, aus denen durch die gleiche Behandlung die entsprechenden essigsauren Golddoppelsalze gewonnen werden können. Die unten angeführten Analysenwerte, welche an der quantitativen Zusammensetzung keinen Zweifel lassen, führen zu der Annahme, daß hier normale Doppelsalze von essigsaurem Gold mit den Acetaten von Ba, Sr, Ca, Mg und Pb vorliegen, was mit organischen Säuren keine, wohl aber in den Bonsdorfschen Chlor- und Bromdoppelsalzen eine Analogie besitzt. Die Aurate von Kalium und Natrium sind einer gleichen Umsetzung mit Essigsäure nicht fähig, sondern erleiden dabei eine vollständige Zersetzung unter Ausscheidung von Goldhydroxyd. Die essigsauren Golddoppelsalze sind sämtlich mit neutraler Reaktion in Wasser löslich, doch tritt nach mehrstündigem Stehen Zersetzung ein. In organischen Lösungsmitteln lösen sie sich nicht, resp. nur im Verhältnis eines ev. Wassergehaltes derselben. Bei gestörter Kristallisation erhält man die Salze als rein weißes Kristallpulver, während die sich bei ruhigem Erkalten bildenden Kristalle fast farblos sind und bis 5 mm Größe erreichen. Auf dem Platinspatel erhitzt, verflüchtigt sich das Gold teilweise in Form eines roten Rauches. Die sehr große Kristallisationsfähigkeit aus Eisessig sowohl, als auch die Luftbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (die nach 2 Jahren wiederholte Analyse des Strontiumdoppelsalzes derselben Herstellung zeigte genau denselben Au-Gehalt) lassen diese Salze für die Atomgewichtsbestimmung des Goldes in erster Linie geeignet erscheinen.

Bei der Fällung des Goldoxydbaryts hatten sich nach dessen Absaugen in dem klaren Filtrat nach längerem Stehen kleine, gelbgrüne Kristalle

an den Glaswandungen fest angesetzt, die einer Untersuchung unterzogen wurden. Sie sind in Wasser schwer löslich. Die Reaktion der Lösung ist stark alkalisch. Außer Gold, Baryum und den Elementen des Wassers ließ sich darin nichts nachweisen, erstere beiden wurden quantitativ bestimmt und in Mengen gefunden, welche für ein Salz bestehend aus 2 Mol. an Baryum gebundenes Aurylhydroxyd mit 5 Mol. Wasser sprechen.

Analysen.

Baryum-Goldacetat. $Ba(C_2H_3O_2)_2 . Au_2(C_2H_3O_2)_6$. Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
39,11% Au	39,08% Au
13,69% Ba	13,65% Ba
47,20% $C_2H_3O_2$	47,27% $C_2H_3O_2$

Die Essigsäure wurde in allen Fällen durch Abdestillieren mit Phosphorsäure und Titration bestimmt.

Strontium-Goldacetat. $Sr(C_2H_3O_2)_2 . 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
39,91% Au	39,78% Au
8,71% Sr	8,85% Sr
48,00% $C_2H_3O_2$	47,73% $C_2H_3O_2$
3,64% H_2O (berechnet)	3,64% H_2O.

Calcium-Goldacetat. $Ca(C_2H_3O_2)_2 . 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
42,08% Au	41,97% Au
4,42% Ca	4,27% Ca
50,46% $C_2H_3O_2$	50,35% $C_2H_3O_2$
3,41% H_2O (berechnet)	3,41% H_2O.

Magnesium-Goldacetat. $Mg(C_2H_3O_2)_2 . 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$.

Gefunden:	Berechnet:
40,85% Au	40,90% Au
2,56% Mg	2,53% Mg
49,21% $C_2H_3O_2$	49,08% $C_2H_3O_2$
7,49% H_2O (berechnet)	7,49% H_2O.

Blei-Goldacetat. $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Monokline Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
35,58% Au	35,63% Au
18,48% Pb	18,70% Pb
42,48% $C_2H_3O_2$	42,77% $C_2H_3O_2$
2,90% H_2O (berechnet)	2,90% H_2O.

Aurylhydroxyd-Baryum.

$$Ba\left<\begin{matrix}O-AuO\\O-AuO\end{matrix}\right. + 5H_2O$$

Rhombische Kristalle.

Gefunden:	Berechnet:
56,90% Au	57,45% Au
20,49% Ba	20,02% Ba.

Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerales.

Von Henri Angenot-Antwerpen.

(Eingeg. d. 19. 10. 1905.)

Die quantitative Trennung von SnO_2 und WO_3 muß als eine der schwierigeren Operationen der analytischen Chemie bezeichnet werden. Ich hatte Gelegenheit, vor einiger Zeit ein Mineral zu analysieren, das diese beiden Substanzen in ziemlich großen Mengen enthielt. Zwei geschickte Chemiker hatten hierin folgenden Gehalt gefunden:

	A		B
WO_3	20,77	und	23,67
Sn	52,35	und	50,54

Derartige Differenzen durfte man nur auf Fehler in der Methode zurückschreiben, da weder die Geschicklichkeit der Analysierenden, noch die Gleichheit der Proben irgendwie in Zweifel gezogen werden konnten. Ich kam zu der Ansicht, daß die Frage hinreichende Wichtigkeit hätte, um eine einfache und genaue Methode für die Analyse jenes Minerals auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke stellte ich mir Gemische von Wolframsäure und Zinnoxyd in verschiedenen Verhältnissen her und beschäftigte mich zuerst damit, die Wolframsäure darin nach der Methode von Bornträger, die an sich gute Resultate gibt, zu bestimmen. Im Verfolg dieser Arbeiten habe ich jene Methode insofern abgeändert, daß ich das Material eine Viertelstunde mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel schmolz, statt eine Stunde mit Natriumcarbonat. Im übrigen habe ich die Vorschriften von Bornträger genau befolgt. Die von mir erhaltenen Resultate stimmen hinreichend untereinander überein:

		Gefunden nach:		
Mischung I:		Bornträger.		Borntr. abg.
WoO_3	20,00	19,92	und	19,84
SnO_2	60,00	—		—
SiO_2	20,00	—		—
Mischung II:				
WoO_3	50,00	49,50	und	49,62
SnO_2	30,00	—		—
SiO_2	20,00	—		—
Mischung III:				
WoO_3	24,68	24,50	und	24,61
SnO_2	49,02	—		—
SiO_2	26,30	—		—

In dem oben erwähnten Wolfram-Zinnerz fand ich nach der Methode von Bornträger 23,55 und beim Schmelzen mit Natriumsuperoxyd 23,66% WO_3. Durch die kleine Abänderung des Bornträgerschen Verfahrens spart man erheblich an Zeit. Ich habe sie daher auch für die Trennung des Zinns zu verwenden versucht und bin dabei folgendermaßen verfahren:

Ein Gramm Substanz wird fein pulverisiert und in einem Eisentiegel mit 8 g Natriumsuperoxyd innig gemischt. Man erhitzt dann vorsichtig mit einem Bunsenbrenner, bis die Masse richtig fließt, und schwenkt ab und zu den Tiegel. Wenn die Umsetzung vollendet ist, gewöhnlich nach einer Viertelstunde, läßt man abkühlen und nimmt die Schmelze mit Wasser auf. Man gießt die Lösung in einen 250 ccm Kolben (in Gegenwart von Blei muß man erst einige Minuten lang Kohlendioxyd durchleiten!), läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf und filtriert zweimal 100 ccm ab. In der einen Flüssigkeitsmenge bestimmt man WO_3, in der andern SnO_2. Die Wolframbestimmung nimmt man nach Bornträger in folgender Weise vor:

Digitized by Google

„Die 100 ccm (A) aus dem Filtrat (0,4 g) läßt man in eine Mischung von 15 ccm konz. Salpetersäure und 45 ccm konz. Salzsäure einfließen, dampft in geräumiger Porzellanschale ein bis staubtrocken, nimmt mit einer Lösung von 100 g Salmiak, 100 g konz. Salzsäure, 1000 g Wasser auf, filtriert, löst den Rückstand, der außer Wolframsäure noch Kieselsäure und Zinnoxyd enthält, in warmem Ammoniak, wäscht damit das Filter aus, läßt nochmals in eine Mischung von 15 ccm konz. Salpetersäure und 45 ccm konz. Salzsäure einfließen, wie oben, und verdampft abermals bis staubtrocken.

Die so erhaltene und wie oben ausgewaschene Wolframsäure ist frei von Kieselsäure und Zinnoxyd und kann nach dem Glühen direkt gewogen werden." (Z. f. anal. Ch. 1900, 362.)

Zinnbestimmung: 100 ccm des alkalischen Filtrats (entsprechend 0,4 g Substanz) versetzt man mit 40 ccm konz. Salzsäure, wobei Wolfram- und Zinnsäure ausfallen. Man gibt dann 2—3 g reines Zink hinzu. Nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit blau, infolge der Reduktion der Wolframsäure, während das metallische Zinn in Form von grauen Flocken erscheint. Man läßt das Ganze eine Stunde bei 50—60° ruhig stehen. Nach dieser Zeit ist das Zinn in Zinnchlorür übergegangen, während der größere Teil des blauen Wolframoxyds ungelöst bleibt. Man filtriert, wäscht nach und hat so das gesamte Zinn von 0,4 g Substanz in saurer Lösung, zusammen mit etwas Wolframoxyd, das aber nicht weiter stört. Man löst das blaue Oxyd auf dem Filter mit Hilfe von warmem Ammoniak, um sich zu versichern, daß kein metallisches Zinn im Rückstand geblieben ist. Sollte dies der Fall sein, so nimmt man die feinen Partikel in einigen Tropfen Salzsäure auf und fügt die Lösung der Hauptmenge hinzu. In die passend verdünnte salzsaure Lösung leitet man Schwefelwasserstoff. Das Zinn fällt als Sulfür und wird in der üblichen Weise durch Umwandlung in Zinnoxyd oder durch Elektrolyse des Sulfosalzes bestimmt.

Verschiedene Versuche an eigens hergestellten Gemischen haben mir zufriedenstellende Resultate gegeben, wie aus folgenden Analysenresultaten hervorgeht.

		% angewandt	% gefunden
	WO_3	60,00	60,08
1. Mischung	SnO_2	10,00	10,00
	SiO_2	10,00	—
	PbO_2	20,00	—
	WO_3	40,00	39,92
2. Mischung	SnO_2	25,00	24,70
	SiO_2	20,00	—
	PbO_2	15,00	—
	WO_3	20,00	19,90
3. Mischung	SnO_2	60,00	59,81
	SiO_2	10,00	—
	PbO_2	10,00	

Infolge dieser Ergebnisse habe ich meine Methode auf die Analyse des eingangs erwähnten Wolfram-Zinn-Minerals angewandt und dabei folgende Resultate bekommen:

WO_3	23,75	und 23,50	Mittel:	23,62
Sn	51,01	„ 51,33	„	51,17

Die Resultate nähern sich merklich den Zahlen 23,67 und 50,54.

Ich möchte noch hinzufügen, daß mir in gleicher Weise gelungen ist, das Wolfram in einem Wolframstahl mit 84% Wolframmetall zu bestimmen.

Über den Nachweis von Atropin.

Vortrag, gehalten auf der 77. Vers. deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Meran.

Von C. Ipsen-Innsbruck.

Der Vortragende berichtet über eine Reihe von Versuchen, welche einerseits dem Studium des Verhaltens von Atropin gegen die Beeinflussung durch Fäulnisvorgänge, anderseits der Frage der Verteilung und Ausscheidung desselben aus dem Menschen- und Tierkörper dienten. Hinsichtlich der Frage, ob Atropin bei jahrelanger Berührung mit faulenden Massen noch nachgewiesen werden könne, kommt Ipsen im Gegensatz zu andern Forschern zu einem positiven Ergebnis. Er teilt das Resultat von Versuchen mit, in welchen nach 12 Jahre langer Fäulnis von 0,03 g Atropin. pur. in 300 ccm Rindsblut und von 0,03 g Atropin. sulf. in je 300 ccm Harn und Bier der Nachweis von der Anwesenheit des Atropins gelang. Nach Ipsen muß es bei vollständiger Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, welche die Alkaloiduntersuchung insbesondere erfordert, gelingen, aus Fäulnisgemischen auch nach vieljähriger Dauer der Verwesung das Atropin in kristallisierbarer Form zu gewinnen und durch die chemische Reaktion und seine physiologische Wirkung auf das Menschenauge mit Sicherheit zu erkennen.

Nach Genuß von 3 beziehungsweise 5 Atropabeeren hat Ipsen in seinem Auswurf, in den gesondert untersuchten Tages-Harnmengen und in den ebenso verarbeiteten Darmentleerungen von 5 Tagen das Atropin nachgewiesen. Jedes Samenkorn der Atropabeeren, welche gegen 200 Stück solcher Samenkörner enthalten, liefert auch nach Passieren des Darmes, in 1 ccm ungesäuertem Wasser ausgezogen, eine Erweiterung der Pupille am Menschenauge bis zu 7—8 mm. von mehrtägiger Dauer. — Im Tierkörper fand Ipsen das Atropin sowohl bei Einführung des Giftes durch den Mund, als auch nach Einflößung desselben unter die Haut in allen Eingeweiden, nach Maßgabe des Blutgehaltes und der jeweiligen Bedeutung des Eingeweides als ausscheidendes Organ, in größerer Menge. Das Atropin wird entgegen der Anschauung Mehnerts auch durch die Schleimhaut des Magens und Darmes ausgeschieden. Am wenigsten gifthaltig wurden die Muskeln gefunden.

Anschließend daran bespricht Ipsen einen Fall von Atropinvergiftung einer 73 Jahre alten, am 23. April 1901 in K. verstorbenen Frauensperson, deren Leiche von Ipsen am 10. Mai 1904 im richterlichen Auftrag exhumiert wurde. In allen auffallend wohlerhaltenen Eingeweiden wurde das Atropin zahlenmäßig von Ipsen nachge-

Digitized by Google

wiesen. Auch die Kleider und die den Leichnam, namentlich die Muskulatur durchwühlenden weißen Würmchen wurden gifthaltig gefunden.

Die Untersuchungen Ipsens führen zu folgendem Ergebnis:

1. Das Atropin (sowohl in Form der Beeren als auch in Substanz chemisch rein genommen) wird von allen Körperstellen rasch resorbiert.

2. Dasselbe wird im Körper durch den Blutstrom nach Maßgabe der Blutverteilung verbreitet.

3. Die Ausscheidung beginnt rasch und erfolgt auf allen Abscheidungswegen des Körpers also auch durch Magen- und Darmschleimhaut, und mit der Samenflüssigkeit parallel der jeweiligen Sekretionsenergie eines Organs.

4. Die Dauer der Abscheidung aus dem Körper ist bei Menschen und Tieren infolge der spezifischen, sekretionslähmenden Wirkung des Atropins verzögert. Dieselbe beträgt beim Menschen nach Vergiftung mit 3—5 Atropabeeren 4—5 Tage, beim Tier (Hund) nach subkutaner Zuführung von 0,5 g Atropinum sulf. 14 Tage.

5. Ein einzelnes Samenkorn der fast 200 Stück Samenkörner bergenden Fruchthülle einer Beere, welches den Körper mit dem Kot verlassen hat, reicht aus, um den physiologischen Nachweis am Menschenauge zu führen.

6. Es gelingt, Atropin, welches in einer Menge von 0,03 g in je 300 ccm Blut, Harn, Bier zersetzenden Einflüssen z. T. im Brutschrank bei 36° unterworfen war, noch nach 12 Jahren wieder zu erkennen.

Die rauchfreie Verbrennung, deren Mittel und Wege zur Abhilfe der Rauchfrage.

(Nachdruck verboten.)

Von Dr. Niederstadt-Hamburg.

(Eingeg. d. 10./10. 1905.)

Vor zehn Jahren ist im Deutschen Verein für öffentliche Gesundheitspflege die Rauchfrage bereits behandelt worden. Es hat sich als sehr notwendig erwiesen, die Luft, besonders der Städte, von den unverbrannten Kohlenteilchen zu befreien. Die technischen Anordnungen zur Herbeiführung besserer Ausnutzung der Brennmaterialien haben aber bisher geringe Erfolge zu verzeichnen.

Es wurde im Februar des Jahres 1901 seitens des preußischen Handelsministers Brefeld ein Erlaß an die zuständigen Provinzialbehörden veröffentlicht, welcher dieselben aufforderte, in ihren Bezirken Schritte gegen die Rauchplage zu unternehmen. Jener Erlaß wies auf die nach eingehenden Versuchen Abhilfe in dieser Frage versprechenden erfundenen technischen Apparate hin. Inzwischen sind auch erhebliche Verbesserungen in der industriellen Ausbeutung bei der Verbrennung der verschiedenen Kohlen erzielt. Wenn zwar die Belästigungen durch Rauch besonders für die Allgemeinheit in Betracht kommen, ist die unvollkommene Verbrennung mit großen Verlusten für die Industrie verbunden. Solange nicht mit Gasheizung in den Zentren der Häuseranhäufungen zu rechnen ist, wird stets die Ansammlung von Kohlenruß zu verzeichnen sein; eine vollständige Verbrennung verbleibt auch fernerhin eine offene Frage.

Die Versündigung in Betreff der Bedienung und der Apparatur in den industriellen Etablissements sind aber infolge nachlässiger Handhabung und unwissender Hilfskräfte zu tiefliegende, als daß man sie nicht auf jede mögliche Art zu beheben versuchen sollte. Wer vermöchte zu sagen, daß durch Verbote, wie solche längst in Großbritannien erlassen wurden, eine reinere Luft herbeiführt und der dicke schwarze Qualm verscheucht sei; alles dieses hat sich als irrig erwiesen. Auch in Hamburg hatte man seitens der Fachbehörden Maßnahmen und Eingriffe beabsichtigt, sah indes auf Widerspruch der Industriekreise davon ab. Von dieser Seite wurde unrichtigerweise hervorgehoben, daß es keine technischen Einrichtungen gäbe, welche die vernünftige Lösung der Rauchplage herbeiführen könnten. Es wurde der Beschluß gefaßt, in der gesetzgebenden Bürgerschaft ein Verbot der Entwicklung dicken schwarzen Rauches nach Verhandlungen mit dem Senat zu erlassen. Ferner wurde die Einrichtung einer staatlichen Heizerschule zwecks Abgabe geschulter Heizer an die privaten Betriebe beschlossen.

Da die Industriekommission der Handelskammer anregte, die Inhaber von Dampfkesseln und Feuerungsanlagen zu gemeinsamer Tätigkeit in einem Verein zu sammeln, so entstand dadurch der im Oktober 1902 begründete Verein gegen Rauchplage für Feuerungsbetrieb. Das technische Personal wurde aus 2 Ingenieuren und 2 Lehrheizern gebildet. Die Leitung übernahm der bekannte Heiztechniker Herr Haier. Die Beaufsichtigung der Feuerungsanlagen und die Überwachung der Heizer wurde von dem sich allmählich vergrößernden Kreis der Mitglieder kräftig in Angriff genommen. Es konnten bereits im ersten Jahre 120 Heizer in 53 Anlagen unterwiesen werden.

Im laufenden Jahre vergrößerte sich die Mitgliederzahl auf 115; 98 davon haben 107 Betriebe mit zusammen 350 Dampfkesseln und sonstigen Feuerungsanlagen der Aufsicht des Vereins unterstellt. Es wäre zu wünschen, daß die noch fern gebliebenen Betriebe in eigenem Interesse sich der gemeinnützigen Sache anschlössen. Von besonderer Wichtigkeit war die Anstellung der Heizversuche im einem dafür eigens zur Verfügung gestellten Betriebskessel, welcher seitens der Herren Blohm & Voß auf deren Werft bereitwillig überlassen wurde. Zur Durchführung größerer Arbeiten auf dem gesamten Gebiete der Feuerungsindustrie wurden dem Verein seitens der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie 6000 M für 1903/1904 zur Verfügung gestellt.

Für die Industrie hatte der Verein zunächst sich folgende Ziele gesteckt: Erzielung möglichst vollkommener und rauchfreier Verbrennung bei möglichster Ausnützung der Brennstoffe im Betrieb. Es stehen der Ausnützung der Brennmaterialien namentlich entgegen:

1. Der Verlust durch die in der Asche verbleibenden Kohlenteile, welche mit der Asche verloren gehen.

Digitized by Google

2. Der Verlust, welcher sich durch Ausstrahlung ergibt, gewissermaßen also im Kesselhaus und seinen Anlagen verloren geht.
3. Der Verlust, welcher sich durch nicht vollkommen ausgeführte Verbrennung ergibt, sich sichtbar als Ruß ausscheidet.
4. Der Verlust, welcher durch die Mischung von Gasen und atmosphärischer Luft entsteht, welches Gemenge durch seine ihm innewohnende Temperatur ungenutzt aus dem Schornstein entweicht.

Steinkohle braucht zur völligen Auslösung der ihr innewohnenden Energie und zur Umwandlung ihres Gehaltes an Kohlenstoff zu CO_2 und Schwefel zu schwefeliger Säure resp. SO_3 mindestens das 10—11fache Luftquantum, wobei die zu $\frac{4}{5}$ in der Luft vorhandenen Mengen Stickstoff nicht in Betracht kommen und mit erhitzt werden müssen. In der Praxis ist indes mit dem mehrfachen Luftquantum zu rechnen, sodaß statt 11 Vol. Verbrennungsprodukten deren 22 anzunehmen sind. Es wirkt ein zu großer Luftüberschuß verlustbringend, indem die Feuergase durch starken Zug die Anlage zu schnell verlassen, ohne die Wärme völlig abzugeben. Bei größerem Luftquantum tritt ein größerer Wärmeverlust ein, weil die aus der Kohle sich entwickelnde Wärme auf eine größere Gasmenge sich verteilen muß. Es vollzieht sich bei Zuführung größerer Luftmengen ein rascheres Strömen der Gase durch die Heizkanäle, und findet eine geringere Abgabe von Wärme an diese statt.

Angenommen aber, die Abgangstemperatur würde gleich bleiben, so würde der Verlust bei doppeltem Luftquantum sich auf etwa 16% stellen, bei drei und mehrfachem auf 24%. Selbst bei mittlerer Anstrengung der Feuerung wird sich unter günstigen Verhältnissen der Verlust nicht unter 10% stellen. Nach den hierorts angestellten Versuchen hat sich die Rußbildung auf etwa 4% belaufen, wobei es sich jedoch lohnte, solche ferner einzuschränken. Es wird beim Anheizen der Schornsteine die mit der Entflammung der Brennstoffe verbundene Rußbildung beobachtet, deren Grund in unzureichender Zuführung der nötigen Luftmenge liegt: auch besitzen die entwickelten Gase nicht die zur Verbrennung nötige Wärme, sie geben sie an die Kesselwände ab, während Kohlenstoff sich aus den Gasen ausscheidet. Rauchschwache Verbrennung mit großem Luftquantum zu erzielen, ist kostspielig, die Kernfrage bei der Rußvermeidung ist, mit richtig eingeschränkter Luftmenge zu arbeiten. Eine raschere und vollkommene Mischung von Gasen und Luft herbeizuführen, ist das Leitmotiv der auf Verbesserung der Verbrennungsverhältnisse gerichteten Vorrichtungen. Die Verbesserungen der Heizeinrichtungen hatten mit großem Mißtrauen seitens der Industriellen zu kämpfen. Teils erfüllten die Apparate nicht das, was sie versprachen, teils war zu den Versuchen nicht völlig einwandfreies Material verwandt. Auf alle Fälle ist eine erfolgreiche Verbesserung von Heizanlagen von örtlichen Umständen abhängig, welche genaue sachverständige Prüfung verlangen. Bei den allgemein bekannten Einrichtungen zwecks Zufuhr von Luft in die Kessel wird mit 4 typisch verschiedenen Regulierungen gearbeitet:

a) Zufuhr von Luft durch die Vordertür.
b) Zufuhr solcher vorn und oben längs dem Scheitel des Flammrohres (Erfinder J. A. Topf & Söhne, Erfurt).
c) Zufuhr am hinteren Ende des Rostes durch die durchbrochene Feuerbrücke (Erfinder: Kowitzke & Co., Berlin).
d) Zufuhr hinter dem Rost durch die dort eingerichtete Verbrennungskammer (Erfinder: Heizingenieur Schmidt, Hamburg).

Für die Rostbeschickung wurde der Wurfapparat „Katapult" von Topf & Söhne, Erfurt, auserwählt.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Gasflamm- und Fettkohlen, teils englischen, teils westfälischen Ursprungs, ausgeführt, bei wechselnden Belastungen des Kessels. Auf die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Rauchentwicklung und Ausnützung der Kohlen wurde besonderes Gewicht gelegt. Bei Anwendung eines einfachen Planrostes ergab sich, daß zwar bei langsamer Beschickung ziemlich rauchschwach gearbeitet werden kann, zur vollkommenen Ausnutzung indes Sekundärluft erforderlich ist. Besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß ohne solche die Roste nur zum Teil zu bedecken sind. Weit günstiger gestaltet sich das Arbeiten bei Luftzufuhr wegen besserer Ausnutzung des Brennmaterials sowohl als auch Vermeidung von Ruß bei Benutzung selbst gasreichster Kohlen. Bei richtig regulierter Sekundärluft würden keine Abwärmverluste zu verzeichnen sein, welche sich bei guter Wartung vermeiden lassen. Wurde die Belastung bis 150 kg per qm Rostfläche erhöht, ließ sich eine vollkommene Verbrennung englischer Kohle erzielen, und die CO_2-Bestimmung ergab 12% am Kesselende. Die Kontrolle der Abgasuntersuchungen bei den Mitgliedern hat, wenn es überhaupt nötig sein sollte, die Wirtschaftlichkeit des ganzen Unternehmens erwiesen. Selbst diejenigen unter den Mitgliedern, welche Bedenken hinsichtlich der Überwachung ihrer Betriebe anfangs tragen mochten, überzeugten sich bald von der großen Nützlichkeit. Nach eingehenden Versuchen traten bei Zugang von Sekundärluft keine größeren Temperaturschwankungen im Kesselraum ein, selbst dann nicht, wenn solche durch den Spalt in der Heiztür eingeführt wurde, weil tatsächlich die zugeführte Luft sofort zum Verbrennen verbraucht wird. Unter den eingeführten Versuchsapparaten erwies sich der mit durchbrochener Feuertür als bestgeeigneter. Weniger geeignet erwies sich die am hinteren Ende des Rostes eingebaute Kammer, während leichtere Kontrolle bei vorn eingeführter Luft stets sich ermöglicht.

Zur näheren Kenntnis der hinter dem Rost eingerichteten Verbrennungskammer diene folgendes. Es besteht der Apparat aus einer hohlen Feuerbrücke mit Kanälen zur Zuführung und Erhitzung der Sekundärluft, deren Menge mittels Abschlußvorrichtung selbsttätig dem Fortschreiten des Verbrennungsprozesses entsprechend reguliert wird. Mit der Feuertür ist eine Rolle verbunden, welche auf einen Hebel wirkt, der auf der Achse des

Abschlusses befestigt ist und mittels eines Zugorgans mit dem Kolben eines Flüssigkeitskataraktes in Verbindung steht. Letzterer reguliert nach Schluß der Feuertür den Schluß der Abschlußvorrichtung, vom Heizer völlig unabhängig selbsttätig. Der hinter der Feuerbrücke aus feuerfestem Material eingebaute Bogen dient, um einerseits durch zwangsweise Führung der Gase die Sekundärluft vorzuwärmen, andererseits sie einzuführen und innig zu mischen. Dieser Apparat erfreut sich vermöge der durchschnittlich von Industriellen beobachteten Ersparung von 15% an Feuerung, der berechtigten Anerkennung und wurde gern im Betrieb eingeführt. Versuche mit mechanischer Rostbeschickung wurden seitens des Vereins mit englischer Gasnußkohle und westfälischer Fettnußkohle angestellt. Die mechanischen Beschickungen beziehen sich nur auf Nußkohlen. Die Beschickung geschah nur mit gleich großen Kohlen, nicht mit Gruß; zu grobe Kohlen mußten vorbereitend zerkleinert werden. Die Leistungsversuche an Kesselfeuerungsanlagen wurden durch 4 Versuche, je 2 vom Fabrikheizer, 2 weitere vom Lehrheizer des Vereins durchgeführt. Das Resultat ist, daß der Kohlensäuregehalt am Kesselende von 8,7% auf im Mittel 11,7% erhöht werden konnte. Dieses entspricht einer Verminderung des Luftüberschusses von 110% auf 55%. Die Ausbeute stieg um etwa 4%, der Kohlenverbrauch um etwa 5,2%, die Gestehungskosten des Dampfes verringerten sich von 9,10 M auf 8,60 M pro Stunde. In der Rauchentwicklung zeigte sich bei der geringeren Luftzufuhr einige Abnahme. Englische Steinkohlen wurden mit Steinkohlenbriketts in der nämlichen Heizanlage benutzt, um hinsichtlich des Brennwertes und der Dampfpreise näheres festzustellen. In der Rauchbildung zeigten sich die Briketts den Kohlen überlegen. Beide Brennstoffe waren mit etwa 72% Kohlenstoff hinsichtlich des Heizwertes gleichwertig. Die Herdrückstände in Hundertteilen des verheizten Brennstoffes betrugen: englische Kohle 5,7%, Brikett 10,5%. Brennstoffpreis für 1000 kg englische Kohle 15,75 M, Brikett 17,20 M. Auf anderen als Planrosten erwiesen sich Briketts deutschen Kohlen gegenüber höherwertig; die Schlackenbildung war ebenfalls bei zweckdienlicher Zusammensetzung der Briketts weit geringer.

Bei den Gaskohlen verdampft 1 kg Brennstoff 6,54 kg Wasser, während bei den Briketts 6,72 kg verdampft werden. Nutzbar gemacht zur Dampfbildung bei Gasförderkohle wurden 3806 Wärmeeinheiten gleich 60,5% entsprechend für Steinkohlenkriketts 3911 Wärmeeinheiten gleich 56,3%. Wurden diese Versuche mit großen Mengen Kohle ausgeführt, traten durch Rostanstrengung größere Verluste bei ungenügender Ausnützung der Kohlen ein. Die Preise für Yorkshiresingles stellten sich für 1000 kg auf 10,50 M. Der erzielte Dampfpreis war zwischen 1,30–1,89 wechselnd. Nutzbar gemacht zur Dampfheizung wurden nach 5 Versuchen 5175 bis 3717 Wärmeeinheiten, d. h. 72,2% bis 56% des Brennstoffes. Entsprechende Versuche mit zwei Brikettsorten ergaben fast übereinstimmenden sichtbaren Rauch. Die Versuche wurden am Wasserrohrkessel angestellt. Bei den westfälischen Schürbank Charlottenburg ergab sich für 1 kg Brennstoff eine Verdampfung von 7,81 kg Wasser, bei den Briketts Eintracht Tiefbau eine Verdampfung von 8,08 kg. Die Wärmeeinheiten erreichten ein hohes Resultat, es ergaben sich für Schürbank 4815 Wärmeeinheiten = 61,9%, für Eintracht Tiefbau 4993 = 63,6% entsprechend. Die Vereinsleitung hat nun ferner mit verschiedenen Kesselsystemen Untersuchungen angestellt: mit einem Flammenrohrkessel mit Unterzug, wobei Heizfläche zur Rostfläche wie 1 : 34 sich verhält einem Flammrohrkessel mit rückkehrenden Heizröhren und teilweise ummantelter Feuerung, ferner zwei Flammrohrkesseln mit Überhitzer. Es wurden der Kohlenverbrauch, Speisewasser, Dampf, Abgase festgestellt. Tatsächlich wurde hierdurch eine wertvolle Handhabung erhalten, wie solche Untersuchungen zu verwerten sind. Besonders wichtig ist die Abgasuntersuchung, weil dadurch für die Praxis ein wertvolles Kontrollmittel über den Verlauf des ganzen Betriebes aufgestellt wird. Jedenfalls ist es nicht ausschlaggebend im Betriebe, daß der Schornstein nicht raucht, es ist vielmehr von größerer Bedeutung, wieviel CO_2 und O_2 sich in den Abgasen finden.

Die Lösung der Rauchfrage würde eine weit leichtere sein, sofern die Benutzung des Gases eine immer erweiterte wird, namentlich durch Einführung der Gasöfen in den Küchen, auch durch Stubenheizung durch Gas. Dies ist aber eine Preisfrage. Es müßte nicht die Gaslieferung von den Städten ausschließlich zu einer Einnahmequelle gemacht werden; größere Umsätze würden den billigeren Preisen folgen. In dem Hamburger neuen Baupolizeigesetz ist eine größere Weite der Schornsteine vorgesehen, weil solche weniger zur Rauchbildung Veranlassung bieten, dabei sind anderseits aber größere Wärmeverluste bei schneller Zirkulation unvermeidlich.

Die Einführung von Steinkohlen-Briketts ist seit Jahren erfolgt. In neuerer Zeit kommen auch rheinische Braunkohlen, Union-Briketts und sächsische Steinkohlenkriketts in den Gebrauch; ob in hinreichendem Maße, um den Konsum zu decken, ist fraglich. Auf alle Fälle geben sie rauchschwache Feuerung, ein gleiches ist bei Benutzung von Anthrazit in Dauerbrandöfen der Fall, wobei sparsameres Brennen höhere Anschaffungskosten ausgleicht. Ohne Zweifel ist es, daß die Haushaltungen in kälterer Jahreszeit die größte Menge Rauch verbreiten; die auch hier versuchten rauchschwachen Öfen haben sich bisher nicht in die Praxis eingeführt; ungleich wirksamer erweist sich für die größeren Häuserkomplexe Einführung von Zentralheizung, welche überall zu empfehlen ist. Ungelöst ist die Beseitigung des Rauches und Rußes für alle Orte, die Seeverkehr haben. Das Einbauen von Sparapparaten für Vorwärmer findet wegen Raummangel auf Dampfschiffen und Schleppern einige Schwierigkeit. Die Verbesserung der Schiffsheizungen bietet ein weites Feld für industrielle Erfindungen.

Dem Verein für Feuerungsbetrieb sage ich für die überlassenen Ergebnisse verbindlichsten Dank.

Digitized by Google

Referate.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

E. Gutzeit. Zur Aschenbestimmung pflanzlicher Substanzen. (Chem.-Ztg. **29**, 556. 20./5. [1905].)

Durch Zusatz von frisch ausgeglühtem basisch-phosphorsaurem Kalk zu den zu veraschenden Pflanzen wird die Veraschung sehr erleichtert; die Asche ist frei von Kohle und Kohlensäure. Das Abwägen des Calciumphosphates muß schnell geschehen, da es hygroskopisch ist. *V.*

R. Schander. Über die physiologische Wirkung der Kupfervitriolkalkbrühe. (Landwirtsch. Jahrb. **33**, 517—584.)

Von der Bedeutung des Kupfers und seiner Salze für das Leben der Pflanze ausgehend, bespricht Verf. zunächst die Bordeauxbrühe, deren Löslichkeit und Anwendung als Fungicid, wobei er annimmt, daß deren vorzügliche Wirkung darauf zurückzuführen ist, daß in der Hauptsache die Pilze selbst erst von dem auf den Blättern haftenden Niederschlage der Bordeauxbrühe so viel Kupfer auflösen, als zu ihrer Abtötung erforderlich ist. Durch eine Reihe von Versuchen fand Verf. die früheren Angaben bestätigt, wonach der die Entwicklung der Pflanzen begünstigende Einfluß des Kupfers in besagter Form in einer gesteigerten Assimilation, Vermehrung der Assimilationsprodukte und Verlängerung der Lebens- und Arbeitstätigkeit des Blattes hervortritt. Ebenso besteht aber auch kein Zweifel, daß die Bordeauxbrühe eine Hemmung der Entwicklung der Pflanzen hervorzurufen vermag, die keineswegs gleichbedeutend mit der Giftwirkung auf Blätter ist. Die Schädigung zeigte sich im Absterben und Ausfallen kleiner Stellen des Blattgewebes, wobei immer nur wenige Zellen punktförmig absterben, eine Beobachtung, die wohl im Binden und Aufspeichern des Kupfers in den abgestorbenen Zellen ihre Erklärung findet. In einem weiteren Teile seiner Arbeit untersucht S c h a n d e r die Frage, welchem Bestandteile der Bordeauxbrühe der die Entwicklung der Blätter begünstigende Einfluß zuzuschreiben ist, bespricht die Wirkung des Kupferhydroxyds, Kalkes und Eisens. Er glaubt, aus seinem Versuchsmaterial die Schlüsse ziehen zu können, daß das Kupfer in Nährlösungen wie auch im Boden, für die Pflanzen ein Gift ist, die Pflanze aus dem Boden wie aus Nährlösungen jedoch sehr geringe Mengen Kupfer ohne Schaden aufnehmen und nach und nach in sich aufspeichern kann; eine Begünstigung des Pflanzenwachstums konnte indes niemals festgestellt werden. Weder durch Kalk noch Eisen (in Form der Eisenkalkbrühe) war eine begünstigende Wirkung zu erzielen. Am Schlusse seiner Arbeit erklärt Verf., daß dem physiologischen Einflusse des Belages der Bordeauxbrühe auf das grüne Blatt bisher eine zu große Bedeutung beigemessen wurde, und er die von anderer Seite angenommene begünstigende Wirkung des Kupfers auf höhere Pflanzen in keinem Falle beobachtet hat: Der Belag der Bordeauxbrühe kann demnach im wesentlichen nur als Schutz gegen Pilze Verwendung finden, zuweilen mag vielleicht auch seine schattenspendende Eigenschaft zweckmäßig benutzt werden. *H. Sertz.*

E. Haselhoff. Versuche über die Einwirkung schwefliger Säure, Zinkoxyd und Zinksulfat auf Boden und Pflanzen. (Jahresber. der landw. Vers.-Stat. Marburg 1903/1904. Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 31—33.)

Verf. suchte festzustellen, welchen Bestandteilen der Abgase bzw. des Flugstaubes von Zinkhütten die Schädigung in der Nähe befindlicher Felder zuzuschreiben ist. In diesen Abgasen entweicht hauptsächlich schweflige Säure, während Zinkverbindungen sich heute kaum mehr in dem Flugstaub finden. Versuche ergaben, daß schweflige Säure im Boden sofort zu Schwefelsäure oxydiert wird, und daß, wenn genügende Mengen von Basen im Boden vorhanden sind, diese (und mithin auch die schweflige Säure) ohne Schaden für den Boden ist. Zinkoxyd stört im Boden in geringen Mengen kaum die Entwicklung der Pflanzen, dagegen erwies sich Zinksulfat als überaus schädlich. *Rh.*

L. Stefel. Versuche mit Aschenbrandtpulver und Fostit zur Bekämpfung der Peronospora (Die Weinlaube 1904, 121; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 186—188, [1905].)

Das A s c h e n b r a n d t sche Spritzpulver, von der Administration des „Ungarischen Weinbaues" zu Budapest vertrieben, 1 kg 0,76 Kronen, enthält nach J. S c h u c h in %: 42 Kalkhydroxyd, 8,8 kohlensauren Kalk, 40,53 Kupfersulfat und 4 Zucker. Das zweite gegen Peronosporaschäden empfohlene und auch ziemlich verbreitete Mittel ist S o u h e u r s Pflanzenschutzmittel „Fostit", das nach den Angaben des Fabrikanten aus Kupfervitriol, Talkum und verschiedenen Salzen besteht. Ein Vergleich dieser beiden Mittel mit 1%iger Kupferkalkbrühe ergab, daß diese an Einfachheit der Anwendung, an Billigkeit und Zuverlässigkeit obigen teuren Präparaten vorzuziehen ist, und daß diese keine besondere Beachtung seitens der Weinbauer verdienen. *Rh.*

P. Hillmann. Die Verwendung von Streupulvern zur Bekämpfung des Hederichs im Vergleich zu der Bespritzung mit Salzlösung. (Mitt. deutsche Landw.-Ges.; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **33**, 767—768.)

Von Dr. G u i c h a r d, Chemische Fabrik Burg bei Magdeburg, wird unter dem Namen „Unkrauttod" ein sehr feines Streupulver in den Handel gebracht, das aus reinem, wasserfreiem Eisenvitriol besteht. Bei einem Vergleich desselben mit einer 20%igen Eisenvitriollösung fand Verf., daß das G u i c h a r d sche Streupulver wohl besser als die anderen derartigen Präparate ist, daß man aber im allgemeinen der billigen Bespritzung mit 15 bis 20%iger Eisenvitriollösung den Vorzug geben wird. *Rh.*

J. K. Haywood. Die nachteiligen Wirkungen von Schmelzereirauchgasen auf die Vegetation. (U. S. Dept. Agriculture, Bureau of Chemistry, Bll. Nr. 89, [1904].)

Verf. welcher Chef des Insektenvertilgungs- und Wasserlaboratoriums des Bureau of Chemistry ist, hat auf Ersuchen des Justizdepartements den durch eine Kupferschmelzerei in der Nähe von Redding,

Kalifornien, angerichteten Rauchschaden untersucht. Der Bericht, welcher durch schöne Illustrationen reich ausgestattet ist, kommt zu folgenden allgemeinen Schlußfolgerungen: 1. Schwefeldioxyd, wenn auch nur in sehr geringen Mengen in der Luft vorhanden, tötet die Vegetation; 2. diese Wirkung läßt sich an der Erhöhung der in dem Blattwerk enthaltenen Menge von Schwefeltrioxyd erkennen; 3. die Vegetation der Schmelzerei im Umkreise auf mindestens $3^1/_2$ Meilen nach Norden, 9 Meilen nach Süden, $3^1/_2$ Meilen nach Osten und 5—6 Meilen nach Westen ist schwer beschädigt worden; 4. das Wasser des Sacramentoflusses ist durch die Schmelzereiabgänge verunreinigt; 5. nach Ansicht des Verf. wird die Beschädigung der Vegetation andauern und über die bisherigen Grenzen noch hinausgehen, falls die Rauchgase nicht kondensiert werden; 6. die Rauchgase lassen sich kondensieren und zu Schwefelsäure verarbeiten. *D.*

Oswald Schreiner. Untersuchungen über Bodenabsorption von Phosphat. (Science **22**, 77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Verf. hat die Absorption von Phosphaten durch verschiedene Bodenarten untersucht. Die Ergebnisse sind in Form einer Kurve wiedergegeben. Eine andere Kurve stellt das Verhältnis der Auswaschungen dar. Eine Vergleichung beider Kurven zeigt, daß die Auswaschungen viel langsamer vor sich gehen. Die Lösungen haben für die Bodenarten aller Art nahezu den gleichen Phosphatgehalt. Sowohl die Absorptions- wie die Auswaschungskurve sind für verschiedene Bodenarten verschieden. Mittelst Elektrolyse in porösen Zellen lassen sich die absorbierten Phosphate leicht ausscheiden. *D.*

F. K. Cameron. Laboratoriumsmethoden für das Studium der Bildung von „Alkali". (Science **22**, 77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die Arbeit enthält einen Bericht der von dem „Bureau of Soils" in Washington benutzten Methoden, um die Bildung, Bewegung und Ansammlung von „Alkali" verschiedener Art in den Boden des Öllandes im Westen der Vereinigten Staaten zu studieren. *D.*

Gilbert H. Hicks. Der Einfluß gewisser chemischer Düngemittel auf die Keimung von Samen. (Bll. Nr. 24, Division of Botany, U. S. Agric.-Dept.)

Der Verf. berichtet über die mit verschiedenen Pflanzensamen ausgeführten Versuche und kommt zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Chlorkalium und Natriumnitrat in Stärke von 1% und darüber wirken auf die Samenkeimung sehr nachteilig, sowohl bei direkter Anwendung, wie bei Mischung mit dem Boden. 2. Aus Phosphorsäure und Kalk zusammengesetzte Düngemittel wirken erheblich weniger nachteilig als Natriumnitrat oder Chlorkalium und vermögen, wenn nicht im Übermaß angewendet, keinen Schaden zu verursachen. 3. Chemische (commercial) Düngemittel sind nicht in direkten Kontakt mit keimenden Samen zu bringen. 4. Aus der Wirkung, welche Chemikalien auf Samen vor dem Pflanzen haben, läßt sich kein Schluß auf die Wirkung der Chemikalien im Erdboden ziehen. 5. Hauptsächlich leiden unter den chemischen Düngemitteln die jungen Keime, sobald sie die Samenhülle verlassen, und bevor sie aus dem Boden aufsprießen, während die Samen selbst wenig oder überhaupt nicht angegriffen werden. 6. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Verwendung von Kali, Phosphorsäure, Stickstoff oder Kalk als Düngemittel die Keimung befördert. *D.*

C. Hartwich und G. Hakanson. Über Glyceria fluitans, ein fast vergessenes einheimisches Getreide. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 473 bis 478. 15./10. 1905. Zürich.)

Die Untersuchung einer Probe ergab folgende Zusammensetzung: Wasser 13,54, Eiweiß 9,69, Fett 0,43, Stärke und Zucker 75,06, Rohfaser 0,21, Asche 0,61%. *C. Mai.*

H. v. Feilitzen. Über den Einfluß des Saatgutes, des Bodens und der Düngung auf die Beschaffenheit des Mehlkörpers des geernteten Kornes bei Sommerweizen und Gerste. (J. f. Landw. **52**, 401—412, 1904. Jonköping.)

Die für Brauereizwecke verwendete Gerste soll bekanntlich einen möglichst hohen Prozentgehalt mehliger Körner aufweisen, da diese stärkereicher und proteinärmer als die glasigen sein sollten und auch bessere Keimung aufwiesen. Es zeigte indes eine Reihe von Untersuchungen, daß man bei der Beurteilung einer Gerstenprobe nicht direkt aus mehliger oder glasiger Beschaffenheit auf höheren oder niedrigeren Proteingehalt schließen darf, da Sorte und Provenienz von bedeutendem Einfluß sind. Feilitzen fand in derselben Kornprobe bei Sommerweizen und Gerste die glasigen Körner merklich proteinreicher als die mehligen. Die Beschaffenheit des Mehlkörpers des Saatgutes übte keinen nennenswerten Einfluß weder auf Ernteertrag, noch auf Korngröße aus, dagegen ist der Einfluß des Bodens, der Düngung und in erster Linie der Witterungsverhältnisse ein bedeutenderer. Der Gehalt an glasigen Körnern war erheblicher auf Moor- als auf Mineralboden; Stickstoffdüngung erhöhte im allgemeinen etwas den Prozentgehalt glasiger Körner; der Proteingehalt des Kornes war im allgemeinen auf Moorboden höher als auf den mineralischen Bodenarten. *H. Sertz.*

v. Seelhorst und Fresenius. I. Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Gehalt des Haferstrohs an Gesamt- und an Eiweißstickstoff. (J. f. Landw. **53**, 27—28, 1905. Göttingen.)

Von der bekannten Tatsache ausgehend, daß die Feuchtigkeit des Bodens einen ziemlich bedeutenden Einfluß auf den Stickstoffgehalt des Strohs hat, verfolgten Verff. die weitere Frage, wie mit Zunahme der Feuchtigkeit der Erde der Eiweißstickstoff und der verdauliche Eiweißstickstoff abnehmen. Sie fanden bei Haferversuchen, daß der Eiweißstickstoff in geringerem Maße als der Gesamtstickstoff, der verdauliche Eiweißstickstoff in stärkerem Maße als der Gesamteiweißstickstoff abnimmt. Es ist daher unter sonst gleichen Verhältnissen das in einem trockenen Jahre bzw. auf trockenem Boden gewachsene Stroh durch höheren Gehalt an verdaulichem Protein bedeutend wertvoller als das in feuchtem Jahre oder auf feuchtem Boden gewachsene. *H. Sertz.*

Digitized by Google

v. Seelhorst. II. Betrachtungen über Düngungen auf Grund der im letzten Jahrzehnt auf dem E-Feld gemachten Erfahrungen. (J. f. Landw. **53**, 29—60, [1905].)

Die alte Erfahrung, daß die Jahreswitterung das Ernteresultat in hohem Maße beeinflußt, und man ein sicheres Urteil über den Nutzen eines Düngemittels erst aus den Versuchsergebnissen verschiedener Jahre gewinnen kann, fand Seelhorst auch bei seinen Versuchen wieder bewahrheitet. Bei Getreidearten (Roggen, Winter- und Sommerweizen, Gerste, Hafer) wirkte nur die N-Düngung; bei Erbsen, Bohnen- und Vietsbohnen brachte Kali eine starke Ertragssteigerung; bei Runkelrüben wirkte in erste Linie Stickstoff, dann Kali; bei Kartoffeln nur eine Stickstoff- und Kalidüngung zusammen. Der Einfluß der einzelnen Witterungsfaktoren auf die Ernte war schwer festzustellen. Für Getreidearten und Erbsen waren bestimmte Zusammenhänge zwischen Witterung und Ernte zu finden, doch traten auch einzelne, nicht sicher zu erklärende Ausnahmen auf.

H. Sertz.

H. Plahn. Getreidetrocknung. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **33**, 720, [1904].)

Die bei 60° künstlich getrockneten Körner behalten weit länger ihre Keimfähigkeit (6—7 Jahre) als nicht getrocknetes Getreide. Wahrscheinlich beruhen auch die an dem ausländischen Getreide gerühmten Vorzüge auf seinem geringeren Wassergehalt, der entweder durch natürliche Trocknung an der Sonne (Kalifornien) oder aber durch künstliche (Finnland) erzielt wird. Dem Saatgetreide verleiht die Trocknung eine erhöhte Keimenergie und eine dauernde Keimfähigkeit; der Lagerfrucht wird dadurch eine längere Aufbewahrungsmöglichkeit verliehen und auch die Backfähigkeit eines Mehles gesteigert. Allerdings fehlt es noch an brauchbaren Maschinen zum Trocknen des Getreides für den Kleinbetrieb. *Rh.*

M. Nagaoka. Das Verhalten der Reispflanze zu Nitraten und Ammoniumsalzen. (Bull. of the College of Agrik. **6**, 285, [1905]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 148—157, [1905].)

Reispflanzen können Nitratstickstoff nicht so gut ausnützen als Ammoniakstickstoff. Die Ursachen hiervon sind: 1. Die Sumpfpflanzen häufen in ihren Blättern nicht genug Zucker an, um alle Salpetersäure in Protein umzuwandeln. Die bleiche, gelbliche Farbe der mit Nitraten gedüngten Reispflanzen ist wahrscheinlich die Folge des physiologischen Einflusses der angehäuften Nitrate. 2. In Sumpfböden findet Denitrifikation und auch Bildung von giftigen Nitriten statt. Ferner zeigte der mit Salpeter gedüngte, in Flaschen gefüllte Boden eine Abnahme des Stickstoffgehalts. Wenn der Düngewert des Ammoniumsulfats gleich 100 ist, dann hat der Salpeterstickstoff einen Wert bei Sumpfreis von 40, Flattersimse von 37, Pfeilkraut von 33. *Rh.*

J. J. Vaňha. Blattbräune der Kartoffeln (Dürrfleckigkeit). (Naturw. Z. f. Land- u. Forstwissenschaft [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 251—253, [1905].)

Diese, der gewöhnlichen Kartoffelkrankheit sehr ähnliche Erkrankung, ist auf die Tätigkeit eines Pilzes Sporidesmium solani variens (nova spec.) zurückzuführen. Zur Vertilgung der Krankheit empfiehlt Verf.: 1. Sobald sich schwarze Flecken auf den Blättern zeigen, muß eine erste Bespritzung mit der 1%igen Bordeauxbrühe erfolgen; in etwa 2—3 Wochen, wenn sich wieder neue Flecken zu bilden beginnen, muß die Bespritzung wiederholt werden. 2. Nach der Kartoffelernte sind sämtliche Pflanzenrückstände, insbesondere das vertrocknete Kartoffelkraut, aus dem Felde möglichst vollständig zu räumen und zu verbrennen. Die so gewonnene Pflanzenasche ist ein gutes Düngemittel, namentlich für dasselbe Feld, auf dem die Pflanzen gewachsen sind. 3. Das geerntete Kartoffelfeld ist aus dem angeführten Grunde mit gut wendendem Pfluge tief zu ackern. 4. Das nächste Jahr dürfen auf dasselbe Feld oder auf naheliegende Felder keine Kartoffeln gebaut werden, da der Pilz auf den abgefallenen Blättern und Pflanzenrückständen am Boden überwintert und sich im Frühjahr wieder weiter verbreitet. *Rh.*

W. Schneidewind und D. Meyer. Über das verschiedene Verhalten der Kartoffeln und Futterrüben gegen Kalirohsalze und reine Kalisalze. (Landw. Jahrbücher **33**, 347, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 161—164, [1905].)

Feldversuche haben ergeben, daß Rüben, besonders Futterrüben, für eine Kalidüngung in Form von Rohsalzen dankbarer sind, als für eine solche in Form von hochprozentigen Salzen, während das Umgekehrte bei den Kartoffeln der Fall ist. Dementsprechend wird man die Kartoffel zweckmäßig immer mit hochprozentigem Kali, die Rüben aber nicht mit derartigen 40%igen Kalisalzen düngen. Die aus den Kalisalzen aufgenommenen Kalimengen waren folgende:

	Kartoffeln. g		Rüben. g	
Schwefelsaures Kalium . .	9,41	K_2O	7,90	K_2O
Chlorkalium	9,60	„	9,40	„
Kainit	9,35	„	9,41	„
Kieselsaures Kalium . . .	8,77	„	9,11	„
Kohlensaures Kalium . . .	8,73	„	8,98	„
Melasseschlempedünger . .	7,07	„	4,51	„

Am schlechtesten wurde das Kali des Melasseschlempedüngers ausgenützt, während das des Kainits eben so gut ausgenutzt wurde, wie das der am besten ausgenutzten reinen Kaliumsalze, was insofern besonders erwähnenswert ist, als die Rüben große Mengen von Natron aus dem Kainit aufgenommen hatten. *Rh.*

H. Süchting. Über die schädigende Wirkung der Kalirohsalze auf die Kartoffel. (Landw. Vers.-Stat. **61**, 397—449, 1905. Berlin.)

Von der Tatsache ausgehend, daß Kalirohsalze schädlich bei der Düngung von Kartoffeln wirken, bespricht Verf. zunächst die verschiedenen Anschauungen über die Ursache dieser Erscheinung, welche die einen auf Chlorgehalt, die anderen auf die sogenannten Nebensalze zurückzuführen suchten. Er legt die Wirkung des Magnesiums dar, welche keine schädigende sein soll, und untersucht den Einfluß des Natriums und Chlors auf die Kartoffelpflanze, ferner auch die Sortenverschiedenheiten der Kartoffel in ihrer Beziehung zur Schädigung durch Kalirohsalzbestandteile. Die Ergeb-

nisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die schädigende Wirkung des Chlornatriums auf das darin enthaltene Chlor zurückzuführen sei, unter dem Einfluß der Düngung mit Natriumsalzen eine Herabsetzung der Kaliaufnahme erfolgte und die bei den Kartoffelsorten wechselnde Höhe der Schädigung (durch die Begleitbestandteile des Kalis) auf die bei den Sorten verschieden starke Nährwirkung des in der Düngung zugleich gebotenen Kalis zurückzuführen ist. *H. Sertz.*

W. Schneidewind und **D. Meyer. Die Wirkung verschiedener Stickstofformen, insbesondere von Ammoniak und Salpeter, auf Kartoffeln und Hafer.** (Landw. Jahrbücher **33**, 335, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 158—161, [1905].)

Verff. fanden 1. Das Ammoniak erzeugt eine höhere Menge Kartoffelknollentrockensubstanz, als der Salpeter, im Gegensatze zu den Rüben, was teilweise darin seinen Grund hat, daß die Rübe für das Natron des Salpeters sehr dankbar ist, während die Kartoffel dasselbe so gut wie verschmäht. 2. Beim Hafer wurde durch den Salpeter etwas mehr Trockensubstanz erzeugt, als durch das Ammoniak; auf eine besondere Vorliebe des Hafers für Ammoniak kann daher nicht geschlossen werden, ohne damit sagen zu wollen, daß der Hafer den Ammoniakstickstoff nicht besser ausnutzt, als andere Getreidearten. 3. Eine bestimmte Menge von aufgenommenem Ammoniakstickstoff erzeugte mehr Trockensubstanz, als eine gleiche Menge von aufgenommenem Salpeterstickstoff. Noch sparsamer, als der Ammoniakstickstoff wurde der organische innerhalb der Pflanze verwendet. Je weniger intensiv eine Stickstofform wirkt, desto mehr organische Substanz, je intensiver, desto weniger organische Substanz wird durch die gleiche Menge von aufgenommenem Stickstoff erzeugt. 4. Durch Teilung der Salpetergabe und allmähliche Zuführung derselben werden keine Vorteile erzielt, ebensowenig durch kombinierte Gaben der verschiedenen Stickstofformen. *Rh.*

E. Scheibaux. Zur Konservierung von Kartoffeln. (J. d'agriculture pratique; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 71, [1905].)

Verf. empfiehlt, Verbrauchskartoffeln in trockner Erde derart aufzubewahren, daß dieselben nicht zu tief (20—25 cm) zu liegen kommen, da sie sonst aus Mangel an Sauerstoff zur intramolekularen Atmung gezwungen sind, die schließlich zu einem Zerfall führen muß. Andererseits ist es aber auch verkehrt, die Knollen nur oberflächlich mit Erde zu bedecken, da hierdurch der Keimprozeß zu sehr befördert wird. *Rh.*

J. Volhard. Wie wirkt ein Überschuß von kohlensaurem Kalk im Futter auf die Ausnutzung der Futterbestandteile? (Landw. Vers.-Stat. **61**, 305—312, [1904].)

In manchen Futtermitteln tritt kohlensaurer Kalk als Verunreinigung auf (z. B. bei der Fabrikation getrockneter Schlempe), häufig wird er auch absichtlich fertigen Futtermitteln beigemengt. Es erschien daher eine Prüfung seiner chemisch-physiologischen Wirkung gewiß von Interesse. Obwohl im ganzen Verdauungskanal durch Beigabe kohlensauren Kalks Verdauungsstoffe von saurer Beschaffenheit neutralisiert werden mußten, war bei der Verfütterung von Calciumcarbonat kein merkbarer Einfluß auf die Ausnutzung des Futters festzustellen, und vermochte also der beigegebene kohlensaure Kalk die Verdauung der eingeführten Futterstoffe nicht merklich zu beeinträchtigen. Es bildet jedoch beigemengter kohlensaurer Kalk einen wertlosen Ballast des Futters und ist demnach zu beanstanden. Ferner kann die Vermutung nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, ob bei sehr lange andauernder Verfütterung stickkalkhaltiger Futtermittel doch nicht eine allmähliche Schädigung der Verdauungsorgane eintritt, und die Bildung von Harn- und Darmsteinen eine wesentliche Förderung erfährt. *H. Sertz.*

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries. Über die Selbsterhitzung des Heus.** (Bied. Centralbl. Agrik-Ch. **34**, 123—126.)

Die Selbsterhitzung des Heus wird nicht durch Bakterien verursacht, wie bis jetzt allgemein angenommen, sondern ist ein rein chemischer Prozeß. Dabei findet Temperaturerhöhung statt, die fast 100° erreichen kann; Pentosane und stärkeähnliche Stoffe werden angegriffen, sowie Ameisensäure gebildet. Das hierbei wirkende Agens ließ sich noch nicht ermitteln, auch die notwendige Gegenwart von Wasser bedarf noch der Aufklärung. Wie die Selbsterhitzung des Heus, dürfte nach Verf. noch manch anderer Prozeß, der bisher als eine Folge der Bakterientätigkeit oder Enzymwirkung betrachtet wurde, sich in Zukunft als ein rein chemischer erweisen, so z. B. unter anderem die Tabakfermentation. *Rh.*

B. Tomei. Analysen der frischen Kastanien und Betrachtungen über ihren Nährwert und ihr Düngebedürfnis. (Staz. sperim. agr. 1904, **37**, 185—199.)

Die Kastanien dienen in Italien während der Wintermonate der armen Bevölkerung als Nahrungsmittel, doch ist ihr Nährwert nach den Analysen des Verf. nur sehr gering anzuschlagen, selbst wenn sie getrocknet und zu Mehl gemahlen werden. Als Düngemittel eignet sich für Kastanien am besten Stallmist, ferner ist eine Zugabe von Lupinen, Thomasmehl, Kaliumchlorid- oder -sulfat zu empfehlen. *Rh.*

W. Mooser. Zur Kenntnis der Arachis. (Landw. Vers.-Stat. **60**, 321, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik. Ch. **34**, 285, [1905].)

Aus dem alkoholischen Extrakt des Erdnußmehls hat Verf. einen alkaloidähnlichen Körper, Arachin, isoliert, auf den die beim Verfüttern von Erdnußkuchen bisweilen beobachteten Vergiftungserscheinungen wohl zurückzuführen sind. Derselbe stellt einen gelbgrünen Sirup dar, der in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Petroläther dagegen unlöslich ist und wohl die Formel $C_5H_{14}ON_2$ besitzt. Das Chlorhydrat des Alkaloids zeigte bei subkutanen Einspritzungen an Fröschen und Kaninchen eine vorübergehende Verminderung der Nervensensibilität und eine allgemeine Erschlaffung. Das Arachin ist anscheinend ein ständiger Begleiter der Erdnußkuchen. *Rh.*

M. Passon. Zur Beifütterung mit phosphorsaurem Kalk. (J. f. Landw. **53**, 113—135, [1905].)

Studien über die Resorption des phosphorsauren

Digitized by Google

und kohlensauren Kalks, der anderen Phosphaterden und deren Einfluß auf den Organismus, insbesondere das Skelett bei normalen Futter bildeten den ersten, Einfluß der Beifütterung von Erdphosphaten und Carbonaten auf den Organismus bei kalk- und phosphorsäurearmem und saurem Futter den zweiten Teil vorstehender Abhandlung. Ferner werden Beziehungen der Knochenbrüchigkeit zur Fütterung mit Kalkphosphat und einige in den käuflichen Futterkalken vorkommende Verunreinigungen und deren Einfluß auf die Futtertiere besprochen. Bei normal zusammengesetztem Futter erwies sich eine Beigabe von phosphorsaurem Kalk als überflüssig (ohne Wirkung auf Knochen- und Fleischbildung) und erschien nur bei an Kalkphosphaten armem Futter (Kartoffeln, Schlempe) wie saurem Futter angezeigt, in welch letzterem Falle kohlensaurer Kalk sehr nützlich bzw. oft allein ausreichend erschien. — Kalkphosphat ist für vorliegende Fälle nicht durch andere Erdphosphate zu ersetzen. Durch Beigabe von phosphorsaurem Kalk zum Futter der Milchkühe kann eine phosphorsäure- und kalkreichere Milch erzielt werden, daher eine zur Aufzucht junger Tiere geeignetere. — Die Knochenbrüchigkeit rührt vom Mangel an Kalkphosphatverbindungen im Futter her (besonders bei sehr trockenen Sommern eintretend), und ist in diesbezüglichen Fällen mit Beifütterung von phosphorsaurem Kalk rechtzeitig einzusetzen. Das präzipitierte Kalkphosphat ist für diesen Zweck die beste Beigabe. *H. Sertz.*

A. Köhler, Honcamp, Just, Volhard, Popp und **Zahn. Über die Assimilation des Kalkes und der Phosphorsäure aus verschiedenen Kalkphosphaten durch wachsende Tiere.** (Landw. Vers.-Stat. **61**, 451—479, 1904. Möckern.)

Bei der großen Bedeutung, welche Kalk- und Phosphorsäure für den tierischen Organismus haben, waren vergleichende Untersuchungen über die Assimilationsfähigkeit der Phosphorsäure und des Kalkes im gefällten Tri- und Dicalciumphosphat, im entleimten Knochenmehle und in den calcinierten Knochen durch Versuche an Tieren gewiß von großem Werte, umsomehr Knochenmehle, calcinierte Knochen und Knochenasche als Ersatz für präzipitierten phosphorsauren Kalk mit großer Reklame angepriesen werden. Es zeigte sich, daß die Versuchstiere Phosphorsäure und Kalk am gegeringsten sowohl aus dem entleimten Knochenmehle als aus den calcinierten Knochen aufgenommen hatten. Im allgemeinen brachten diejenigen Kalkphosphate, deren Phosphorsäure in geringem Grade von der Petermannschen Citratlösung gelöst wurde, auch den Versuchstieren geringen Nutzen (Ausnahme bildete das gefällte reine Tricalciumphosphat), und bietet somit die Petermannsche Citratlösung ein geeignetes analytisches Hilfsmittel zur Unterscheidung der minderwertigen Handelsurrogate von den Präzipitaten. *H. Sertz.*

A. Morgen, C. Berger und **G. Fingerling. Untersuchungen über den Einfluß des Nahrungsfettes und einiger anderer Futterbestandteile auf die Milchprodution.** (Landw. Vers.-Stat. **61**, 1 bis 285, [1904].)

Verff. geben in der Einleitung ihrer umfangreichen Arbeit vor allem einen kurzen Rückblick auf die große Reihe von Untersuchungen, die hierüber bereits in früheren Jahren ausgeführt wurden, über eine Frage, die wohl wie kaum eine zweite oftmals bereits der Gegenstand eingehender Studien war. Sie stellten Versuche mit Schafen und Ziegen an, und bestand ihr Versuchsplan darin, ein Normalfutter, das im Gehalt an verdaulichen, stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffen und besonders an Fett reichlich bemessen war, mit einem an Fett extrem armen, im Gesamtgehalt an Stickstoff freien jedoch gleichen Futter bezüglich seiner Wirkung auf Milchmenge und Milchbeschaffenheit zu vergleichen. Dieser Plan wurde im Laufe der Versuchsjahre nach den verschiedensten Gesichtspunkten hin erweitert. Als Normalfutter diente Wiesenheu bester Qualität, fettarmes Futter (Mischfutter) wurde aus extrahiertem Strohstoff, Stärkemehl, Zucker, Troponabfall unter Zugabe von Futterkalk, Kochsalz, Heuasche, hergestellt. Die in ausführlichen Tabellen niedergelegten einzelnen Resultate beziehen sich auf Zusammensetzung der Futtermittel, Futterversuche, Nährstoffversuche, Zusammensetzung der Milch, täglich produzierte Menge Milch und Milchbestandteile, tägliches Lebendgewicht, Zusammensetzung der Milchtrockensubstanz; hieran schließen sich die Ausnutzungsversuche (mit Heu, Stroh, Strohstoff). Die Hauptergebnisse der großen Versuchsreihen werden dahin zusammengefaßt, daß das Nahrungsfett bis zu einer gewissen Grenze eine einseitig günstige Wirkung auf die Produktion von Milchfett ausübt und in dieser Wirkung weder durch Kohlehydrate, noch durch Proteïnstoffe ersetzt werden konnte. Es darf daher das Fett im Futter der Milchtiere nicht fehlen, während es für die Erhaltung der Tiere ein mehr nebensächlicher Nährstoff sein dürfte. Das Nahrungsfett ist nur Material für die Bildung von Milchfett und hierfür viel geeigneter als Kohlehydrate und vielleicht auch noch mehr als Proteïnstoffe. Was endlich die Wirkung der Reizstoffe als Beigabe an hieran armem Milchfutter anlangt, so sei an dieser Stelle auf die ausführlicheren Untersuchungen G. Fingerlings verwiesen. (S. folg. Ref.) *H. Sertz.*

G. Fingerling. Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Futteraufnahme, Verdaulichkeit und Milchsekretion bei reizlosem und normalem Futter. (Landw. Vers.-Stat. **62**, 11—179, 1905. Hohenheim.)

Die bei der Ernährung der Tiere wichtige Frage des Einflusses der Gewürz- oder Reizstoffe bildete den Ausgangspunkt einer großen Reihe eingehender Untersuchungen. Im ersten Teil der Versuche wurde der Einfluß von Reizstoffen auf die Futteraufnahme, die Verdaulichkeit und die Milchsekretion bei einem reizstoffarmen Futter, d. h. die Wirkung des Reizstoffes an sich, in einem zweiten Teil deren Einfluß auf die Futteraufnahme, Verdaulichkeit und Milchsekretion bei einem reizstoffreichen Normalfutter erprobt. Die Ergebnisse aus letztgenanntem Untersuchungen dürften vor allem wertvolles, durch exakte Versuche erhaltenes Material im Kampfe gegen die als Geheimmittel vertriebenen Vieh-, Milch- und Mastpulver bieten. — Als Reizstoffe dienten Fenchel-, Bockshorn- und

Anissamen, die, ohne einen Nährstoffwert zu besitzen, schon in sehr geringen Mengen entsprechende Wirkung ausübten. Alle zu den Versuchen verwendeten Futtermittel waren vorher auf Gehalt an Roh- und Nährstoffen untersucht; bei den Versuchstieren wurde u. a. Lebendgewicht, Tränkwasser und Abgänge in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Eine günstige Wirkung der Reizstoffe trat nur bei einem Futter ein, das an Reizstoffen äußerst arm, bzw. frei war, einem Futter, das in der Praxis wohl niemals vorkommen dürfte, während bei einem normalen, reizstoffreichen Futter eine Reizstoffzugabe sich als wirkungslos, unter Umständen sogar als schädlich erwies. Die erwähnten Reizstoffträger bewirkten weder bei einem reizstoffarmen, noch bei einem reizstoffreichen Futter eine bessere Verdaulichkeit. Die Zugabe von Reizstoffen in der Praxis beschränkt sich also nur auf die seltenen Fälle, bei denen abnormes Futter, z. B. beregnetes Heu, vorliegt; in allen anderen Fällen ist ein solcher Zusatz zum mindesten unrentabel, wenn nicht schädlich. Vor allem warnt Verf. am Ende seiner Arbeit vor dem Ankauf jener Vieh-, Milch- und Mastpulver, die im wesentlichen ein Gemenge eingangs erwähnter Samen darstellen und weit über den reellen Wert bezahlt werden müssen.

H. Sertz.

Arthur Kirsten. Beobachtungen über die Schwankungen der Menge und der Zusammensetzung der Sammelmilch einer Milchviehherde bei Weidegang unter besonderer Berücksichtigung des Weidewechsels und der Witterung. (Landw. Jahrbücher **33**, 925—937, [1904]; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 275—278, [1905].)

Die Untersuchungen ergaben: 1. Der Weidewechsel veranlaßt in der Regel eine plötzliche Steigerung der Milcherträge. Als Grund dafür ist die plötzlich gesteigerte Futteraufnahme in Betracht zu ziehen. 2. Die Milcherträge gingen bald, aber allmählicher, als beim Ansteigen, infolge der geringer werdenden Futtermenge und der durch diese veranlaßten größeren Bewegungstätigkeit der Tiere zurück. 3. Auf die Zusammensetzung der Milch hat die durch den Weidewechsel veranlaßte Fütterungsänderung anscheinend keinen Einfluß ausgeübt. 4. Der im Verlaufe der beiden Beobachtungsmonate (August, September) beobachtete übermäßig große Rückgang des Milchertrages der Herde ist als eine Folge nachteiliger Beeinflussung des Wohlbefindens der Tiere durch anhaltend schlechtes Wetter zu bezeichnen. 5. In der Zusammensetzung der Milch werden bedeutende Schwankungen beobachtet, die größten im Fettgehalt, sogar an aufeinander folgenden Tagen. Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz war ziemlich konstant. Sonach ergeben sich für die Gesamttrockenmasse annähernd gleich große Schwankungen wie für den Fettgehalt. Die Ursache ist in erster Linie das „Zurückhalten" der Milch infolge der Beunruhigung der Tiere durch Weidewechsel und abnorme Witterungserscheinungen und die durch solche äußeren Einflüsse veranlaßte unregelmäßige Nahrungsaufnahme. 6. Aus den angestellten Beobachtungen ergibt sich, daß die Molkereien, die die Milch nach Fettgehalt bewerten, besonders bei Weidefütterung auf eine möglichst häufige Probenahme zu sehen haben. 7. Bei Weidegang dürfte daher auch der Hauptwert der sogenannten Stallprobe in der Bestimmung und Beurteilung des Gehaltes der Milch an fettfreier Trockenmasse liegen. Jedenfalls ist bei der Stallprobe den äußeren Einflüssen der Witterung und des Weidewechsels besondere Beachtung zu schenken.

Rh.

Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Vertilgung der Blutlaus und anderer tierischer Pflanzenschädlinge. (Nr. 162 766. Kl. 45*l*. Vom 7./6. 1904 ab. Arthur Kahl in Würzburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines zur Vertilgung der Blutlaus, sowie anderer Schädlinge der Landwirtschaft, des Obst- und Gartenbaues dienenden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß in einer durch Destillieren eines Gemisches von Kolophonium und Alkohol in eine mit Terpentinöl gefüllte Vorlage erhaltenen und mit Alkohol versetzten Flüssigkeit Kollodiumwolle und das als Rückstand der Alkoholdestillation erhaltene Harz aufgelöst werden. —

Durch die Verwendung des Mittels wird nicht nur eine Verstopfung der Atmungsorgane der Schädlinge erreicht, sondern diese letzteren werden auch von der rasch erstarrenden Masse ganz überzogen und zusammengepreßt. Durch Erhärtung und Verkrustung der Flüssigkeit erhält auch der Baum einen sicheren Schutz gegen Neuinfektion, indem die Kruste so hart wird, daß die Blutläuse mit ihren Saugrüsseln nicht durchzudringen vermögen.

Wiegand.

Verfahren zur Gewinnung keimfreier und hochwirksamer Stoffwechselprodukte des Rauschbrandbazillus. (Nr. 161 622. Kl. 30*h*. Vom 15./11. 1903 ab. Dr. Arthur Schattenfroh und Dr. Roland Grassberger in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung keimfreier und hochwirksamer Stoffwechselprodukte des Rauschbrandbazillus, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige Rauschbrandkulturen durch eine frisch hergestellte Filterschicht aus breiförmig geschlämmter Kreide, die auf porösen Materialien aufruht, filtriert wird. —

Das Verfahren gestattet die Herstellung von Flüssigkeiten, die frei von den Rauschbrandbazillen selbst und deren Sporen sind, aber noch die volle Giftwirkung besitzen, während bei Benutzung anderer Filter zwar unter Umständen auch keimfreie Filtrate erhalten werden können, aber auch die Giftstoffe fast vollständig in den Filtern zurückgehalten werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Magermilch aus den Rückständen der Ölfabrikation für Fütterungszwecke. (Nr. 162 480. Kl. 53 *g*. Vom 13./2. 1904 ab. Dr. Eugen Josing in Branitz in Oberschlesien.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Magermilch aus den Rückständen der Ölfabrikation für Fütterungszwecke, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte Material mit lauwarmem Wasser unter Zusatz von Ätzkalk extrahiert und der so erhaltene noch mit Zucker versetzte Extrakt in üblicher Weise von

dem Ungelösten durch Absitzenlassen des letzteren getrennt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material zwecks Erzeugung des Zuckers aus den Rückständen selbst einer Behandlung mit Diastase unterworfen wird. —

Durch den Zusatz von Ätzkalk werden die Eiweißstoffe und Kohlehydrate aufgeschlossen und ein Teil des Kalks in Form löslicher Salze in den Extrakt eingeführt, wodurch die Knochenbildung begünstigt wird. Der Zusatz von Kalk zu letzterem Zwecke ist bisher nur in Form von kohlensaurem Kalk geschehen, wobei eine Einwirkung auf Eiweiß und Kohlehydrate nicht eintreten kann. Der Zusatz von Diastase behufs Bildung von Zucker in den Rückständen selbst ist an sich nicht unbekannt, bisher aber nur in der Weise geschehen, daß zunächst zwecks Verkleisterung und Lösung der Stärke gekocht wurde, was hier ausgeschlossen ist, da dabei das Eiweiß gerinnen würde, und Stoffe extrahiert werden würden, die den Geschmack und Geruch beeinträchtigen. Das Produkt kann in ähnlicher Weise wie Milch durch Eindicken im Vakuum in haltbare Form übergeführt werden. Dieses Präparat ist in Wasser leicht löslich oder emulgierbar und kann dann ebenso wie die Flüssigkeit selbst verwendet werden. Durch Selbstgärung kann man aus der Flüssigkeit ein kumysähnliches Getränk erhalten. Das Verfahren gestattet somit auf einfache Weise die Gewinnung eines wertvollen Produktes, während bisher nur entweder die gesamten Ölkuchen zu Futterzwecken verwendet, oder durch umständliches Verfahren reines Eiweiß oder stark eiweiß- und fetthaltige Körper gewonnen wurden. *Karsten.*

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

H. B. Dixon. Über die Natur der Explosionen in Gasen. (Berl. Berichte 1905, **38**, 2419—2447.)

Verf. bespricht zunächst die Theorie der diskontinuierlichen Verbrennung von Bunsen und verwirft dieselbe. Auch die Anschauung Bunsens, nach welcher die Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme ausbreitet, mit der der Erreichung der Höchsttemperatur synchron ist, sei nur für die Explosionswelle zutreffend, hingegen nicht für die Anfangsstadien. An Hand der Versuche von Baker bespricht Verf. weiter die katalytische Wirkung des Wasserdampfes auf die Verbrennung und den Einfluß, welchen diese Wirkung auf die Fortpflanzung der Explosionswelle ausübt. Weiter wird die zur Berechnung der Geschwindigkeit der Explosionswelle von Berthelot aufgestellte Formel modifiziert, in Rücksicht darauf, daß diese Welle nicht nur durch die verbrannten, sondern auch durch die unverbrannten Moleküle übertragen wird. Auf diese Weise wird eine gute Übereinstimmung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Schallwelle in so hoch erhitzten Gasgemischen mit der einer Explosion in langen Röhren erhalten. Verbreitet sich die Explosionswelle in einer geschlossenen Röhre, so wird sie am Ende reflektiert und geht durch das explodierte Gas zurück. Angenommen, daß sich diese reflektierten Wellen wie Schallwellen verhalten, so kann man aus der Geschwindigkeit derselben die Temperatur des explodierten Gasgemisches berechnen. Aus den Photographien der Explosionsflamme ergibt sich, daß die Flamme am Zünddraht langsam einsetzt, dann rascher wird, bis sie als Explosionswelle die Maximalgeschwindigkeit und Intensität erreicht, welche sie gleichmäßig beibehält. *Cl.*

Prof. Dr. G. Lunge. Das Verdrängungsverfahren von J. M. und W. Thomsen zur Herstellung von Nitrozellulosen. (Zeitschr. f. das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, Jahrg. **1**, Nr. 1, 2—4. [1905].)

Verf. bespricht das in England im Jahre 1903 patentierte und in den Sprengstoffabriken zu Waltham Abbey ausgeführte Verfahren in eingehender Weise. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes:

Die Entfernung der Nitriersäuren wird nach Beendigung der Nitrierung ohne die Anwendung irgend welcher sich bewegender Maschinen, wie Pressen, Walzen, Vakuumapparate oder Zentrifugen bewerkstelligt. In demselben Gefäße, in dem die Nitrierung vorgenommen worden ist, wird gleich darauf die Säure aus der Nitrozellulose durch Verdrängung mit Wasser entfernt, bloß durch den Wasserdruck, ohne Anwendung eines Vakuums oder dergl. Es wurde gefunden, daß, wenn man Wasser sorgfältig auf die Oberfläche des Nitriergutes auflaufen läßt, während gleichzeitig die Säure unten langsam ablaufen kann, das Wasser die Säure aus den Zwischenräumen der Nitrozellulose vollständig verdrängt, ohne daß die Temperatur über den richtigen Grad hinaus steigt, und ohne daß sich die Säure irgend erheblich verdünnt. Infolge davon erhält man fast die ganze Säure in brauchbarem Zustande zurück und verbraucht viel weniger Wasser zum Vorwaschen, d. h. bis zur Überführung in die Kocher, als bei den alten Verfahren.

Verf. beschreibt ferner den für die Ausführung des Verfahrens in Betrieb befindlichen Apparat und veranschaulicht denselben durch beigefügte Skizzen. Als Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber den alten Verfahren wird angegeben: 1. Das Rauchen während der Nitrierung und während des Füllens und Leerens der Zentrifugen kommt in Fortfall. 2. Da es keine Nitriertöpfe und Zentrifugen mehr gibt, entfällt auch die häufige Belästigung durch Bruch von Töpfen und Beschädigung an Zentrifugen, mit den entsprechenden Verlusten an Zeit und Kosten; ebenso entfällt die in den Töpfen und Zentrifugen öfter eintretende Zersetzung der Nitrozellulose. 3. Das neue Verfahren ist viel einfacher gegenüber dem Abelschen mit seinen zahlreichen Nitriertöpfen und Waschzentrifugen, als auch den Nitrierzentrifugen, denn jede Maschinerie kommt in Fortfall, woraus sich eine große Ersparnis ergibt. 4. Der Verlust an Nitriersäure beträgt nur 14% konz. Säure vom Gewicht der erzielten Schießwolle, gegenüber etwa 150% starker Säure beim Ausschleudern in Zentrifugen. 5. Die Vorwaschung bis zum Kochen erfordert viel weniger Wasser als bei den alten Verfahren. *Cl.*

Andrew Noble. Untersuchungen über Sprengstoffe. (Proc. Royal Soc. London 76, Serie A, 381 bis 386 [1905].)

Verf. hat Untersuchungen angestellt, um die Unterschiede bei der Umsetzung zu bestimmen, welche moderne Treibmittel erleiden, wenn sie unter allmählich sich steigerndem Drucke zur Explosion gebracht werden.

Die Versuche wurden ausgeführt mit 1. Cordite Marke 1, 2. Modefide Cordite, bekannt als M. D. 3. mit Rottweiler Nitrozelluloseröhrenpulver.

Die Versuche ergaben folgendes: Die Umwandlung der drei Sprengstoffe bei verschiedenem Druck folgt im allgemeinen denselben Gesetzen. Mit wachsendem Druck steigt das Volumen der permanenten Gase zuerst etwas an und nimmt dann stetig ab. Die Gesamtgasmenge steigt bei Cordit I anfänglich etwas, während sie bei Cordit M. D. und Nitrozellulose mit steigendem Druck stetig abnimmt. Das Volumen der gebildeten Kohlensäure nimmt bei den drei Explosivstoffen mit wachsendem Druck bedeutend zu, das des Kohlenoxyds ab. Das Volumen des Wasserstoffs nimmt beträchtlich ab, das bei niederem Druck ganz unbedeutende Methanvolumen nimmt sehr rasch zu und beträgt bei dem höchsten Druck das 20—30fache wie beim niedrigsten. Annähernd konstant ist das Volumen des Stickstoffs und Wasserdampfes. Die freiwerdende Wärmemenge zeigt anfänglich eine geringe Abnahme, wächst aber wieder an, besonders rasch bei den höchsten Drucken. Die Angaben über die spez. Wärmen und Explosionstemperaturen sind nicht sicher, weichen aber wahrscheinlich nicht weit von der Wirklichkeit ab. Die relativen Energiemengen wurden durch Multiplikation des Gasvolumens mit der Explosionstemperatur erhalten. Der Grad der zerstörenden Wirkung eines Sprengstoffes ist bestimmt durch die bei der Explosion entwickelte Hitze und unabhängig vom Druck bei Cordit und Nitrozellulose. (Bezüglich der Ausführung der Versuche sei auf die Originalabhandlung verwiesen.) *Cl.*

C. Napier Hake. Ein Fall von Nitroglycerinausschwitzung aus Sprenggelatine. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 915—916. [1905].)

Verf. stellte fest, daß bei einem Fall von Nitroglycerinausschwitzung aus Sprenggelatinepatronen nicht die Qualität des Sprengstoffs, sondern die der Patronenhülsen die Ursache war. Die Hülsen waren ganz oder teilweise aus Holzzellulosepapier hergestellt, welches nach dem Behandeln mit Schwefelsäure zur Überführung in Pergamentpapier kleine Löcher zeigten. *Cl.*

R. Liouville. Über den in jedem Moment in einem geschlossenen Raum von kolloidalen Pulvern verschiedener Form entwickelten Druck. (Compt. r. d. Acad. d. sciences. **140**, 708, 710, [1905].)

Verf. berechnet den Druck unter der Annahme daß, 1. das Pulver in konzentrischen Schichten abbrennt, die Kornform also gewahrt bleibt, 2. daß für die kolloidalen Pulver das Gesetz von Vieille gilt, d. h. daß die Verbrennungsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional ist der 2/3. Potenz des Druckes. Unter diesen Annahmen läßt sich berechnen, wie groß der Druck in einem geschlossenen Gefäß ist, in welchem eine bestimmte Pulvermenge abbrennt, und zwar in jeder beliebigen Zeit nach erfolgter Zündung, wenn man die Konstanten des Pulvers kennt, nämlich spezifischen Druck, Verbrennungsgeschwindigkeit bei konstantem Druck Kovolumen und spezifisches Gewicht. *Cl.*

Sicherheitszünder. (D. R. P. 163 499. Kl. 78*e*. Vom 21./8. 1904. Roburitfabrik Witten a. d. Ruhr.)

Der Zünder ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines bügelartigen, mit den reibenden Teilen in den Zündsatz eingebetteten Reibungsdrahtes, der im Ruhezustande mit dem Bügel an der Zündhülse anliegt und durch Herumlegen eine reibende Wirkung auf den Zündsatz ausübt. *Cl.*

Verfahren zum Pressen von Schießwollblöcken. (D. R. P. 166 420. Vom 13./4. 1904. Georg Wilson Bell, Suffolk, England.)

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung langer Schießwollblöcke, die sich für Ladungen von Unterseeminen, Torpedos und Granaten eignen. Dieselben sollen nicht, wie bisher, durch Zusammenfügen mehrerer kleiner Blöcke hergestellt, sondern aus einem Stück gearbeitet werden. Diese großen Körper sollen sich bezüglich Dichte und Wassergehalt von einem Ende zum andern völlig gleichmäßig verhalten, und darf die Differenz nicht mehr wie $^1/_2$% betragen, während die Blöcke, welche nach dem früheren Verfahren hergestellt wurden, Unterschiede bis zu 8% aufwiesen. Es ist ferner ein Apparat zur Herstellung solcher Blöcke beschrieben und durch eine beigefügte Zeichnung veranschaulicht. *Cl.*

Schußanzünder. (D. R. P. 166 115. Vom 28./4. 1903. Gabriel Koch, Berlin.)

1. Schußanzünder, bei welchem durch zackenförmige Ausbildung des Reibungskörpers die Sicherheit bezüglich der Entzündung der Zündmasse erhöht werden soll, dadurch gekennzeichnet, daß als Reibungskörper ein elastisches, zweckmäßig sternförmig gezacktes, dünnes Blechplättchen benutzt wird, welches mit seinen Zacken an der Zündmasse entlang streichend, die Zündung des Schusses bewirkt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zugdraht eine Zündpille trägt, die beim Abschießen des Zünders durch die Zacken eines elastischen Blechplättchens getrieben wird. *Cl.*

Verfahren zur Darstellung der Polythionsäuren und Sulfopolythionsäuren für die Zwecke der Zündholzfabrikation. (D. R. P. 165 090. Kl. 78*b*. Vom 13./4. 1904 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

1. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf die aus löslichen, unterschwefligsauren Salzen durch Baryumsalze oder andere als Fällungsmittel brauchbare Salze gefällten Thiosulfate Kupferoxydsalze einwirken läßt.

2. Die Ausführungsform des oben gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von Salzen der Sulfopolythionsäuren für die Zwecke der Zündholzfabrikation in der Weise, daß man den gefällten Thiosulfaten vor dem Zufügen des Kupferoxydsalzes Schwefel beimischt. *Cl.*

Vorrichtung zum Einsetzen von Zündhölzern in Tunkplatten. (D. R. P. 163 345. Kl. 78*a*. Vom 7./5. 1903. Superior Match Company in Detroit.)

Digitized by Google

Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch eine rostartig durchbrochene Einsatzplatte, an welcher eine mit Zähnen versehene Widerlagsplatte derart pendelnd aufgehängt ist, daß diese beim Vorschub in die Durchbrechungen der Einstoßplatte eintritt und mittels der Zähne die in den Nuten der Einstoßplatte liegenden Hölzer mit dieser Platte zusammen vorschiebt, während sich die Widerlagsplatte vor Beginn der Rückwärtsbewegung so weit senkt, daß die Oberflächen der Zähne mit den Grundflächen der in der Verlängerung der Schlitze liegenden Nuten in gleicher Höhe stehen. *Cl.*

Langsam brennende Blitzlichtpräparate (Zeitlichtpräparate) für photographische Zwecke. (D. R. P. 165 259. Kl. 78*d*. Vom 29./6. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.)

Die Präparate bestehen aus einer Mischung von metallischem Aluminium oder Magnesium mit Wolframsäure oder Wolframaten, eventuell unter Zusatz von anderen Substanzen, welche die Verbrennungsdauer noch erhöhen oder weiter herabsetzen oder auf die Flammenfärbung von Einfluß sind. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Streichhölzern ohne Kopf. (D. R. P. 163 500. Kl. 78*b*. Vom 13./1. 1903. J. H. Christensen, Kopenhagen.)

Zur Herstellung dieser Zündhölzer werden die Holzspäne an der Spitze nitriert und nach Neutralisierung der Nitriersäure mit einer Zündsalzlösung imprägniert, welche im wesentlichen aus Baryumchlorat besteht unter Zusatz geringer Mengen Baryumsulfhydrat. *Cl.*

Ein neuer Sprengstoff. (Engl. Pat. 3789. Vom 23./2. 1905. Robert Imperiali, Neapel.)

Der Sprengstoff besteht aus 20 T. Barytsalpeter, 40 T. Kalisalpeter und 40 T. Pikrinsäure. *Cl.*

Herstellung hoch brisanter Sprengstoffe. (Engl. Pat. 14 545. Vom 14./7. 1905. Robert Imperiali, Neapel.)

Sprengstoff, bestehend aus 74 T. Ammonsalpeter, 6 T. Schwefelantimon und 20 T. Dinitrobenzol. An Stelle des Dinitrobenzols können auch Dinitrotoluol oder Dinitronaphtalin verwendet werden. *Cl.*

Verbesserungen bei der Herstellung von Chloratsprengstoffen. (Engl. Pat. 8746. Vom 25./4. 1905. Mit der Priorität der Anmeldung in Italien vom 12./12. 1904. Léon Thomas, Paris.)

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen oder plastischen Chlorat- oder Perchloratsprengstoffen.

Die pulverförmigen Sprengstoffe sollen derart hergestellt werden, daß man in geschmolzenes Dinitrotoluol Kaliumchlorat- oder Kaliumperchlorat einträgt, und zwar Dinitrotoluol 25%, Chlorat 75%. — Für den plastischen Sprengstoff ist nachstehendes Beispiel angegeben: Dinitrotoluol 23%, Nitrozellulose 2%, Chlorat 75%. *Cl.*

Verbesserungen bei Sprengstoffmischungen, welche Aluminium oder andere Leichtmetalle enthalten. (Engl. Pat. 6651. Vom 29./3. 1905. Firma G. Roth, Wien.)

Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffmischungen, die als Granat- oder Zündsatzfüllungen dienen können, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von 1 T. Schwefel, 4,5 T. Bleiperoxyd, 2,5 T. Kohle und 5,5 T. Kalisalpeter in fein gepulvertem Zustande einer Sprengstoffmischung von 45% Ammonsalpeter, 19,5% Di- oder Trinitrotoluol und 22% Aluminium zumischt. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Explosivmischungen, welche für Sprengkapseln geeignet sind. (Engl. Pat. 27 005. Vom 10./12. 1904. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., Berlin.)

Es werden folgende Beispiele angegeben:

	1.	2.	3.	4.	
Knallquecksilber	36	36	40	40	T.
Bleichromat	40	40	20	20	„
Schwefelantimon	20	20	—	—	„
Kaliumchlorat	—	—	16	—	„
Bleiperoxyd	—	—	—	16	„
Glaspulver	4	4	6	6	„

Cl.

II. 17. Farbenchemie.

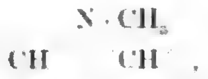
Richard Möhlau. Über die Konstitution der Purpursäure und des Murexids. (Berl. Berichte **37**, 2686—2691. 9./7. [13./6.] 1904. Dresden.)

Das Murexid, das NH_4-Salz der Purpursäure, hat ein großes geschichtliches Interesse, ohne daß es gelungen wäre, seine Konstitution mit Sicherheit festzustellen. Die große Unbeständigkeit des Salzes und der freien Säure, deren Existenzfähigkeit der Verf. feststellte, führte ihn ebenso wie Piloty zu der Vermutung, daß die beiden Alloxanreste nicht in der Weise wie Matignon annimmt

miteinander verknüpft sind, sondern nach Art der Ketonimide oder Azomethine

$$>C=N-CH<.$$

In letzterer Formel ist N tertiär, in der ersteren hingegen sekundär gebunden; nach ihr wäre die Existenz von N-Alkylmurexiden vorauszusehen. Um diese Möglichkeit zu prüfen, hat Verf. einerseits durch Kondensation von $CH_3.NH_2$ mit Alloxantin das Dibarbiturylmethylamin,



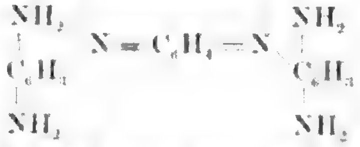
dargestellt, ohne aber durch oxydative Verkettung zur Verbindung

selbst zu gelangen, andererseits versuchte er, durch direkte Kondensation von Methylamincarbonat mit Alloxan und Alloxantin dieses Methylmurexid zu erhalten, aber gleichfalls vergeblich, indem auffallenderweise (vielleicht unter Abspaltung von $CH_3.OH$ aus dem $CH_3.NH_2$) gewöhnliches Murexid entstand. Der von Piloty erörterten Oxazinformel für Murexid

vermag Verf. im Hinblick auf die Unbeständigkeit des Farbstoffs n i c h t beizustimmen. *Bucherer.*

Ernst Erdmann. Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins. (Berl. Berichte **37**, 2776—2780 und 2906—2913. 23./7. und 24./9. [30./6. und 14./7.] 1904. Halle a. S.)

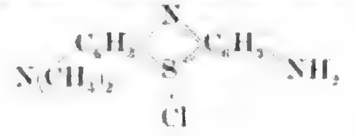
Wie Verf. schon vor vielen Jahren gefunden hat, lassen sich die Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins in technisch wertvoller Weise zum Färben von Pelzen benutzen. In vorliegender Arbeit werden diese Oxydationsprodukte näher untersucht. Es zeigte sich zunächst, daß bei der Einwirkung von verd. $KMnO_4$-Lösung (1%ig) das Molekül des p-Phenylendiamins aufgespalten wird, wobei der Stickstoff bis zu 91% der Theorie in NH_3 übergeht. Daneben entsteht in geringer Menge Blausäure und Oxalsäure, während der überwiegende Teil des Kohlenstoffs zu CO_2 oxydiert wird. Demnach verläuft die Reaktion nach dem Schema $C_6H_8N_2 + 13O = 6CO_2 + 2NH_3 + H_2O$. Bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit H_2O_2 in der K ä l t e entsteht in guter Ausbeute ein kristallinischer Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_6N_2)_x$ und dem F. 242 bis 243°, der mit der B a n d r o w s k i schen Base, dem Tetraamidodiphenylparaazophenylen, identisch zu sein scheint und nach der Gleichung $3C_6H_4(NH_2)_2 + 3H_2O_2 = C_{18}H_{18}N_6 + 6H_2O$ gebildet wird. Findet die Oxydation mittels H_2O_2 in der H i t z e statt, so entwickeln sich reichlich NH_3 und ein zum Husten reizender flüchtiger Körper, der ein Zwischenprodukt, und zwar das W i l l s t ä t t e r sche Chinondiimid sein dürfte, das sich leicht zur B a n d r o w s k i schen Base polymerisiert. Letzterer schreibt Verf. die Konstitution zu:



Beim Schütteln einer stark verd. p-Phenylendiaminlösung mit molekularen Mengen PbO_2 entsteht eine sehr reaktionsfähige Flüssigkeit, die offenbar Chinondiimid enthält, da sie beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 in sehr glatter Ausbeute Chinon liefert (neben 86,3% NH_3), während neutrale Sulfitlösungen die bekannte p-Phenylendiaminsulfonsäure in reichlichen Mengen entstehen lassen. Verf. macht zum Schluß auf die außerordentliche G i f t i g k e i t des Chinondiimids aufmerksam. *Bucherer.*

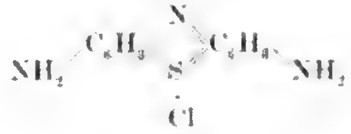
I. Formánek. Über die Zusammensetzung des Gentianins. (Farb- u. Textilind. **3**, 409—411. 1./11. 1904. Prag.)

Bei der spektroskopischen Untersuchung des Gentianin genannten Farbstoffs, der durch gemeinschaftliche Oxydation von p-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von H_2S entsteht, fand Verf., daß die amylalkoholische Lösung statt der erwarteten 2 Absorptionsstreifen deren 4 liefert, von denen der Hauptstreifen mit dem des Methylenblaues übereinstimmt. Verf. schloß daraus, daß das Gentianin nicht einen e i n h e i t l i c h e n Farbstoff von der bisher angenommenen Konstitution (I), sondern ein G e m i s c h von Methylenblau (II) und L a u t h schem Violett (III) darstellt. Er hat alsdann auf synthetischem Wege den Körper I aufgebaut, und zwar einerseits durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Anilin, andererseits durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiaminthiosulfonsäure und Dimethylanilin, wobei tatsächlich identische Produkte entstehen, die aber, wie die spektroskopische Untersuchung lehrte, vom Gentianin deutlich verschieden sind. Zum Schluß macht Verf. mit Recht auf die große Bedeutung der spektroskopischen Prüfung als Mittel nicht nur zur Kontrolle des Betriebs, sondern auch zur Feststellung der Konstitution aufmerksam.



I.

II.



III.

Bucherer.

G. Oddo und E. E. Puxeddu. Reduktion der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen durch Phenylhydrazin. (Rendiconti Soc. chimica Roma 1905, 114.)

Verff. haben gefunden, daß, wenn man 1 Molekül einer Oxyazoverbindung mit 2 Mol. Phenylhydrazin erwärmt, bei 110° eine sehr lebhafte Reaktion stattfindet. Man erhält eine fast quantitative Reduktion der Oxyazoverbindung zu Aminophenol. Das gewonnene Aminophenol kann mit siedendem Benzin ausgeschüttelt werden. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$R\begin{matrix}OH \\ N = N - C_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_5NH \cdot NH_2$$
$$= R\begin{matrix}OH \\ NH_2\end{matrix} + NH_2C_6H_5 + 2C_6H_6 + 2N_2.$$

Bolis.

W. Schaposchnikoff und V. Svientoslavski. Über die Kupferverbindung des p-Nitranilinrots. (Farb- u. Textilind. **3**, 422—426. 15./11. 1904. Kiew.)

Die Erzeugung des gekupferten p-Nitranilinrots kann auf verschiedene Weise erfolgen. Als die geeignetste Methode erscheint den Verff. die K. M ü l l e r sche, die in der nachträglichen Behandlung des auf der Faser erzeugten Farbstoffs mit $CuSO_4$-Lösung besteht. Über die Natur der Cu-Verbindungen gehen die Ansichten auseinander. Verff. haben sich bemüht, durch analytische Untersuchungen einen Einblick in die

Digitized by Google

bei der Kupferung sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen. Sie haben die Cu-Verbindung auf verschiedene Weise außerhalb der Faser erzeugt und sind dabei zu Produkten gelangt, die annähernd die der Formel $(NO_2 . C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_6 . O)_2Cu$ entsprechende Menge Cu aufweisen und beim Behandeln mit HCl einen mit dem p-Nitranilindiazo-β-naphtol identischen Körper entstehen lassen, woraus hervorgeht, daß bei der Erzeugung des Katechous aus p-Nitranilinrot eine Oxydation des Azofarbstoffs nicht stattfindet, sondern lediglich eine Salzbildung entsprechend obiger Formel. Für den freien Azofarbstoff nehmen Verff. die Zinckesche Formel als wahrscheinlich an:

$$C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup N - NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \diagdown O \end{array} .$$

Bucherer.

Gilbert T. Morgan und **F. E. Richards. Azofarbstoffe aus aromat. Tetrahydro-α-naphtylamin.** (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 652—654 [1905].)

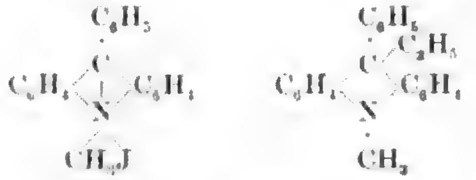
Verff. haben, im Anschluß an die Arbeiten von Bamberger und seinen Mitarbeitern sowie von Smith, das Verhalten des aromatischen Tetrahydro-α-naphtylamins (die 4 H befinden sich im nichtsubstituierten Kern) als Azofarbstoffkomponente untersucht. Aus den älteren Veröffentlichungen hatte sich ergeben, daß durch die Hydrierung des einen der beiden Kerne das sonst reaktionsfähigere Naphtalin, bzw. seine Derivate benzolähnliche Eigenschaften wiedererlangen. Das tritt z. B. darin zutage, daß das aromatische Tetrahydro-β-naphtylamin, ähnlich wie die Amine der Benzolreihe, mit Diazoverbindungen statt der Amidoazo- $(R . N_2 . R_1 . NH_2)$ nur Diazoamidofarbstoffe $(R . N_2 . NH . R_1)$ liefert. Zum Unterschied davon bildet zwar das aromatische Tetrahydro-α-naphtylamin in normaler Weise Amidoazokörper. Auf der anderen Seite äußert sich aber der benzolartige Charakter des hydrierten Naphtalins doch wieder in sehr auffallender Weise darin, daß die aus dem Hydronaphtylamin, seiner Sulfonsäure und seinem Dimethylderivat gebildeten zahlreichen (Mono-, primären und sekundären Dis-, sowie Poly-) Azofarbstoffe in ihrem Farbenton alle mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen übereinstimmen und sich wesentlich von den nur um 4 H ärmeren Naphtalinfarbstoff unterscheiden. Aussicht auf technische Verwendung eröffnet sich den untersuchten Farbstoffen wohl kaum; auch wenn der Preis, durch Verbilligung der Reduktion, sich erheblich niedriger stellen sollte. *Bucherer.*

1. Martin Freund. Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppen gegen Kohlenwasserstoffreste ableiten. 2. Martin Freund und **Heinrich Beck. Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid auf Kristallviolett.** (Berl. Berichte **37**, 4666—4672 und 4679 f. 29./12. [11. u. 12./11.] 1904. Frankfurt.)

Zu 1. Verf. hat gefunden, daß bei der Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Pseudobasen, wie sie aus Halogenalkylaten von pyridin- und akridinartigen Körpern, sowie vor allem aus den chinoiden Farbstoffsalzen + Alkali entstehen, neue Körper erhalten werden, die an Stelle des Hydroxyls der Pseudobase einen Kohlenwasserstoffrest enthalten. So entsteht z. B. aus I und $C_6H_5 . Mg . Br$: II, aus III und $C_2H_5 . Mg . J$: IV, aus V und $C_6H_5 . CH_2 . Mg . Cl$: VI. Diese letztere Reaktion ist in der zweiten Abhandlung beschrieben.

Zu 2. Verff. ließen auf reines, bei 115—120° getrocknetes Kristallviolett (V) einen großen Überschuß von $C_6H_5 . CH_2 . Mg . Cl$ einwirken, wobei lebhafte Reaktion stattfindet. Dem neuen Produkt schreiben sie die Konstitution VI zu. Durch Oxydation entsteht aus der neuen Verbindung kein Farbstoff.

I. II.



III. IV.

$$C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \\ \diagdown [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{array}$$

V.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C - [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$$

VI.

Bucherer.

Rudolf Lambrecht und **Hugo Weil. Über Malachitgrün und Kristallviolett.** (Berl. Berichte **38**, 270—282. 22./1. [6./1.] 1905. München.)

Verff. haben aus den Farbbasen des Malachitgrüns und Kristallvioletts mittels H_2S (auch Na_2S und Na_2S_x) die entsprechenden Thiocarbinole, ≡ C.SH, dargestellt, die beim Behandeln mit verd. Säuren unter bestimmten Bedingungen leicht H_2S abspalten und in die chinoiden Farbstoffe übergehen. Bei Gegenwart von viel überschüssiger verd. Mineralsäure bilden sich die farblosen 2- bzw. 3-säurigen Thiocarbinolsalze,

$$HS - C \begin{array}{l} \diagup (C_6H_4 - N(CH_3)_2 \cdot HCl)_2 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{bzw. } HS - C(-C_6H_4 - N(CH_3)_2 \cdot HCl)_3 ,$$

die in Form ihrer $SnCl_4$-Doppelsalze isoliert wurden. Beim Kochen mit überschüssigen konz. Mineralsäuren erhält man aus ihnen die 2- bzw. 3-säurigen chinoiden Salze:

$$C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 = N(CH_3)_2 \cdot Cl \\ - C_6H_4 - N(CH_3)_2 \cdot HCl \\ \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{bzw. } C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 = N(CH_3)_2 \cdot Cl \\ \diagdown (C_6H_4 - N(CH_3)_2 \cdot HCl)_2 \end{array} .$$

Dieselben sind orange gefärbt. Das 2-säurige chinoide Salz des Kristallvioletts, isoliert als $ZnCl_2$-Doppelsalz,

$$C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 = N(CH_3)_2 \cdot Cl \\ - C_6H_4 - N(CH_3)_2 \cdot HCl \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O , \\ \diagdown C_6H_4 - N(CH_3)_2 \end{array}$$

besitzt eine grasgrüne Färbung. Verff. gelangen auf Grund ihrer Untersuchungen zu der

Digitized by Google

Annahme, daß die Carbinole und Thiocarbinole eine äthylenoxydartige Konstitution,

$$(C_6H_5)_2C \overset{O}{\frown} C_6H_4 < {H \atop H},$$

besitzen. *Bucherer.*

C. Graebe. Über Alizarindimethyläther. (Berl. Berichte **38**, 152 ff. 22./1. 1905. [20./12. 1904.] Genf.)

Weder Alizarin, noch die Trioxyanthrachinone mit o-Stellung zweier Hydroxyle ließen sich direkt in die entsprechenden o-Dimethyläther überführen. Es ist nun Verf. gelungen, durch Reduktion des Alizarins zu Desoxyalizarin, Methylieren des letzteren mittels Dimethylsulfat und Reoxydation mit Na_2CrO_4 + Eisessig den Dimethyläther vom F. 215° darzustellen. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von den Höchster Farbwerken nach dem Schema

$$R<{H\ (1) \atop OH\ (2)} \rightarrow R<{NO_2\ (1) \atop OCH_3\ (2)} \rightarrow R<{OCH_3\ (1) \atop OCH_3\ (2)}$$

erhaltenen Produkt. Dem Desoxyalizarindimethyläther vom F. 150° schreibt Verf. die Konstitution

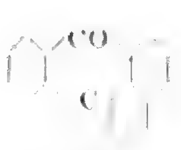
$$C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C_6H_2{OCH_3 \atop OCH_3}$$

zu. Auf dem gleichen indirekten Wege wie beim Alizarin stellte Verf. aus Flavopurpurin den Trimethyläther dar. *Bucherer.*

Oskar Bally. Über eine neue Synthese in der Anthracenreihe und über neue Küpenfarbstoffe. (Berl. Berichte **38**, 194—196. 22./1. 1905. [24./12. 1904.] Ludwigshafen a. Rh.)

Bei der Einwirkung von Glycerin auf β-Amidoanthrachinon wurde nicht das von Graebe beschriebene Anthrachinonchinolin vom F. 185°, sondern ein in gelben Nadeln kristallisierender Körper vom F. 251° erhalten, der entstanden ist durch Kondensation von 1 Mol. Amidoanthrachinon mit 2 Mol. Glycerin. Verf. schreibt dem Körper die Konstitution I zu und bezeichnet ihn als Benzanthronchinolin. Er läßt sich aus dem Graebeschen Körper vom F. 185° durch Kondensation mit einem 2. Mol. Glycerin darstellen. Auch Anthranol und Anthrachinon lassen sich mit Glycerin + konz. H_2SO_4 zu Benzanthron (II) kondensieren. Beim Verschmelzen der Benzanthrone mit Ätzalkalien entstehen Küpenfarbstoffe von hervorragender Echtheit; der aus Benzanthronchinolin (I) erhältliche kommt als Cyananthren in den Handel. Auffallend ist die Tatsache, daß auch die N-freien Benzanthrone bei der Verschmelzung blauviolette Küpenfarbstoffe liefern.

I.



II.

Bucherer.

J. Formánek. Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum der Thiazine und Thiazone. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 33 bis 38 und 61—67. 15./1. und 1./2. 1905. Prag.)

In Fortsetzung seiner spektroskopischen Untersuchungen (vergleiche Seite 154) hat Verfasser den Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum bei den Thiazinfarbstoffen studiert. Schon bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien konnte Verf. aus der Benutzung des Spektroskops Nutzen ziehen durch Erkennung der Reinheit der erhaltenen Produkte. Bei der systematischen Prüfung der Absorptionsstreifen der verschiedenen symmetrischen und asymmetrischen Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylderivate der Mono- und Diamido-, Amidooxy- und Dioxyphenazthioniumsalze ergaben sich gewisse Regelmäßigkeiten insofern, als sich die Lage des Absorptionsstreifens, ebenso wie bekanntlich der Farbenton der Lösungen, durch die jeweilige Konstitution als bedingt erwies. Aus einer vom Verf. aufgestellten Tabelle ergibt sich, daß die Verschiebung der Absorptionsstreifen zum ultraroten Teile des Spektrums beim Eintritt von Alkylen nicht nur von der Zahl, sondern auch von der Art und dem Ort abhängig ist. Die Äthylgruppe verschiebt stärker wie die Methylgruppe, und in den asymmetrischen Dialkylderivaten ist die Verschiebung größer, als in den symmetrischen, Umstände, die bei Konstitutionsnachweisen von Bedeutung werden können. Die näheren Darlegungen des Verf. sowohl über die analogen Verhältnisse bei Triphenylmethanfarbstoffen, als auch über Fluoreszenzerscheinungen müssen im Original nachgelesen werden. *Bucherer.*

Raymond Vidal. Über die Existenz merkaptanartiger Gruppen und ihre Rolle in den direkt färbenden Schwefelfarbstoffen. (Moniteur Scient. **62**, 25—27, Januar 1905.)

Gegenüber der mehrfach geäußerten Ansicht, daß die Gruppe SH für die direkt färbenden Schwefelfarbstoffe von wesentlicher Bedeutung sei, insofern, als sie die Wasserlöslichkeit derselben in Schwefelalkali bedinge, vertritt Verf. die Anschauung, daß die SH-Gruppe, die in der Schwefelschmelze durch die Einwirkung der Schwefelalkalien erzeugt wird, für die Löslichkeit nur von untergeordneter Bedeutung sei, ausgenommen den Fall, daß das Ausgangsmaterial, wie z. B. p-Phenylendiamin, überhaupt keine OH-Gruppe enthält. Verschmilzt man aber z. B. p-Aminophenol ohne Schwefelalkali mit nur so viel S, als zur Erzeugung des Thiazinringes notwendig ist, so löst sich das Reaktionsprodukt in verd. Schwefelalkali schon in der Kälte und färbt auch Baumwolle blau bis schwarzblau. Nach Ansicht des Verf. haben die SH-Gruppen, die in einigen Schwefelfarbstoffen unzweifelhaft vorhanden sind, lediglich die Wirkung, den Ton nach grün zu treiben, so daß durch solche Mittel, die die SH-Gruppen zum Verschwinden bringen, die blaue oder blauschwarze Färbung wieder hergestellt wird. Die Möglichkeit, SH-Gruppen einzuführen und so den Farbenton zu beeinflussen, ist abhängig von der Zahl der in den zunächst entstehenden Thiazinen vorhandenen substituierbaren H, wie Verf. an drei charakteristischen Beispielen zeigt. Zum Schluß weist Verf. auf die große Regelmäßigkeit hin, mit der sich die Farbstoffbildung mittels der Kernkondensation vollzieht. *Bucherer.*

Digitized by Google

Cyril Bergtheil. Die Vergärung der Indigopflanze. (Moniteur Scient. **62**, 54—65. Januar 1905.) Die Untersuchungen des Verf. sind im Hinblick auf die große Bedeutung, die auch heute noch der Pflanzenindigo besitzt, von hervorragendem technischen Interesse. Zunächst sucht er einen Beitrag zu liefern zu der vielfach erörterten Frage, ob die Gärungserscheinungen in der Hauptsache auf die Tätigkeit von Mikroorganismen oder auf die Wirkungen eines hydrolytischen und oxydierenden Enzyms zurückzuführen sind. Aus den mehrfach variierten Versuchen des Verf. geht nun hervor, daß allerdings bei der gewöhnlichen Vergärung Mikroorganismen tätig sind, und daß auch die in der Luft enthaltenen die Indigogärung herbeiführen können; sie sind aber weder erforderlich, noch spielen sie die Hauptrolle, da das diastatische Enzym allein eine vollkommen normale Gärung zu bewirken vermag. Das Glukosid, das durch Spaltung und Oxydation neben dem Zucker das Indigotin liefert, in reinem Zustand zu isolieren, gelang dem Verf. nicht; er schließt aber aus seinen Versuchen, daß es sehr beständig ist. Von besonderer Wichtigkeit sind die Untersuchungen des Verf. über die Ausbeuten an Indigotin einerseits bei der Vergärung, andererseits bei der rein chemischen Gewinnung desselben nach Rawson mittels Ammoniumpersulfat. Nach 3 Versuchsreihen verhalten sich die Ausbeuten wie 10,12 : 8,435 bzw. 6,935 : 4,335 bzw. 9,6 : 6,935. Jedoch ist für die guten Ausbeuten durch Vergärung die Feststellung sehr wesentlich, daß eine ganz erhebliche Verminderung der Ausbeute stattfindet, falls man den Prozeß nicht sofort nach beendigter Spaltung des Glukosids unterbricht. Die Ausbeuten gingen bei 20- bzw. 36stündigem Stehen der vergorenen Proben von 6,935 auf 2,92 bzw. von 9,6 auf 5,47 herab. Im übrigen entsprach die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Zeit und der Menge des spaltenden Enzyms den Erwartungen. Das Optimum der Temperatur für die Vergärung fand Verf. bei ca. 50°, während das Enzym schon bei ca. 70° der Vernichtung anheimfällt. Bei den Versuchen über den Einfluß, den die Gegenwart von Säuren (HCl oder Essigsäure), Alkalien (NaOH und Na_2CO_3) und Salzen (Na-Acetat) auf den Verlauf des Gärungsprozesses ausübt, ergab sich, daß 0,01%iges NaOH bereits die Reaktion stark verzögert, während HCl erst bei der Konzentration 0,1% sich in gleichem Maße bemerkbar macht. Jedoch ist nach Ansicht des Verf. wohl zu unterscheiden der Einfluß auf das Enzym (dieses ist z. B. gegen Säuren erheblich empfindlicher wie gegen Alkali) und auf den wässerigen Pflanzenauszug, der besonders durch Alkali stärker verändert wird.

Den Schluß bilden Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Antiseptika (Formaldehyd, Chloralhydrat, Phenol, Blausäure, Borsäure) und spaltender Enzyme (Emulsin und Myrosin). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß beide Enzyme das Glukosid der Indigopflanze nicht zu spalten vermögen. Umgekehrt bleibt aber auch das Enzym der Indigopflanze ohne Einwirkung auf das Amygdalin und Sinnigrin. *Bucherer.*

Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide. (Nr. 164 130. Kl. 12*q*. Vom 27./8. 1904 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels erwärmt. —

Das Verfahren liefert glatt und mit guter Ausbeute o-Nitroderivate in derselben Weise, wie bei den Arylsulfamiden mit freier p-Stellung p-Nitroderivate entstehen. Als Lösungsmittel können Alkohol, Benzol, Aceton u. dgl. dienen. Wie das Verfahren des Patentes 157 859[1]) unterscheidet sich das vorliegende von der Nitrierung mittels rauchender Salpetersäure in der Kälte unter Zusatz von Eisessig durch die fast theoretische Ausbeute und den Eintritt nur einer Nitrogruppe, der stets in o-Stellung zur Sulfamidogruppe erfolgt. Die Produkte können mittels konz. Schwefelsäure in der Kälte in die entsprechenden o-Nitroamine, durch Reduktion in Aminoderivate übergeführt werden, die ihrerseits durch Abspaltung des Arylsulforestes o-Diamine liefern. Alle diese Produkte sollen Ausgangsmaterialien für die Farbstofffabrikation bilden. Näher beschrieben sind die Derivate der Sulfamide aus p-Toluolsulfochlorid mit p-Phenetidin, p-Toluidin, p-Chloranilin, 2-Naphtylamin, Äthyl-p-toluidin, sowie aus Benzolsulfochlorid mit p-Toluidin, p-Phenetidin, 2-Naphtylamin. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffs. (Nr. 160 788. Kl. 22*a*. Vom 17./7. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 3, 4-Chloranilins mit β-Naphtol-3, 6-disulfosäure kombiniert. —

Die Farblacke sind durch Schwerlöslichkeit in Wasser, schöne Nuance und außergewöhnliche Lichtbeständigkeit ausgezeichnet, was nicht vorauszusehen war, da Farbstoffe aus diaz. Dichloranilin und β-Naphtolsulfosäuren überhaupt noch nicht bekannt waren, und die aus dem isomeren 2, 4- und 2, 5-Dichloranilin mit R-Salz erhaltenen Farbstoffe wegen ihrer Lichtunechtheit praktisch unbrauchbar sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffs. (Nr. 163 644. Kl. 22*a*. Vom 31./3. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffs, darin bestehend, daß man diazotierte 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure mit 2.3-Oxynaphtoesäure umsetzt. —

Ähnliche Farbstoffe aus Anilin, m-Xylidin und p-Nitranilin-o-sulfosäure und 2,3-Oxynaphtoesäure,

[1]) s. diese Z. **18**, 548 (1905).

sowie aus 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure und β-Naphtol sind bekannt (Patente 145 913 und 145 914 bzw. 134 345). Ihre Lacke sind aber lichtunecht und außerdem mit Ausnahme dessen aus m-Xylidin weit gelber. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 2, 4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure. (Nr. 163 053. Kl. 22*a*. Vom 21./7. 1903 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 153 298 vom 6./6. 1903; s. diese Z. **17**, 1731 [1904].)

Patentanspruch: Abänderung in dem Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs für Wolle aus 2, 4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure, darin bestehend, daß man an Stelle von β-Naphtol hier heteronucleare Dioxynaphtaline anwendet. —

Der Farbstoff mit 2, 7-Dioxynaphtalin färbt Wolle rotbraun und beim Nachchromieren violettschwarz, der mit 1, 5-Dioxynaphtalin färbt Wolle bräunlichviolett und beim Nachchromieren grünlichschwarz. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. (Nr. 163 054. Kl. 22*a*. Vom 26./4. 1904 ab. Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rudolph Geigy in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß Orthoamidophenolsulfosäure sowie ihre homologen und substituierten Derivate mit Äthyl-*a*-Naphtylamin kombiniert werden. —

Die Farbstoffe liefern bei der Nachbehandlung mit Kupfersalzen wertvolle violette bis rein blaue Nuancen, die bisher nur mit den ganz anders konstituierten Kombinationen von o-Oxydiazokörpern mit Periamidonaphtolsulfosäuren oder der aus Perinaphtylendiaminsulfosäure-1, 8, 4, erhältlichen Azimidsulfosäure erhalten werden konnten. Näher beschrieben sind die Kombinationen mit diazotierten 2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure, 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure, 4-Nitro-2-amidophenol-6-sulfosäure, 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure, 4-Chlor-2-amidophenol-6-sulfosäure, 4-Acetamido-2-amidophenol-6-sulfosäure, 2-Amido-1-phenol-4, 6-disulfosäure. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung orangefarbener Disazofarbstoffe für Wolle. (Nr. 163 141. Kl. 22*a*. Vom 1./11. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 160 674 vom 10./5. 1904; s. diese Z. **18**, 1745 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 160 674, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure anstatt mit 2 Mol. Methylketol (*a*-Methylindol) hier in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. Methylketol (*a*-Methylindol) und 1 Mol. β-Naphtol kuppelt. —

Die erhaltenen orange färbenden Wollfarbstoffe sind ebenso wie die des Hauptpatentes dadurch ausgezeichnet, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Baumwolle und Wolle walkecht sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen. (Nr. 163 321. Kl. 22*a*. Vom 1./2. 1903 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche beim Entwickeln mit β-Naphtol auf der Faser blaue Färbungen von besonderer Echtheit und Reinheit liefern, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der β-Naphtylamindisulfosäure 2, 4, 8 des Patents 65 997 mit *a*-Naphtylamin kombiniert, diazotiert mit *a*-Naphtylaminsulfosäure Cleve kombiniert, wieder diazotiert und mit Amidokresoläther oder p-Xylidin vereinigt. —

Die nicht entwickelten Färbungen sind rötlich und matt und besitzen wenig Wert. Dagegen erhält man bei der Diazotierung auf der Faser und Entwicklung mit β-Naphtol ein reines bzw. rötliches Indigoblau. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon. (Nr. 163 517. Kl. 12*q*. Vom 19./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon, darin bestehend, daß man auf das nach dem Verfahren des Patentes 161 954 der Kl. 12*q*[1]) erhältliche Zwischenprodukt (1,4-Diazooxyanthrachinon) Alkohol einwirken läßt. —

Die Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff tritt schon beim Erwärmen mit wasserfreiem oder wässerigem Alkohol auf 60° ein, während die Ersetzung durch Hydroxyl, die bei den Diazoanthrachinonen leicht ausführbar ist, bei dem 1.4-Diazooxyanthrachinon nur schwierig verläuft. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxyanthrachinonaryläther. (Nr. 164 129. Kl. 12*q*. Vom 13./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxyanthrachinonaryläther, darin bestehend, daß man die gemäß Patent 158 531[2]) darstellbaren Aryläther der Oxyanthrachinone mit Sulfurierungsmitteln behandelt. —

Die Sulfonierung verläuft glatt, während die Alkyläther verseift werden. Im allgemeinen wird zuerst der Arylrest und dann der Anthrachinonrest substituiert. Die erhaltenen Sulfosäuren sind z. T. selbst Farbstoffe, z. T. Ausgangsmaterialien für solche. Näher beschrieben ist die Sulfonierung von Erythrooxyanthrachinonphenyläther, Anthrarufindiphenyläther (zwei verschiedene Derivate), Chrysazindiphenyläther, 1-Amino-5-oxyanthrachinonphenyläther (die Sulfosäure färbt Wolle orange) Anthrarufindi-o-kresyläther, 1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon (die Sulfosäure färbt die Wolle rot). *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Hydrazinderivaten der Anthrachinonreihe. (Nr. 163 447. Kl. 22*b*. Vom 18./8. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Hydrazinsulfosäuren der Anthrachinonreihe, darin

[1]) s. diese Z. **18**, 1746 (1905).
[2]) s. diese Z. **18**, 1076 (1905).

Digitized by Google

bestehend, daß man die aus Amidoanthrachinonen und Amidoanthrachinonderivaten erhältlichen Diazo- bzw. Tetrazosulfonsäuren mit Reduktionsmitteln behandelt. —

2. Überführung der nach Anspruch 1 erhältlichen Hydrazinsulfonsäuren in Hydrazine, darin bestehend, daß man erstere mit Sulfogruppen abspaltenden Mitteln behandelt.

Die Reduktion der Diazosulfonsäuren, welche die Sulfogruppe am Stickstoff enthalten, verläuft glatt, während sonst bei den Diazoanthrachinonen die Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure, die aus der Benzol- und Naphtalinreihe bekannt ist, zur Zersetzung führt. Die Diazosulfonsäuren werden durch Einwirkung von Alkalisulfiten oder -bisulfiten auf die Diazoverbindungen erhalten, die ihrerseits durch vorsichtiges Verdünnen der in konz. Schwefelsäure erhaltenen Diazolösung mit Wasser als Sulfate kristallisiert abgeschieden werden können. Die Reduktion kann mit Zinnchlorür, Zinkstaub, Hydrosulfit usw. erfolgen, auch mit schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen, in welchem Falle bisweilen noch eine zweite Sulfogruppe unter Bildung von Hydrazin-a-b-disulfosäuren

$$R-N\begin{cases} SO_3H \\ NH-SO_3H \end{cases}$$

eintritt. Die so erhältlichen Hydrazinsulfosäuren sind kräftige Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade gelbrot bis blau färben. Auch dienen sie als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer Verbindungen und Farbstoffe. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren erhält man die Hydrazine selbst. Durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen bilden sich unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe gut kristallisierte, stark gefärbte Hydrazone. Näher beschrieben sind die Derivate des 1, 5-Diamidoanthrachinons, 1, 4-Amidooxyanthrachinons, p-Diamidoanthrarufins, der Diamidoanthrarufindisulfosäure. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Indigofarbstoffen. (Nr. 163 280. Kl. 22*e*. Vom 17./8. 1902 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigweiß oder dessen Homologe bzw. Analoge in Gegenwart einer Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mindestens 25% Säure enthalten, bei Temperaturen nicht über 20° mit Chlor behandelt. —

Die Substitution mit Chlor gelingt nach vorliegendem Verfahren, während sie bei Anwesenheit neutraler Lösungsmittel im Gegensatz zur Bromierung nicht möglich ist. Ein Mol. Chlor wird stets zur Oxydation des intermediär gebildeten Chlorindigweiß verbraucht. Man braucht also mindestens 2 Mol. Chlor, doch ist ein Überschuß zweckmäßig. Bei Einführung mehrerer Chloratome muß der Überschuß noch gesteigert werden. Das intermediär gebildete Chlorindigweiß ist zwar nachweisbar, kann aber nicht isoliert werden. Die Möglichkeit der Chlorierung auf diesem Wege ließ sich nicht aus der Möglichkeit der analogen Bromierung (Patent 145 910) schließen, da sich Brom und Chlor insbesondere auch gegenüber Indoxylverbindungen häufig sehr verschieden verhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen. (Nr. 163 040 Kl. 12*p*. Vom 6./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen, darin bestehend, daß man entweder die durch Einwirkung der Nitrobenzoylhalogenide auf Sulfosäuren der sogenannten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte reduziert oder die durch Kondensation der Nitrobenzoylhalogenide mit den unsulfierten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte in beliebiger Reihenfolge sulfiert und reduziert. —

Die Diazoverbindungen der neuen Körper lassen sich zu wertvollen Farbstoffen kombinieren. Insbesondere erhält man durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser sehr wertvolle, klare und waschechte Nuancen, bei der Kuppelung mit β-Naphtol z. B. echte klare orange Töne, während die analoge Kombination der ursprünglichen Thiazolderivate rote Töne ergibt. Von den analogen Aminobenzamidonaphtolsulfosäuren (engl. Patent 13 778/1902) unterscheiden sich die Aminobenzamidothiazolsulfosäuren dadurch, daß die erhaltenen Färbungen echter sind, was um so weniger vorauszusehen war, als man nicht wissen konnte, ob nach Eintritt der Gruppe $NH_2.C_6H_4.CO$, die Produkte überhaupt noch Affinität zur Baumwollfaser besitzen würden. *Karsten.*

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Ed. Justin-Mueller. Über Färbevorgänge. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 14—16. 1./1. 1905. Rouen.)

Die Ausführungen des Verf. beziehen sich auf die Erscheinungen, die auftreten, wenn man 3%ige Färbungen von Echtrot E (α-Naphtylamindiazo-R-Salz) auf Wolle a) mit Wasser, b) mit 2%iger Glaubersalzlösung und c) mit 2%iger Ammoniaklösung kocht. Bei a) war nach dreimaligem Kochen die Färbung nur noch ca. 0,2%ig, bei b) ca. 0,1%ig, bei c) schon nach zweimaligem Kochen nahezu vollkommen abgezogen. Nach Ansicht des Verf. wird die Wolle beim Färben im saurem Bade (mittels H_2SO_4) durch die aufgenommene Säure in den gelartigen Zustand übergeführt, in welchem sie ein höheres Absorptionsvermögen für gewisse Farbstoffe besitzt. Die absorbierte Säure wird von der Wollfaser im allgemeinen hartnäckig zurückgehalten; wird sie aber mit Lösungen gekocht, die die Säure zu binden vermögen (Alkalien und gewisse Salze wie Na_2SO_4), so geht auch der gelartige Zustand zurück. Die von Knecht ausgeführten Versuche (s. diese Z. **17**, 1834, Ref.) sieht Verf. deshalb nicht als beweisend für die chemische Färbetheorie an, weil u. a. auf die Absorptions- und Adhäsionsvorgänge nicht genügende Rücksicht genommen sei. Obwohl die Kolloidtheorie aus praktischen Gründen nach Ansicht des Verf. den Vorzug zu verdienen scheint, so hält er eine endgültige Entscheidung zurzeit noch nicht für möglich. *Bucherer.*

Digitized by Google

Edmund Knecht. Über Färbevorgänge. Erwiderung an Herrn Justin-Mueller, s. vorsteh. Ref. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 138—140. 15./3. 1905. Manchester.)

Verf. tritt den Ausführungen Justin-Muellers entgegen, insofern dieser annimmt, daß bei den hochprozentigen Ausfärbungen, die der Verf. erzielte (s. diese Z. **17**, 1834, Ref.), der Farbstoff nur mechanisch auf der Faser hafte, ohne wirklich mit ihr verbunden zu sein. Verf. weist hin auf die Untersuchungen von Arthur Hallitt, der die zur Erörterung stehenden Vorgänge beim Färben im sauren Bade schon vor mehreren Jahren genauer experimentell untersuchte, und der in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht eine befriedigende Lösung der verwickelten Frage gefunden zu haben glaubt. Die Rolle des Glaubersalzes erklärt Hallitt in folgender Weise: 1. Da durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Farbstoffsalz Na_2SO_4 erzeugt werde, so müsse durch Zusatz größerer Mengen dieses letzteren Salzes das Aufziehen verzögert werden, 2. bringe das Na_2SO_4 die Farbsäure als Na-Salz wieder in Lösung. 3. Die Schwefelsäure übe eine vorbereitende Wirkung aus, indem die freien Farbsäuren an sich nur wenig Verwandtschaft zur Wollfaser besitzen.

Daß die Textilfasern kolloidaler Natur sind, bezweifelt Verf. nicht; doch hält er den von Justin-Mueller gebrauchten Ausdruck „Gelzustand" für unzweckmäßig, und die an ihn anknüpfenden Folgerungen auch hinsichtlich der Walktheorie für unzutreffend. *Bucherer.*

Diastafor, ein neues Schlicht- und Entschlichtemittel. (Österreichs Wollen- u. Leinenindustrie **25**, 295.)

Das Präparat bezweckt die rasche und quantitative Entfernung von überschüssiger Stärke aus dem Gewebe und eignet sich auch womöglich zur Schlichtebereitung. Seiner Herstellung nach ist Diastafor ein wasserlöslicher, hochkonzentrierter Diastaseinfus, dessen wirksame Enzyme die Fähigkeit besitzen, das 5—6fache Stärkequantum des Eigengewichtes löslich zu machen und zu verzuckern. Praktische Versuche haben die außerordentliche Brauchbarkeit des Präparates, welches sich beim Aufbewahren an kühlen Orten auch durch große Haltbarkeit auszeichnet, ergeben. *Massot.*

W. Schaposchnikoff und **W. Minajeff. Über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursache.** (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 81—84. 15./2. 1905. Kiew.)

Verf. haben ihre vergleichenden Untersuchungen über die Einwirkung des Mercerisierens auf die Aufnahmefähigkeit der Baumwollfasern für Beizen und Farbstoffe (s. diese Z. **18**, 585 [1905]) fortgesetzt, zunächst an einer Al-Beize (aus 41 kg Alaun, 116 kg Wasser, 8,2 kg calcinierter Soda und 5,7 kg Glaubersalz). Die Versuche ergaben schwankende Zahlen, indem bei geringfügigen Änderungen in der Art des Beizens bald das mercerisierte, bald das nicht mercerisierte Gewebe den höheren Gehalt an Al aufwies. Bei einer verdünnten Cr-Beize, nach dem Typus der obigen Al-Beize, waren die adsorbierten Mengen fast die gleichen, und bei zwei aus der Praxis stammenden, mit Eisenchamois gefärbten Mustern hatte das mercerisierte Gewebe sogar etwa $^1/_3$ weniger Fe aufgenommen. Die Versuche mit Paranitranilinrot ließen eine vollere Färbung des mercerisierten Gewebes erkennen, auch war im Zusammenhang damit die β-Naphtolmenge etwas größer. Sehr deutlich tritt der günstige Einfluß des Mercerisierens bei den Schwefelfarbstoffen hervor, während wiederum Anilinsalzlösungen sich umgekehrt verhielten. Bemerkenswert war aber, daß trotz der geringeren Mengen Anilin das durch nachträgliche Oxydation erzeugte Anilinschwarz dunkler und satter war, eine Erscheinung, die in ähnlicher Weise auch bei den früheren Färbeversuchen beobachtet werden konnte. Das nachträgliche Mercerisieren gefärbter Gewebe hat nicht den gleichen günstigen Einfluß. *Bucherer.*

A. Müller. Hyraldit A als Abziehmittel für farbige Waren. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 16 f. 1./1. 1905.)

Verf. macht darauf aufmerksam, daß das Hyraldit A, das Produkt der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrosulfit, das als Ätzmittel in letzter Zeit große Bedeutung erlangt hat, auch zum Abziehen von Farbstoffen dienen kann, sowohl beim Umfärben, als auch beim Neufärben, wenn es sich darum handelt, fehlerhaft gefärbte Ware zu verbessern. Das Produkt hat vor den bisherigen Mitteln, vor allem vor der Salpetersäure, den Vorteil, daß es die Faser, besonders die vegetabilische, nicht so stark angreift. Das Verfahren gestaltet sich in der Weise, daß man die zu entfärbende Ware mit 5—10% ihres Gewichtes Hyraldit A, gelöst in warmem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser, kocht. Nach $^1/_4$ Stunde wird nochmals mit Essigsäure angesäuert, noch 10 Minuten gekocht und dann gut gespült. Metallene Gefäße und Leitungen sind bei diesen Operationen auszuschließen. *Bucherer.*

L. Sander. Paranitranilinrot auf Baumwollgarn. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 13 f. 1./1. 1905.)

Verf. gibt eine Vorschrift für die Erzeugung von Paranitranilinrot, die sich bei mehrjährigem Gebrauch in der Praxis gut bewährt haben soll, und die hier in Kürze wiedergegeben sei:

1. Auskochen des Garns mit Soda oder Natronlauge ($1^1/_2$ l Natronlauge von 36° Bé. auf 100 Pfund Garn) 4 Stunden, am besten bei 1—$1^1/_2$ Atmosphären. 2. Spülen mit kaltem Wasser. 3. Naphtolieren („beizen") eventuell nach vorheriger Trocknung. (Man arbeitet mit 12 l Naphtollösung (I) und fügt für je 2 Pfund Garn jedesmal $^3/_4$ l frische Stammlösung hinzu.) 4. Abwinden und Trocknen in einem nicht zu hellen Raum bei 50—60°. 5. Auskühlen und Entwickeln des Rots in einer Lösung aus $7^1/_2$ l Azophorrotlösung (II), $11^3/_4$ l kalten Wassers, $1^3/_4$ l Dextrinlösung. (Auch hier wird für je 2 Pfund Garn $^3/_4$ l von der Azophorrotstammlösung zugegeben.) 6. Abwinden, 1 Stunde liegen lassen, spülen, mit $2^1/_2$ kg Schmierseife und 200 g calcinierte Soda für je 100 Pfund Garn $^1/_2$ Stunde seifen, spülen. Zur Erhöhung des Blaustichs empfiehlt Verf. einen Aufsatz von Rhodamin B.

Zusammensetzung der Naphtollösung (I) für 100 Pfund Garn: a) 1110 g β-Naphtol, 12 l kochendes Wasser, 2,225 kg Natronlauge von 22° Bé., b) 31,25 l warmes Wasser.

Digitized by Google

3,33 kg Türkischrotöl von 60%, Natronlauge bis zur klaren Lösung, dann vereinigen von a mit b.

Azophorrotlösung (II): 22 l kaltes Wasser, 3,715 kg Azophorrot PN, 9 l Wasser zum Auswaschen nach dem Filtrieren, 1,96 kg Natronlauge von 22° Bé. + 5 l kaltes Wasser, $5^3/_4$ l Dextrinlösung (= 1 kg Dextrin in 3 l Wasser).

Bucherer.

Othmar Rauch. Prune pur. (Z. Farb.- u. Textil-ind. 4, 89 f. 15./2. 1905. Mülhausen i. Els.) Ein an sich sehr wertvoller Beizenfarbstoff, das Prune pur, der Methylester des Gallocyanins (aus Nitrosodimethylanilin + Gallussäuremethylester), zeigt beim Zeugdruck den Übelstand, daß die Farbbase durch säurebindende Mittel, wie Carbonate und Acetate, leicht ausgefällt wird. Dies ist auch z. B. der Fall, wenn die Druckfarbe Chromacetat enthält. Beim Wolldruck entgeht man diesem Mißstand durch Anwendung von Chromalaun, der aber beim Zeugdruck auf Baumwolle nicht anwendbar ist mit Rücksicht auf die beim Dämpfen frei werdende Schwefelsäure. Fügt man aber der Druckfarbe statt der sonst üblichen Essigsäure etwas Ameisensäure zu, so findet eine Abscheidung der Farbbase nicht mehr statt, und es werden sehr gute Drucke erhalten. Verf. gibt folgende Vorschrift für die Herstellung der Druckfarbe: 30 g Prune pur, 250 g 60° heißes Kondenswasser, 70 g Ameisensäure von 60%, 560 g Stärke-Traganthverdickung, 90 g Chromacetat von 16° Bé., Drucken auf geöltem Stoff, 1 Stunde Dämpfen, Waschen, Seifen.

Bucherer.

Verfahren zur Herstellung eines echten ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffs auf der Faser. (Nr. 162 627. Kl. 8*m*. Dieselben. Vom 11./8. 1904 ab.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines echten unlöslichen leicht ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffs auf der Faser, gekennzeichnet durch die Verwendung von m-Amidobenzolazo-m-toluidin und β Naphtol, welche in bekannter Weise gekuppelt werden. —

Während der verwandte Farbstoff aus diazotiertem p-Nitrobenzolazo-o-toluidin und β-Naphtol (Patent 155 396) sich wegen der schwierigen Diazotierung nicht leicht herstellen läßt, verläuft bei dem vorliegenden Farbstoff die Diazotierung sehr glatt. Die Nuance ist der des α-Naphtylaminbordeaux sehr ähnlich, besitzt aber ihr gegenüber den Vorteil, sich mittels Hydrosulfitformaldehydverbindung weiß ätzen zu lassen. *Karsten.*

Verfahren zum Färben von tierischer Faser mit Schwefelfarbstoffen. (Nr. 161 190. Kl. 8*m*. Vom 14./11. 1901 ab. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von tierischen Faserstoffen, für sich allein oder in Mischung mit vegetabilischer Faser, mit direktfärbenden Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man den Schwefelalkali enthaltenden Färbebädern Glykose oder Tannin zusetzt. —

Das Tannin oder die Glykose hindern die zerstörende Wirkung des Schwefelnatriums auf die die tierische Faser. Außerdem werden bei Gegenwart der genannten Zusätze tierische und pflanzliche Fasern gleichmäßig angefärbt, wozu die bisher hauptsächlich angewendeten Diaminfarben nicht für alle Zwecke genügen. In der Regel ist ein Zusatz von 5—10 g Glykose oder Tannin auf 1 l Flotte ausreichend. *Karsten.*

Verfahren zur Erhöhung der Echtheit der gemäß Patent 130 309 auf Wolle erzeugten Oxydationsschwarzfärbungen. (Nr 161 263. Kl. 8*m*. Vom 14./11. 1902. ab Dr. Georg Bethmann in Leipzig. Zusatz zum Patente 130 309 vom 18./11. 1900).

Patentanspruch: Bei dem Verfahren des Patents 130 309 betr. die Abstumpfung der von der Wolle chemisch gebundenen Säure durch Behandlung der anilinschwarz gefärbten Wolle mit einer Lösung von etwa 5% Alkalicarbonat. —

Das Alkalicarbonat neutralisiert die vom Färbeprozeß herrührende Säure, die unter dem Einfluß von Licht und Feuchtigkeit in Wirkung tritt und die Farbe vergrünt. Das im Hauptpatent erwähnte Seifen der gefärbten Wolle reicht zur Neutralisierung der chemisch gebundenen Säure nicht aus, ebenso wenig die Spülung, wie sie bei pflanzlichen Fasern genügend ist. *Karsten.*

Indigodruckverfahren. (Nr. 163 276. Kl. 8*n*. Vom 10./12. 1902 ab. Julius Ribbert in Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg.)

Patentansprüche: 1. Indigodruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. Glukose, imprägnierte, dann getrocknete Ware mit einem gewöhnlichen Reservepapp, wie er bei dem Blaudruckverfahren sonst Anwendung findet, eventuell auch unter Zusatz von anderen reservierend oder ätzend wirkenden Stoffen bedruckt, getrocknet und mit einer alkalischen Indigodruckpaste überflatscht oder überdruckt und dann in bekannter Weise gedämpft wird, worauf der Stoff dann entwickelt wird oder in beliebiger Weise zur Erzeugung anderer Farben oder Effekte weiter behandelt werden kann.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, zur Herstellung von beliebigen Indigoartikeln mit dunkler Vorderseite und unabhängig von der Vorderseite hellerer Rückseite, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Verfahren des Anspruchs 1 behandelte, mit Pappreserve usw. einseitig bedruckte oder überflatschte, dann im Dämpfer reduzierte Ware in die Kontinueküpe gebracht und dort bis zur gewünschten Färbung der Rückseite ausgefärbt, wie üblich gewaschen und gesäuert wird. —

Das Verfahren gestattet ganz unabhängig von der Färbung der Vorderseite die Rückseite beliebig heller zu färben, was mit Schwefelreserve nicht möglich ist, da diese die Kontinueküpe nicht aushält. Auch auf der Rückseite kann eine beliebige Musterung erhalten werden. Wegen der Einzelheiten muß auf die sehr ausführlichen Angaben der Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

Verfahren zur Verbesserung der Tragechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren. (Nr. 162 198. Kl. 8*m*. Vom 24./4. 1903 ab. F. Rechberg in Hersfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verbesserung der Tragechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wolle vor dem Färben mit Metallsalzen im heißen Bade beizt. —

Das Verfahren bildet einen Schutz gegen die sogenannte Schabunechtheit der mit Indigo ge-

Digitized by Google

färbten Waren, d. h. die Erscheinung, daß Stellen, auf die ein reibender Druck ausgeübt wird, weiß werden, ohne daß Fasern oder Farbstoffe abgerieben werden. Besonders geeignet sind Chromsalze, während Eisensalze zwar die gleiche Wirkung haben, aber den Farbton verändern. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung farbiger Muster auf Woll- und Halbwollgeweben. (Nr. 163 834. Kl. 8*m*. Vom 27./4. 1902 ab. Henry Giesler in Molsheim i. E.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzielung farbiger Druckmuster auf rohen oder ungefärbten Wollgeweben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gewebe in bekannter Weise mit Ätzalkalien bedruckt und das Auffärben bei so niedrigen Temperaturen vornimmt, daß die Farbstoffannahme an den unbedruckten Stellen ausgeschlossen wird.

2. Verfahren der im Anspruch 1 gekennzeichneten Art, mit dem Unterschiede jedoch, daß zum Zwecke der Erzielung von Melange-, Vigoureux-, Buntweberei- usw. Effekten der Aufdruck der Ätzalkalien unter Anwendung der hierfür geeigneten Druckmuster erfolgt und das Ausfärben bei so niedrigen Temperaturen vorgenommen wird, daß die Farbstoffannahme an den unbedruckten Stellen ausgeschlossen wird.

3. Ein Verfahren der im Anspruch 1 und 2 gekennzeichneten Art mit der Maßgabe jedoch, daß die Dauer der Laugeneinwirkung, je nach Erfordern, ausgedehnt und dadurch einmal der Faser ein bestimmter Grad von Affinität zum Farbstoff verliehen und zum anderen, bei wechselnder Dauer der Laugeneinwirkung, eine ganze Reihe von Farbabstufungen in einem Farbbade erzielt werden kann.

4. Die Anwendung der in Anspruch 1, 2 und 3 genannten Verfahren auf aus Wolle und vegetabilischer Faser (Ramie, Baumwolle) bestehenden Geweben. —

Die höhere Aufnahmefähigkeit der mit Alkalilauge behandelten Wolle für Farbstoffe war zwar bekannt, man konnte aber bei der üblichen Färbung in höherer Temperatur keine zweifarbigen Effekte erhalten, weil sich bei längerer Dauer, besonders bei Anwendung kleinerer Druckmuster, die Tondifferenzen ausglichen; dagegen gelingt mit vorliegendem Verfahren die Herstellung derartiger Effekte. *Karsten.*

Verfahren zur Erhöhung der Zersetzlichkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern. (Nr. 163 322. Kl. 8*k*. Vom 15./2. 1902 ab. Carl Eduard Carstanjen in Krefeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Zersetzlichkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zinnchloridbade schwefelsaure Salze der Alkalimetalle einschließlich des Ammoniums, der Metalle der alkalischen Erden oder des Aluminiums zugesetzt werden.

Das Verfahren besteht darin, daß zu den Zinnchloridlösungen, ohne darin Fällungen zu erzeugen, Natriumsulfat oder analoge Salze zugesetzt werden. Im normalem Falle ist ein Zusatz von 1 T. Natriumsulfat zu 2 T. Zinnchlorid von 50° Bé. vorteilhaft; es war dann die Erschwerungswirkung eines auf 30° Bé. verdünnten Bades die gleiche wie bei einem Bade aus reinem Chlorzinn von 30° Bé. *Wiegand.*

Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide. (Nr. 163 622. Kl. 8*m*. Vom 15./11. 1904 ab. Società anonima cooperativa a capitale illimitato per la stagionatura e l'assaggio delle sete ed affini in Mailand.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden oder Gewebe beim Beschweren, Färben oder Avivieren mit etwa 1—3%igen Lösungen von Sulfocyansäure oder Sulfocyanaten behandelt werden. —

Die nach dem Verfahren behandelte Seide wird im Gegensatz zu unbehandelter unter der Einwirkung des Lichts nicht derart verändert, daß sie ihre Festigkeit verliert, ein Resultat, das auch mittels der bereits vorgeschlagenen Eisencyanverbindungen nicht erreicht werden kann. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Neue Gesetzvorlagen: Der Deutsch-Amerikanische Handelsvertrag. — Zolltarif. — Patentwesen. — Nahrungsmittelgesetz. Der Kongreß in Washington hat sich in der laufenden Session mit einer Anzahl Fragen zu beschäftigen, welche auch für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein werden. Im Vordergrunde steht natürlich die zukünftige Gestaltung des zollpolitischen Verhältnisses zwischen den Vereinigten Staaten und Deutschland. Am 29. November hat der deutsche Gesandte in Washington, Baron Speck von Sternburg, das Staatsdepartement im Auftrage seiner Regierung offiziell davon in Kenntnis gesetzt, daß sie den deutsch-amerikanischen Handelsvertrag vom 10. Juli 1900 vom 1. März 1906 ab für erloschen ansehen werde. In dem Vertrage ist eine Kündigungsfrist von 3 Monaten vorgesehen, und man hat also bis zum letzten Augenblick gewartet, den das Inkrafttreten des neuen deutschen Zolltarifes gestattete. Daß der Vertrag gekündigt werden würde, war mit Sicherheit zu erwarten gewesen, um so auffallender muß es wohl erscheinen, daß die Botschaft des Präsidenten Roosevelt an den Kongreß kein Wort hierüber enthält, trotz ihrer ungewöhnlichen Länge. Der einzige Passus, der auf die Zolltariffrage im allgemeinen Bezug nimmt, empfiehlt die Überlegung, ob es ratsam sei, Maximal- und Minimalzollsätze in dem Zolltarif vorzusehen, um dieselben zum Abschluß günstiger Handelsbeziehungen mit anderen Ländern zu benutzen. Wie man sich erinnern wird, hat der Schatzamtssekretär Shaw im letzten Herbst bei verschiedenen öffentlichen Gelegenheiten Deutschland mit der Einführung von Maximal-

Digitized by Google

und Minimalzöllen gedroht. Ob zwischen diesen Reden des Schatzamtssektetärs und der vorstehenden, in so unbestimmten Ausdrücken gehaltenen „Empfehlung“ des Präsidenten eine Verbindung besteht, läßt sich natürlich nicht feststellen. Vom 1. März 1906 werden also die amerikanischen Einfuhren nach Deutschland die in dem neuen Tarif vorgesehenen Maximalsätze zu bezahlen haben, denn daß ein neuer Gegenseitigkeitstarif zwischen den beiden Ländern bis zu jenem Tage abgeschlossen werden könnte, ist in Hinsicht auf die ablehnende Haltung des Senates allen früheren derartigen Vertragsentwürfen gegenüber wie auch auf die Kürze der dazwischen liegenden Zeit ausgeschlossen. Um dem Ausbruche eines Zollkrieges vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, abermals einen Vertrag mit Deutschland auf Grund des Abschnittes 3 des Dingley-Zolltarifes abzuschließen, der ja auch die Basis des gegenwärtigen Abkommens bildet und dem Präsidenten der Republik gestattet, selbständig die Zollsätze für bestimmte Artikel, gegen entsprechende Gegenleistungen, zu reduzieren. Diese Gegenleistung Deutschlands besteht bekanntlich darin, daß den Vereinigten Staaten die Stellung einer „meistbegünstigten“ Nation (und zwar im Sinne der europäischen Auslegung des Begriffes der „Meistbegünstigungsklausel“) eingeräumt ist. Sollte man der Durchführung dieses Vorschlages, der natürlich nur als ein Notbehelf angesehen werden könnte, nähertreten wollen, so werden die Vereinigten Staaten selbstverständlich fortan nur für eine beschränkte Anzahl von Artikeln Zollvergünstigungen erhalten, deren Einfuhr nach Deutschland ungefähr den gleichen unbedeutenden Umfang hat, als die deutsche Ausfuhr der in Abschnitt 3 des Tarifes erwähnten Waren, nämlich von rohem Weinstein und Weinhefe; Branntweinen und anderen Spriten; Champagner, Weinen und Wermut; Gemälden und Skulpturen. —

Aus der Botschaft des Präsidenten Roosevelt wie auch den Äußerungen der Führer der republikanischen Majoritätspartei darf man schließen, daß die letztere sich mit aller Macht dagegen stemmen wird, die Frage einer allgemeinen Tarifrevision aufzurollen. Man darf daher auch bestimmt darauf rechnen, daß sie nicht vorgenommen werden wird. Trotzdem wird es natürlich nicht an der Einbringung von diesbezüglichen Gesetzentwürfen seitens der Minoritätspartei fehlen, wenn auch nur in der Absicht, sie als politisches Agitationsmittel zu benutzen. So hat der Führer der demokratischen Partei im Repräsentantenhause, John Sh. Williams aus Mississippi, bereits einen Gesetzesantrag eingebracht, welcher bestimmt, daß alle Einfuhrzölle, welche mehr als 100% vom Werte betragen, auf 100% herabgesetzt werden sollen. Der Entwurf hat kaum Aussicht, im Hause selbst je zur Beratung zu kommen, er bietet aber ein treffliches Mittel, dem durchschnittlichen Wähler die Augen über die Höhe der bestehenden Einfuhrzölle zu öffnen, indem man die spezifischen und Wertzölle einmal nur in Wertzölle umrechnet, unter Zugrundelegung der letztjährigen Marktpreise. Es ergibt sich hieraus nämlich z. B., daß der für Gerbsäure und Tannin bezahlte Zoll 103%, derjenige für Borsäure 122%, für Schwefeläther 236%, für Acethylnitrit 250%, für Saccharin 142%, für Alkohol aus Deutschland auf Grund des gegenwärtigen Vertrages 848% usw. betragen hat.

Die Botschaft von Mr. Roosevelt macht nur eine deutlich ausgesprochene Empfehlung in bezug auf den Zolltarif, und diese geht dahin, die Einfuhren von den Philippineninseln vollständig zollfrei zuzulassen, mit Ausnahme von Tabak und Zucker, wofür die Zölle auf 25% der Dingley-Tarifsätze herabgesetzt werde sollen. Es ist dies dieselbe Vorlage, die bereits in der vorigen Session vom Kongreß verhandelt worden ist, deren Annahme aber durch die Bemühungen der dadurch sich bedroht fühlenden amerikanischen Industriellen hintertrieben wurde. Ob man diesmal mehr Glück damit haben wird, bleibt abzuwarten. Nach Ansicht des Präsidenten würden diese Interessen durch die zollfreie Zulassung des Zuckers und Tabaks aus den Inseln nicht beeinträchtigt werden, da die landwirtschaftliche Entwicklung des Archipels „viele, viele Jahre“ in Anspruch nehmen würde. — Soweit die Zuckereinfuhr in Frage kommt, neigt sich auch der Verf. der Ansicht zu, daß dieselbe den hiesigen Marktwert nicht beeinflussen wird, schon in Hinsicht auf den Zuckerkonsum der Vereinigten Staaten, der, trotz der Entwicklung der Rübenzuckerindustrie, eine größere Zunahme aufweist als die inländische Zuckerproduktion. —

Die Mannsche Vorlage, betreffend die Abänderung der jetzigen patentrechtlichen Bestimmungen für Drogen und Chemikalien, wird jedenfalls abermals, wenn auch vielleicht in etwas veränderter Formung, eingebracht werden. Wie vielleicht noch erinnerlich, bestimmte dieser Entwurf ursprünglich, daß kein Patent an den Bürger eines fremden Landes erteilt werden solle, ohne daß den amerikanischen Bürgern ein entsprechendes Patent erteilt würde; ferner daß für Drogen, Medizinen und medizinische Chemikalien nur Verfahrenpatente gewährt werden sollen, und daß, wenn derartig patentierte Artikel nicht innerhalb zwei Jahren nach Entnahme des Patents im Gebiete der Vereinigten Staaten fabriziert werden, sie von dritten Personen in die Union eingeführt werden dürfen. Die erste Bestimmung wurde im Repräsentantenhause fallen gelassen, da sie mit der Internationalen Konvention zum Schutze des industriellen Eigentums, zu welcher die Vereinigten Staaten ja gehören, im Widerspruch steht. Im übrigen aber wurde die Vorlage einstimmig angenommen, um indessen im Senat zu entschlafen. — Das Handelsmarkengesetz, welches erst am 1./4. 1905 in Kraft getreten ist, soll amendiert werden. Das Gesetz enthält u. a. eine Klausel, welche Fabrikanten, die 10 Jahre lang vor seiner Annahme eine bestimmte Handelsmarke, ohne sie registriert zu haben, benutzt haben, das weitere Verfügungsrecht über diese Marke zuspricht. Vor dem Commissioner of Patents ist dieser Klausel durch eine kürzlich ergangene Entscheidung die Auslegung gegeben worden, daß auch diese Handelsmarken nur in dem Falle registrierbar seien, wenn sie in den ordentlichen Gerichten nach allgemeinem Recht geltend gemacht werden können. Damit ist aber die Absicht des neuen Gesetzes zu nichte gemacht, und man beabsichtigt daher, die Ent-

Digitized

scheidung durch ein entsprechendes Amendement aufzuheben. — Auch das Urheberrecht (copy ight) soll besser geschützt werden; hierauf bezieht sich eine Äußerung von Präsident Roosevelt, die u. a. auf die neueren gesetzlichen Bestimmungen in Deutschland, Österreich, Schweden und die in England und Australien schwebenden Vorlagen hinweist. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die zurzeit hierüber in den Vereinigten Staaten gültigen Vorschriften durchaus ungenügend, unbestimmt und schwer verständlich sind, so daß eine Neuordnung dieser Verhältnisse allseitig mit Freuden begrüßt werden würde. —

Ferner wird der Entwurf eines Nahrungsmittelgesetzes (pure food law) zweifellos wieder eingebracht werden. Auch diese Vorlage hat ja bereits das Repräsentantenhaus passiert, um im Senat begraben zu werden. Das „chemische Bureau“ des Ackerbaudepartements interessiert sich ganz besonders für die Annahme eines solchen Gesetzes, durch welches der zwischenstaatliche Verkehr mit Nahrungsmitteln, Getränken und Drogen einheitlich geregelt werden soll. In der vorigen Session scheiterte die Annahme an der Definition des Begriffes „Droge“, worunter auch alle Stoffe verstanden werden sollten, die für die „Heilung, Milderung oder Verhinderung einer Krankheit“ gebraucht werden.

Weitere Vorlagen betreffen die Neuregelung der Besteuerung von Alkohol und die Einführung des metrischen Maß- und Gewichtssystemes, um die man sich seit Jahr und Tag bemüht hat. Bei dem Defizit im Staatshaushalte der Union wird die Washingtoner Regierung wenig geneigt sein, in die Freigabe des für industrielle Zwecke verwendeten Alkohols zu willigen. Im Gegenteil ist der Commissioner of Internal Revenue gegenwärtig bemüht, die Bundessteuer für Alkohol auf noch mehr Artikel als bisher auszudehnen. So hat er eine Liste von solchen Präparaten aufgestellt, die in den Drogenhandlungen als medizinische Präparate verkauft werden, in Wirklichkeit aber alkoholhaltige Getränke darstellen. Apotheker und Drogisten, welche diese Artikel noch weiterhin (abgesehen auf ärztliche Verordnung hin) handeln wollen, müssen die allgemeine Alkoholtaxe bezahlen. Hausierer, die mit solchen Waren von Ort zu Ort ziehen, müssen sogar in jedem Ort, in welchem sie sie verkaufen, diese Taxe entrichten. Die betreffende Liste ist noch nicht abgeschlossen, sondern wird weiter vervollständigt werden. *D.*

Englands Ausfuhr und Einfuhr für November 1905. Während der letzten Monate sind Rekorde aufgestellt worden für Einfuhr nach Großbritannien und Irland und die Ausfuhr von britischen und irländischen Produkten. Die Einfuhr im November wurde auf £ 53 146 934 geschätzt, ein Zuwachs im Vergleich mit Nov. 1904 von £ 2 476 088. Die Ausfuhr wurde auf £ 29 608 147 geschätzt, ein Zuwachs im Vergleich mit November 1904 von £ 3 494 861.

Nachfolgend sind einige Zahlen von meistem Interesse verglichen mit denjenigen von November 1904.

Einfuhr.

	Nov. 1905		Zuwachs oder Abnahme im Vergleich mit Nov. 1904 von
Rohmaterial:	£		£
Kohle, Koks usw.	4 246	+	4 243
Eisenerz und Stahl	468 220	+	135 994
Andere Erze	657 690	+	197 033
Holz und Bauholz	1 810 906	+	123 981
Baumwolle	6 992 364	—	624 681
Wolle	2 601 133	+	1 129 377
Andere Textilstoffe	1 831 264	+	500 138
Ölsamen, Nüsse, Öle, Fette und Gummi	1 898 479	—	167 241
Häute	731 884	+	188 985
Rohstoffe der Papierfabrikation	364 368	+	31 879
Andere Waren	2 226 366	+	344 858
Artikel, ganz oder hauptsächlich fabriziert:			
Eisen und Stahl	858 636	+	140 774
Andere Metalle	2 098 638	+	363 048
Messerschmiedehandwerk, Eisenwaren, Instrumente	389 382	+	23 716
Maschinen	412 659	+	52 990
Telegraphenkabel und Apparate	2 365	—	5 893
Waren aus Holz u. Bauholz	182 126	+	15 408
Baumwolle	636 603	+	144 502
Wolle	984 847	+	141 064
Andere Textilmaterialien	1 477 350	—	108 684
Kleidung	261 403	+	64 773
Chemische Waren, Drogen, Farben usw.	805 412	+	41 489
Leder, Stiefel, Schuhe und Handschuhe	1 030 855	+	129 675
Töpferwaren und Glas	428 757	+	73 001
Papier	487 776	+	46 873
Andere Waren	2 513 191	+	311 143

Ausfuhr.

	Nov. 1905		Zuwachs oder Abnahme im Vergleich mit Nov. 1904 von
Rohmaterial:	£		£
Kohle und Koks	2 171 582	—	40 044
Eisenerz und Stahl	32 650	—	17 857
Andere Erze	5 526	—	8 167
Holz und Bauholz	6 022	+	773
Baumwolle	—		—
Wolle	174 502	—	63 981
Andere Textilwaren	8 615	—	6 423
Ölsamen, Nüsse, Öle, Fette und Gummi	253 856	+	7 481
Häute	163 111	+	17 782
Material für Papierfabrikation	47 247	+	9 883
Andere Waren	200 389	+	27 647
Artikel, ganz oder hauptsächlich fabriziert:			
Eisen und Stahl	2 945 888	+	633 720
Andere Metalle	822 638	+	172 674
Eisenwaren, Instrumente	481 259	+	43 000
Telegraphenkabel und Apparate	338 964	+	243 873

Digitized by Google

Maschinen	2 134 687	+	347 469
Schiffe	370 702	—	132 799
Waren aus Holz u. Bauholz	135 845	+	12 234
Waren aus Baumwolle	7 900 126	+	816 734
Waren aus Wolle	2 329 803	+	132 209
Andere Textilmaterialien	1 192 819	+	207 043
Kleidung	532 901	+	130 272
Chemikalien, Drogen, Farben usw.	1 262 811	+	137 323
Leder, Stiefel, Schuhe und Handschuhe	560 172	+	89 930
Töpferwaren und Glas	305 628	+	32 445
Papier	168 693	+	6 937
Andere Waren	2 361 370	+	269 945

Der deutsche Drogen- und Chemikalienhandel im Jahre 1905 (Bericht von Brückner, Lampe & Co., Berlin C., gegründet 1750). Der rege Verkehr, der im Handel mit medizinischen und technischen Drogen und Chemikalien das ganze vorige Jahr hindurch herrschte, hat sich in fast gleicher Weise auf das Jahr 1905 erstreckt. Die starke Beschäftigung, die die meisten Industriezweige aufzuweisen hatten, verursachte große Nachfrage nach den technischen Hilfsmitteln, die der Drogenhandel liefert. Der Verbrauch von Medikamenten aller Art war regelmäßig, und epidemisches Auftreten von Influenza und Erkältungskrankheiten, sowie die drohende Gefahr der Cholera, die an unserer Ostgrenze erschien, ferner die außerordentlich gesteigerte Nachfrage nach Medikamenten, Verbandsstoffen und Desinfektionsmitteln für den russisch-japanischen Krieg, brachten lebhaftes Geschäft für den Medizinal-Drogenhandel. Wenn trotzdem vom Jahre 1905 nicht wird behauptet werden können, daß es ein besonders gewinnreiches sei, so hat dies seinen Grund in dem aufs äußerste gesteigerten Wettbewerb mit seinen üblichen Erscheinungen, den gedrückten Preisen und der Bewilligung von allen möglichen Vorteilen an die Abnehmer, wodurch der so wie so schon geringe Gewinn noch weiter vermindert wird. Demgegenüber wachsen die Geschäftsunkosten infolge der sozial-politischen Gesetze, der Erhöhung der Gehälter und Arbeiterlöhne, der Steuern, Mieten usw. von Jahr zu Jahr. Die allgemeine Preislage war niedrig. Für eine ganze Reihe wichtiger Chemikalien würden infolge von Überproduktion noch wesentlich billigere Preise Platz greifen, wenn sie nicht durch Konventionen und Kartelle gestützt würden, deren Zahl sich immer weiter vermehrt. Die Ausfuhr nach allen Teilen der Erde hat eine weitere Erhöhung erfahren, nur machten sich bezüglich des Absatzes nach Rußland Verkehrsstörungen geltend, während die Geldeingänge von dort bis jetzt nichts zu wünschen übrig ließen. Besonders bemerkenswert ist das Steigen der Ausfuhr für Cyankalium, Chlorkalk, Sprengstoffe, Antipyretica, Barytsalze, Brompräparate, Chlorkalium, Chlormagnesium, Weinsäure, Ammoniak, Anilin und Teerfarbstoffe. Eine Abnahme zeigt die Ausfuhr von Brom und Chinin. Die Einfuhr von Drogen findet immer mehr direkt statt, unter Umgehung der Märkte von London, Havre, Marseille und Triest. Die Ernte von Vegetabilien verlief normal, nur einige Blüten und Blätter gaben infolge der starken Sommerhitze geringe Erträge. Die Einfuhr ausländischer Vegetabilien ist in der Zunahme begriffen. Wesentliche Preissteigerungen erfuhren: Essigsäure, fast alle Metalle und Metallpräparate, von denen nur Wismut Anfang Dezember plötzlich um ca. 40% vom Syndikat herabgesetzt wurde, Kampfer, Opium Morphium, Zitronensäure und Salicylpräparate. Neu in den Medizinschatz eingeführt wurden: Adrenalin-Cocaintabletten, Alypin, Candol, Codrenin, Digitalon, Euresol, Fortose, Jothion, Santyl, Stovain usw.

Wien. Über Neugründungen in der chemischen Industrie berichtet die „Zeit“: In der chemischen Industrie bereitet sich eine ziemlich starke Erhöhung der österreichischen Produktion vor, namentlich in der **Düngemittelindustrie**, obzwar deren Produkte nach dem Inslebentreten der Handelsverträge ebenso zollfrei bleiben wie bisher. Der Aussiger Verein für chemische und metallurgische Produktion hat eine Superphosphaterzeugung eingerichtet, die auf ein Jahresquantum von 2000 Waggons berechnet ist und demnächst in Betrieb kommt. Die Firma A. Schram in Lobositz vergrößert ebenfalls ihre Produktion von Schwefelsäure und Kunstdünger. Auch die chemischen Fabriken in Kolin und Pecek, die der Koliner Aktien-Düngemittelfabrik gehören, bereiten große Betriebserweiterungen vor. Auf den Werken des Erzherzogs Friedrich ist seit langem eine Schwefelsäure- und Kunstdüngerfabrik geplant, deren Bau durch die Finanzierung des Unternehmens aktuell geworden sein dürfte. Sie soll Schwefelkiese aus der Bukowina verarbeiten. Die Hungaria-Gesellschaft errichtet nächst Fiume eine größere Schwefelsäure- und Kunstdüngerfabrik, deren Vorarbeiten bereits im Zuge sein sollen. Infolge des namhaft gestiegenen Bedarfes an Düngemitteln dürfte auch eine große Anzahl von weniger bedeutenden Firmen ihre Produktion im laufenden Jahre stark vergrößern. In der **Sodaindustrie** ist projektiert eine große Anlage der Außiger chemischen Fabrik in Nestomitz bei Außig, die gemeinsam mit der Firma Solvay (Brüssel) errichtet wird, und die bereits der Behörde die Pläne vorgelegt hat. Dagegen soll in Außig die Sodafabrikation nach dem veralteten Leblancverfahren aufgegeben werden. Eine Ammoniak-Sodafabrik wird demnächst auch von der Firma Bernhard Libau & Komp. in Podgorze bei Krakau in Betrieb kommen; der Betriebsumfang ist auf jährlich 1000 Waggons projektiert; es soll nach dem Honigmannschen Verfahren gearbeitet werden. Ferner war noch von einigen weiteren Projekten der Larisch-Mönnichschen Werke und der Aktiengesellschaft „Klothild“ die Rede, von denen es aber in letzter Zeit wieder still geworden ist. Ätznatrium und Chlorkalk will die Firma Piette & Ko. mit Hilfe der Wasserkräfte der Kerkafälle elektrolytisch bei Sebenico erzeugen. In der Teerfarbenindustrie projektiert die Außiger chemische Fabrik die Erzeugung einiger neuer Artikel. Schließlich sei auch erwähnt, daß ein ernstes Projekt für die Erzeugung von Salpeter aus Luftstickstoff auf elektrischem Weg für Tirol besteht.

Neugegründet wurden die „Adriatica“ Treberdestillerie-, Likör- und Kognak-Industrie A.-G. in Fiume mit einem Aktienkapital von 400 000 K.

Die Rohölbohrungen in Boryslaw werden aus technischen Gründen immer schwieriger, während quantitativ eine Abnahme der Produktion

Digitized by Google

im letzten Jahre nicht konstatiert wurde. Es befinden sich dort gegenwärtig 334 Bohrtürme, von denen aber nur 169 tatsächlich im Bohrbetriebe stehen; die Förderung konnte nur bei dem zehnten Teil vor sich gehen. Gegenwärtig ist gerade bei den bedeutendsten Naphtagesellschaften das Verhältnis zwischen produktiven und unproduktiven Schächten ein ungünstiges. Der Ölprozent Boryslaws ist in den letzten zwei Jahren ziemlich stark gefallen, und um die reichen Schichten anzubohren, muß man an vielen Stellen über 1000 Meter tief gehen.

Auf der Syndikatsgrube der Galizischen Petroleum A.-G. in Boryslaw ist ein neuer Schacht erbohrt worden, dessen Ergiebigkeit in wenigen Tagen von vier auf sechs Zisternen Rohöl pro Tag gestiegen ist.

In Agram erfolgte die Gründung einer chemischen Fabrik, welche unter der Firma: „Aktiengesellschaft für chemische Industrie“, sich mit der Erzeugung von Schwefelsäure, Kunstdünger und anderen chemischen Produkten befassen wird. In das Programm des Unternehmens wurde auch die Erwerbung der Petroleumraffinerie „Danica“ in Bosnisch-Brod (gegenwärtig Eigentum der Sodafabrik „Lukavac“ in Bosnien) als auch die Errichtung und Förderung verwandter Betriebe aufgenommen. Das Aktienkapital beträgt 3 Mill. Kronen.

Die im Schurfgebiete Kassejowitz bei Pilsen vorgenommenen, auf Gewinnung von Golderzen gerichteten Versuche waren von Erfolg begleitet, so daß bereits um die Freifahrung angesucht wurde. Die von der geologischen Reichsanstalt in Wien vorgenommene Analyse der Erzproben ergab: 1. arsenhaltiger Quarz aus der Hangendkluft 159 g Gold per Tonne; 2. Arsenhaltiger Quarz aus der Liegendkluft 31 g; 3. eisenhaltiger ausgeglühter Guarz 12 g und 4. arsen- und schwefelkieshaltiger Quarz 8 g per Tonne. N.

Essen-Ruhr. Der Jahresbericht der Handelskammer zu Essen, von dem in diesen Tagen der 1. Teil erschienen ist, enthält bemerkenswerte Ausführungen über die **Handelsverträge**, das **Syndikatswesen** und die **Berggesetznovelle**, die in weitesten Kreisen Beachtung verdienen. Was die Entwicklung unserer wirtschaftlichen Tätigkeit angeht, so ist — wie daselbst ausgeführt wird — ins Auge zu fassen, „daß die neuen Handelsverträge leider nicht so ausgefallen sind, wie nach den eingehenden amtlichen Untersuchungen über die Produktions- und Absatzverhältnisse unserer Industrie erwartet werden mußte. Eine Reihe von Industriezweigen muß ernstlich damit rechnen, daß ihre Entwicklung durch die vertraglichen Festsetzungen ungünstig beeinflußt wird, und nicht mit Unrecht wird die Frage aufgeworfen, welchen praktischen Zweck schließlich noch wirtschaftliche Enqueten und Statistiken haben, wenn im gegebenen Falle ihre Ergebnisse unbeachtet bleiben oder beiseite gesetzt werden“. Als eines der Hauptmittel, die Schädigungen, die diesen Industriezweigen durch Ermäßigung der deutschen Zölle, sowie durch Erhöhung der Zölle des Auslandes erwachsen dürften, auszugleichen, wird die weitere Durchführung des Syndikatsgedankens, der wirtschaftlichen und industriellen Konzentration bezeichnet. „Es will uns sicher scheinen, daß die Vermehrung der Schwierigkeiten im internationalen Konkurrenzkampfe einen starken Anstoß zur Verallgemeinerung der Kartellierungsidee, zum Ausbau unserer Verbände geben, und daß diese vermehrten Schwierigkeiten auch nicht unerheblich dazu beitragen werden, die unserer ganzen wirtschaftlichen Entwicklung ohnehin innewohnende Tendenz zur Konzentration, zur Zusammenlegung und Abrundung der Betriebe, zur Fortbildung derselben in Richtung der größtmöglichen Wirtschaftlichkeit zu verstärken und den Konzentrationsprozeß zu verallgemeinern. — Die Frage, ob diese Entwicklungstendenz eine gesunde ist, und ob die Formen, in welchen sie, speziell in der Montanindustrie, in Erscheinung getreten ist, als willkommene anzusprechen sind, mag dahingestellt bleiben. Selbst wenn man aber die zunehmende Konzentration für bedauerlich und gefährlich hält, wird man doch heute zugestehen müssen, daß sie wirtschaftlich nicht zu umgehen ist; denn die Zusammenfassung der Kräfte, die Bildung in sich geschlossener und in sich selbst lebensfähiger Unternehmungen, die die von ihnen benötigten Rohprodukte selbst erzeugen und verarbeiten und sich damit bis zu einem gewissen Grade unabhängig machen von andern Werken und von den wechselnden Verhältnissen der Konjunktur, ist eines der wesentlichsten Mittel zur Verminderung der Produktionskosten und zur Hebung unserer Konkurrenzfähigkeit dem Auslande gegenüber. Angesichts dieser Sachlage liegt aber auch auf der Hand, daß es völlig verkehrt sein würde, der wirtschaftlichen Konzentrationsbewegung durch Maßnahmen gesetzlicher Art entgegen zu wirken oder sie gar zu hindern; denn das würde, ganz abgesehen davon, ob die Möglichkeit hierzu überhaupt vorliegt, nichts anderes bedeuten, als unserer Industrie eine Waffe aus der Hand schlagen, deren sie in dem zweifellos bevorstehenden Ringen der Industriestaaten um so mehr bedarf, als ja bekanntlich bei uns einer der wichtigsten Produktionsfaktoren, die Frachten, in der Hand des Staates sich befindet und damit außerhalb des Einflusses der Industrie liegt“. — Was endlich die Berggesetznovelle anbetrifft, so hat die Essener Handelskammer von vornherein die Art und Weise, wie der Staat in den großen Bergarbeiterstreik Anfang 1905 eingriff, grundsätzlich verurteilt. „Daß in einem Augenblick, wo man einem flagranten Kontrakt- und Rechtsbruch Hunderttausender gegenüberstand, in einem Augenblick, wo eine rücksichtslose Verurteilung dieses Kontrakt- und Rechtsbruches im Interesse der Aufrechterhaltung unserer Rechts- und Staatsordnung erste Pflicht und ein machtvolles und unerbittliches Feststehen im Interesse der Zurückdämmung einer politischen Hetze gefährlichster Art erstes Erfordernis gewesen wäre, daß man in einem solchen Augenblicke dem Drängen einer mangelhaft informierten öffentlichen Meinung nachgebend, ohne das Resultat der von den Bergbautreibenden selbst geforderten und von der Regierung eingeleiteten Untersuchung abzuwarten, staatlicherseits zu Konzessionen sich herbeiließ, erachtet die Handelskammer für einen fundamentalen politischen Fehlgriff, der die Autorität von Staat und Unter

nehmertum an der Wurzel treffen mußte, und dessen Tragweite sich noch gar nicht abschätzen läßt".

Der Frankfurter Zeitung wird geschrieben: „In seinem Anschreiben an die **Kohlen-Zechen**, in welchem um völlige Lieferung der den Zechen zustehenden Mengen ersucht wird, sagt das Syndikat: „Im übrigen können wir auch sagen, daß die tatsächlichen Leistungen der Zechen weit hinter unseren Erwartungen zurückgeblieben sind. Fast bei allen Zechen haben wir mit Ausfällen in der Herstellung zu rechnen".

Aus dieser Klage des Syndikats geht hervor, daß die Zechen des Ruhrbezirks z. Zt. nicht in der Lage sind, eine wesentlich größere Förderung zu erzielen; fast keine Zeche wird vermutlich die volle Beteiligungsziffer beim Syndikat erreichen, auch nachdem die bestehende Fördereinschränkung von noch 10% definitiv aufgehoben sein wird. Die meisten Zechen haben bei der erneuten Festsetzung der Beteiligungsziffer beim Syndikat Fördermengen aufgegeben, die sie, wie es sich nun zeigt, meist garnicht voll leisten können. Übrigens wird es nur noch ein Jahr dauern, bis mehrere größere Neuanlagen im nördlichen Bezirke in Betrieb kommen. Ob diese Anschluß an das Syndikat suchen werden, steht freilich noch nicht dahin.

Hannover. Verschiedene Jahresberichte über die Kaliwerke betonen, daß der Kalisalzbergbau im abgelaufenen Jahre weitere Fortschritte gemacht und die Steigerung der Versandziffern des Syndikats mit etwa M 8 Mill. gegen das Vorjahr eine bisher nie dagewesene Höhe erreicht hat. Die Schaffung neuer Absatzgebiete wird auch für die nächsten Jahre von maßgebender Bedeutung für die Industrie sein. Mit dem Syndikat steht und fällt ihre Prosperität. Unter den gegenwärtigen Verhältnissen wird dasselbe für eine Reihe neuer Werke aufnahmefähig sein, solange die erforderliche Sorgfalt angewandt wird, um jede gewaltsame Erschütterung der Marktlage zu vermeiden. Im Jahr 1905 hat das Gründungsfieber einen Grad erreicht, der wirklich zu ernsten Bedenken Anlaß geben sollte. Die in Preußen zum Gesetz erhobene Mutungssperre (lex Gamp), von der die Provinz Hannover befreit blieb, hat eine Hochflut in dem Abschluß von Kaligewinnungsverträgen herbeigeführt; die aufs äußerste gesteigerte Unternehmungslust hatte zur Folge, daß die Grundbesitzer der Provinz Hannover jetzt an vielen Orten für die Begebung des Mutungsrechts und Abbaues Bedingungen stellen, die keine Aussicht auf Rentabilität mehr lassen. Die Kurse der Kaliwerte haben bis Ende August fast ununterbrochen steigende Richtung verfolgt; alsdann trat eine Reaktion ein, die eine Einschränkung des Geschäfts, und eine wesentliche Reduktion des Kursniveaus herbeiführte. Erst in den letzten Tagen des alten Jahres machte sich wieder ein Umschwung bemerkbar. Die Ausbeute-Ergebnisse haben sich zum Teil weiter gebessert. Die bergbauliche Entwicklung der meisten Unternehmen vollzieht sich weiter in hoffnungsvoller Weise mit Unterstützung des Großkapitals. Das Streben, sich von der Gewerkschaftsform zu befreien und sich der Aktiengesellschaft zuzuwenden, trat im Laufe des Jahres vielfach hervor. In das Kalisyndikat wurden drei Werke Großherzog von Sachsen, Desdemona und Siegmundshall aufgenommen, so daß das Syndikat jetzt 31 Mitglieder zählt. Mit den Werken Sollstädt, Roßleben und Ronnenberg schweben Unterhandlungen; als weitere Anwärter kommen demnächst Heldrungen, Friedrichshall, Friedrich Franz und Frisch Glück (Eime) in Betracht.

Frankfurt a./Main. Die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co., begehen in diesen Tagen die Feier des hundertjährigen Jubiläums der Gründung der Firma Friedr. Jobst in Stuttgart, aus deren Vereinigung mit der seit 1837 bestehenden Firma C. Zimmer in Frankfurt a. M. im Jahre 1887 das gegenwärtige Unternehmern hervorgegangen ist. Zu Beginn des Jahres 1806 errichtete der Kaufmann Friedr. Jobst in Stuttgart eine Drogenhandlung, die als die Grundlage der Gesellschaft anzusehen ist. Im Jahre 1828 begann Friedr. Jobst mit der Herstellung des Chinin. Die kleine Anlage erweiterte sich mehr und mehr, und allmählich wurden auch andere Alkaloide und chemische Erzeugnisse in den Geschäftsbereich gezogen. So wuchs die Chininfabrik, bis sie jetzt zu einer Höhe der Erzeugung gelangt ist, die jährlich ein Sechstel der gesamten Chininproduktion der ganzen Erde beträgt; in Zeiten großen Bedarfs können bis 250 kg täglich hergestellt werden. Friedr. Jobst behielt bis zu seinem im Jahre 1859 erfolgten Ableben die Leitung der Firma. Im Jahre 1859 trat der Geh. Hofrat Dr. Julius von Jobst in die Firma ein, in der er noch heute als Vorsitzender des Aufsichtsrates eine erfolgreiche Tätigkeit entfaltet. Im Jahre 1868 errichtete die Firma ein Zweiggeschäft in Mailand; im Jahre 1879 wurde unter Mitwirkung einiger niederländischen Firmen die etwa 2000 Morgen umfassende China-Plantage Daradjat auf Java gegründet. Nach der im Jahre 1887 erfolgten Vereinigung mit der Frankfurter Firma C. Zimmer wurde der Betrieb so geregelt, daß in Feuerbach Chinin im größten Maßstabe hergestellt wird, während Frankfurt der Sitz ist für die Gewinnung von Jodpräparaten, Koffein, Cocain usw. Überdies wird von Frankfurt aus ein Großexportgeschäft in Drogen betrieben. Die Firma hat stets enge Fühlung mit der chemischen und medizinischen Wissenschaft gepflogen und so in ihrem Teile auch zu der Blüte der deutschen chemischen Industrie beigetragen.

Berlin. Die Verhandlungen wegen Weiterbestehens der Spirituszentrale über den Oktober 1908 hinaus werden schon seit geraumer Zeit gepflogen: bis zum 1. Mai 1906 hat die Zentrale ihre Brenner gebunden, sich bezüglich des Verkaufs ihrer Produktion vom 1. Oktober 1908 ab nicht anderweitig zu verpflichten. Die Leitung hoffte also bis zum Mai ein neues Übereinkommen zwischen den Brennern und Spritfabriken vereinbart zu haben. Inzwischen nahmen aber die Verhandlungen so wenig gedeihlichen Fortgang, daß ein Abschluß in den nächsten Monaten kaum wahrscheinlich, ja daß eine Fortdauer der Zentrale in seiner bisherigen Form mindestens fraglich ist. Bisher weisen die Spritfabriken die Zumutungen der Brenner zurück. Seit Bestehen des Ringes haben die Spritfabriken an Rektifikationsprämie im Durchschnitt der letzten sechs Jahre 3,9666 M pro Hektoliter erhalten. Die

Digitized by Google

neuen Vorschläge der Brenner gehen dahin, den Spritfabrikanten eine Rektifikationsprämie von nur 1,75 M zu gewähren, und alle anderen Kosten, als die Mieten für die Reservoirs, Fässer, für Kesselwagen, für Verkaufs- und andere Provisionen aus einem Pauschquantum von 2,50 M pro Hektoliter Produktion zu decken, sodaß die Produzenten den ganzen Erlös bei der Spiritusverwertung abzüglich 4,25 M der Reportzinsen und vielleicht noch einige geringere Beträge erhalten würden, während bisher der Unterschied zwischen durchschnittlichem Verkaufspreise und dem an die Brenner ausgezahlten Preise über 8 M zu betragen pflegte. Diesen Vorschlägen widerstreben aber die meisten Spritfabrikanten, die bisher außer der hohen Reinigungsprämie sämtliche Leistungen extra vergütet bekamen, auf das entschiedenste. Ganz besonders schlecht gestellt würden die kleineren Spritfabriken sein, die keine Lagerhäuser haben; ihnen wird man wohl auch eine kleine Erhöhung der Prämie zugestehen.

Der vom Zentrum beantragte Ausfuhrzoll auf Kalisalze findet auch in agrarischen Kreisen Unterstützung mit der Begründung, daß im Interesse der deutschen Landwirtschaft ein vorzeitiges Erlöschen der Kalilager zu verhindern sei und andererseits dem Staate so neue Hilfsquellen auf Kosten des Auslandes zugeführt werden könnten. Graf Kanitz ging in der Reichstagssitzung vom 11. d. Mts. so weit, nicht nur eine Ausfuhrsteuer auf Kalisalze, sondern auch auf Kohlen vorzuschlagen. Er bezeichnete die Erfahrungen die man in England mit einem Ausfuhrzoll auf Kohlen gemacht habe, als sehr gute.

Handelsnotizen.

Berlin. Im Reichsanzeiger wird bekannt gegeben, daß der preußische Staat der Gewerkschaft Hercynia für den Erwerb der Kaligerechtsame der Gewerkschaft Vienenburg und ihrer Fabriken einen Kaufpreis von 30 Millionen in bar angeboten hat. Der Betrieb soll vom 30. Juni 1906 ab für Rechnung des Fiskus übernommen werden. Der Geschäftsgewinn verbleibt für das erste Halbjahr bis zum Höchstbetrag von 100 M Ausbeute pro Kuxe und Monat der Gewerkschaft Hercynia. In den Staatsbesitz soll übergehen auch die Beteiligung beim Kalibergwerk Asse, nicht dagegen die 600 000 M Staatspapiere der Gewerkschaft. Die Staatsregierung erachtet sich an dieses Angebot bis zum 15. Februar 1906 gebunden.

Durch den Erwerb dieses sehr günstig arbeitenden Privat-Kaliwerks würde die Stellung des Fiskus in der Kaliindustrie, besonders aber im Syndikat eine ganz wesentliche Verstärkung erfahren. Das Bestreben des Fiskus, seinen Einfluß im Syndikat wieder zu erhöhen, erscheint verständlich, wenn man sich erinnert, daß mit der Aufnahme neuer Werke die Beteiligungsziffer der älteren und darunter der fiskalischen Werke zurückging. Im Hinblick auf die eigentümliche, ein natürliches Monopol darstellende Lage der Kaliindustrie und auch mit Rücksicht auf ihre Bedeutung für die heimische Landwirtschaft legt der Fiskus Wert darauf, seinen Einfluß, in der Richtung geltend zu machen, daß bei der Ausnutzung der Kalilager die Interessen des einzelnen nicht einseitig in Vordergrund treten. Das Syndikat und in ihm der Fiskus hat in dieser Beziehung segensreich gewirkt. Es hat einerseits im Inlande billiger verkauft, als nach dem Ausland, gleichzeitig aber auch durch eine großzügige und geschickte Propaganda ungemein viel zur Erhöhung des Absatzes beigetragen. Nun aber sind in letzter Zeit eine große Anzahl neuer Kaliwerke entstanden — man glaubt, daß bis zum Ablauf des Syndikatsvertrages 30 Werke „syndikatsreif“ werden —, daß bei aller Propaganda ein Absatz, der den dann eintretenden Beteiligungsansprüchen gerecht werden könnte, nicht beschafft werden kann. Durch diese Aussichten ist der Bestand des Syndikats sehr bedroht. Durch den Erwerb der Gruben der Hercynia kommt aber der Fiskus in die Lage, im Notfalle, den deutschen Bedarf decken zu können und infolgedessen bei der Entscheidung über Sein oder Nichtsein des Syndikats ein gewichtiges Wort mitzureden. Der Preis, den der Staat bietet, erscheint ein angemessener und es wird erwartet, daß der Verkauf sowohl von den Gewerken, wie von der Volksvertretung genehmigt wird. Zur Beschlußfassung über das Angebot ist auf den 10. Februar eine Versammlung der Gewerken nach Berlin einberufen.

Die Konvention deutscher Thorium-Fabrikanten hat den seit fast zwei Jahren auf M 53 für das Kilo Thorium-Nitrat festgehaltenen Preis am 11. d. M. plötzlich auf 27 M herabgesetzt. Da hierbei noch Rabatte gewährt werden, so ist damit der Preis unter das niedrigste Niveau herabgegangen, das er jemals früher erreicht hatte. Als Grund hierfür wird angegeben, daß es der Konvention bisher nur dadurch möglich gewesen ist, den Preis auf der Höhe zu erhalten, daß die brasilianischen Gruben Monazitsand nur an die Mitglieder der Konvention liefern durften. Dafür erhielten sie bekanntlich einen Anteil an dem erhöhten Thoriumpreis. Dennoch bildete sich eine Konkurrenz, die allmählich so groß geworden ist, daß der Absatz der Konventions-Fabriken bedeutend zurückging. Überdies läuft der Vertrag mit den Sandlieferanten am 1. Juli 1907 ab. Bis dahin sind sie verpflichtet, jede gebrauchte Quantität Monazitsand zu einem sehr billigen Preise zu liefern. Die Beteiligung der Sandlieferanten am Thorium-Preis beginnt aber erst, wenn derselbe M 28 für das Kilo Nitrat übersteigt. Da er jetzt unter M 28 heruntergesetzt wurde, werden die Sandlieferanten von jeder Beteiligung am Gewinn ausgeschlossen. Ein Herabgehen der Preise für Glühkörper ist trotz alledem einstweilen nicht zu erwarten. Einerseits sind die meisten Glühkörperfabriken noch für geraume Zeit mit Thorium-Vorräten zu den alten hohen Preisen versehen, und andererseits entspricht der heutige Stand der Thorpreise erst jetzt den Glühkörperpreisen, zu denen die Fabrikanten sich schon seit Jahren verstehen mußten.

Deutsche Teerprodukten-Vereinigung G. m. b. H. Die schon früher angekündigte Gründung dieser Gesellschaft mit dem Sitze in Berlin ist jetzt erfolgt. Der Vereinigung, die von jetzt ab den ausschließlichen Verkauf der Erzeugnisse der Werke an Imprägnieröl und anderen schweren Teerölen, Naphthalin, Anthracen und Pyridin, sowie Pech und präparierten Teeren, letz-

Digitized by Google

tere beiden exkl. Ostdeutschland, für eigene Rechnung übernimmt, haben sich die folgenden Firmen angeschlossen:

A.-G. für Teer- und Erdöl-Industrie, Berlin, Oberschlesische Kokeswerke und Chemische Fabriken, A.-G., Berlin, Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg, Rütgerswerke-A.-G., Berlin, Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., A.-G., Mannheim, A.G-. für chemische Industrie Gelsenkirchen-Schalke i. W., Zeche „Mathias Stinnes", Essen-Ruhr, Gewerkschaft König Ludwig, Recklinghausen-Süd, Gustav Schulz, G. m. b. H., Bochum, Wirth, Waldthausen & Schulz, Langendreer, A.-G. Schalker Gruben- und Hütten-Verein, Gelsenkirchen, Hartmann & Lucke, G. m. b. H., Mühlheim-Rhein, Wilh. Otto Waldthausen, Wilh. Sohn, Klarenburg bei Köln, Gewerkschaft des Steinkohlen-Bergwerks „Lothringen", Gerthe bei Bochum, Gewerkschaft Dorstfeld, Dorstfeld, Gewerkschaft Friedrich der Große, Herne i. W., Essener Bergwerks-Verein „König Wilhelm", Borbeck.

Abschlüsse, die vor Errichtung der Teerprodukten-Vereinigung mit einer der vorgenannten Firmen getätigt wurden, werden noch von der kontrahierenden Firma erfüllt.

Ein Teil der der Zentrale in Berlin angeschlossenen Reinigungsanstalten ist zu einem Kartell der Fuselölfabrikanten zusammengetreten, um auch die Fuselölpreise zu monopolisieren. Nach den großen Verlusten, die die Acetatindustrie im vorigen Jahre durch die unsinnige Preistreiberei des Fuselöls erleiden mußte, droht den heimischen Acetatfabriken jetzt die größere Gefahr eines dauernd hohen Preisstandes für Fuselöl, falls ihnen nicht die Beseitigung des bieshrigen Zollschutzes, auf den das neue Kartell sich stützt, zu Hilfe kommt.

In der gestrigen Generalversammlung der Allgemeinen Petroleumindustrie A.-G. wurde die Dividende für das erste Geschäftsjahr auf 5% festgesetzt und der Verwaltung Entlastung erteilt. Sodann wurde die Erhöhung des Grundkapitales um 5 Mill. M auf 17 Mill. M beschlossen. Die Kapitalserhöhung erfolgt zur Abstoßung des Bankkredits, den die Gesellschaft infolge weiterer Anforderungen infolge ihrer Beteiligung an der „Vega", dem Credit Petrolifer und der Compagnie industrielle des petroles in erheblichem Umfange in Anspruch hat nehmen müssen, und zur Bereitstellung von Mitteln, die die Ausdehnung des Unternehmens erfordert.

Die A.-G. Vereinigte Chemische Fabriken (S. T. Morosow, Koell, Ottmann) Berlin hatte 1904/5 nach Abschreibungen von 41 760 M einen Reingewinn von 29 671 M. Auf das Aktienkapital von 1,3 Mill. M kommt eine Dividende von 2% zur Verteilung.

Bremen. Der Generalversammlung der Linoleumwerke Delmenhorst wird die Verteilung einer Dividende von 14% (6) bei reichlichen Abschreibungen und Rückstellungen vorgeschlagen.

Essen. Der Gußstahlverband hat, infolge der Preiserhöhung der Rohmaterialien eine allgemeine Preiserhöhung um durchschnittlich 10% vorgenommen.

Die A.-G. Friedrich Krupp errichtet zur Vergrößerung ihrer Hochofenwerke bei Rheinhausen in Bliesheim einen neuen Hochofen, da die bisherige Produktion nicht ausreicht, den Bedarf zu decken.

Die Gesellschaft „Meteor", A.-G., Giesεker Kalk- und Portlandzementwerke in Gieseke kann auch für das abgelaufene Betriebsjahr keine Dividende verteilen. Nach 92 677 M (i. V. 93 444 M) Abschreibungen ergibt sich ein Reingewinn von 102 740 M, um den sich die aus dem Vorjahre übernommene Unterbilanz auf 150 647 M vermindert. Die Beteiligung beim Rheinisch-Westfälischen Zementsyndikat betrug für 1905 225 000 Faß, gegenüber 195 000 Faß pro 1904, beim Verkaufsverein rheinisch-westfälischer Zementwerke erhöht sich das Kontingent für 1906 auf 235 000 Faß gegenüber 250 000 Faß ab 1./1. 1907. Für das laufende Jahr hofft der Vorstand einen zufriedenstellenden Abschluß vorlegen zu können.

Frankfurt a./Oder. Die Stärke-Zuckerfabrik A.-G. vorm. C. A. Köhlmann & Co. erzielte nach M 125 053 (i. V. M 83 418) Abschreibungen im Jahre 1904/5 M 543 890 (M 451 801) Reingewinn. Daraus werden, 16% (18%) Dividende verteilt. Der Bericht bemerkt, daß seit der Mißernte von 1891 für Kartoffelfabrikate nicht wieder so hohe Preise wie im Berichtsjahre zu verzeichnen waren. Die Preisschwankungen betrugen für feuchte Stärke M 16,40 bis 16,75—15,40 per 100 kg. Der hohe Wertstand veranlaßte Händler von Kartoffelfabrikaten zu andauernder Zurückhaltung, Konsumenten zur Einschränkung des Bedarfs und Verwendung von Ersatzstoffen. Dem Einfluß des Rübenzuckers, dessen Preis immer nach unten tendierte, konnte sich Stärkezucker nur schwer entziehen. Zudem überschwemmte Holland infolge einer Rekord-Ernte das Ausland derart mit billigen Mehl und Dextrin-Offerten, daß Deutschland in der Hauptsache auf den Inlandsverbrauch angewiesen blieb.

Frankfurt a. M. Unter der Firma Eisenerz-Gesellschaft m. b. H. ist hier eine Gesellschaft in das Handelsregister eingetragen worden. Der Gesellschaftsvertrag ist am 20. November 1905 errichtet. Gegenstand des Unternehmens ist der Handel in Eisenerzen, Manganerzen, anderem Hochofenschmelzmaterial und Produkten der Eisenhüttenbranche, sowie die Übernahme von Unternehmungen oder Beteiligung bei solchen, die sich mit Produkten der genannten Art befassen. Das Stammkapital beträgt 500 000 M.

Gotha. Die Gewerkschaft Harz errichtet bei Hüttenrode ein Kalkwerk mit zwei Ringöfen. Die jährliche Leistung ist auf 7 Millionen Kilogramm veranschlagt.

Der Grubenvorstand der Kali-Gewerkschaft Thuringia bringt eine Zubuße von 10 M pro Kux zur Einziehung und beruft eine außerordentliche Gewerkenversammlung auf den 5. Februar d. J., die u. a. auch über die event. Fortführung der Geschäfte oder Liquidation des Unternehmens beschließen soll.

Hamburg. Bohrungen auf Kali werden in nächster Zeit auf der Geissauer Feldmark bei Segeburg vorgenommen werden; auf der Stipsdorfer Feldmark werden schon seit Jahren von der Tiefbohrgesellschaft in Hannover unter großem Ko-

Digitized by Google

tenaufwande Bohrungen vorgenommen; der Zweck und die Ergebnisse werden jedoch geheim gehalten.

Hannover. Die Verwaltung der Gewerkschaft Schieferkaute (vgl. S. 118) macht bekannt: „Wenn auch der erhoffte günstige Fall, die Möglichkeit des Weiterabteufens von Hand, nicht eingetreten ist, so wird doch das Weiterabteufen den unter den gegebenen Verhältnissen normalen Verlauf erwarten lassen wie auf so manchem andern Kaliwerke der Hildesheimer Gegend, wo man gleichfalls mit ähnlichen schwierigen Verhältnissen zu tun gehabt oder noch zu tun hat.“ Der Gestehungspreis der fertigen Anlage wird infolge des Zwischenfalls auf M 3 600 000, anstatt 3 400 000 wie ursprünglich vorgesehen, veranschlagt. Es wird vorgeschlagen für 1906 eine Zubuße von M 1000 auf den Kux auszuschreiben.

Das Alkaliwerk Sigmundshall A.-G. Wunstorf konnte dem Geschäftsbericht nach, in verflossenen Jahre nach langen Baujahren den Betrieb aufnehmen. Die Haupttätigkeit war den Tagbauten gewidmet. Die früheren provisorischen Bauten sind größtenteils abgebrochen und durch neue ersetzt. Trotz der hochprozentigen Salze die gewonnen werden, hat das Werk eine Kalisalzfabrik errichtet, deren Konzession auf die Verarbeitung von 4000 dz Sylvinit oder 2750 dz Sylvinit und 1250 dz Carnallit bei gleichzeitiger Ableitung der Endlaugen in die Leine lautet. Die Beteiligungsziffer beim Kalisyndikat ist 1906 26,04 Tausendstel steigend bis bis 26,97 in 1909.

Der Grubenvorstand der Kaligewerkschaft „Germania“ beruft eine außerordentliche Generalversammlung behufs Berichterstattung über schwebende Prozesse, u. a. mit der fürstlich schaumburg-lippischen Regierung, sowie Bewilligung von Zubußen.

Wie der Grubenvorstand der Gewerkschaft Deutschland mitteilt, ist das Steinsalzlager bei 217 Meter Teufe erreicht worden. Der Schacht ist vollständig trocken.

Die Dividende der A.-G. Thiederhall für das Geschäftsjahr 1905 ist auf 8—9% (gegen 6% i. V.) zu schätzen. Die Querschläge haben günstige Lagerungen von zum Teil sehr guter Qualität angetroffen.

Die Celle-Wietze A.-G. für Erdölgewinnung ist im Hornborsteler Gebiet mit zwei Bohrlöchern auf schweres Öl gut fündig geworden. Die Bohrungen sind über zweihundert Meter tief.

Kassel. Das Amtsgericht zu Kassel gibt bekannt, daß das Konkursverfahren über die Treber-Gesellschaft sowie über sämtliche Tochtergesellschaften eingestellt worden ist.

Kattowitz. Die Oberschlesische Kohlenkonvention beschloß eine am 1. April 1906 in Kraft tretende Preiserhöhung von 50 Pf pro Tonne.

In dem Prospekt über die Zulassung von 2,92 Mill. M von $4^1/_2$ auf 4% Verzinsung abgestempelten Hypothekar-Obligationen der Donnersmarckhütte, Oberschlesische Eisen- und Kohlen-Werke zum Berliner Börsenhandel, wird bemerkt, daß die Erträgnisse für 1905 derart seien, daß eine Dividende von 14% (wie i. V.) in Aussicht genommen werden könne. Der befriedigende Geschäftsgang hält auch im neuen Jahre an.

Auf der Katharinenhütte der Vereinigten Königs- und Laurahütte in Russisch-Polen ist der Betrieb vorerst teilweise wieder aufgenommen worden; die Hochöfen sind wieder angeblasen worden.

Mannheim. Die Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co. A.-G. erzielte 1904/5 nach M 154 394 (i. V. M 182 453) Abschreibungen und Vortrag einen Reingewinn von M 672 505 (M 598 488). Von den M 3 714 000 Aktienkapital sind im Besitze der Rütgerswerke A.-G. Berlin M 3 214 000. Die Erwerbung fand Mitte 1905 statt, der Gewinn fällt demnach den Vorbesitzern zu.

Die Chemischen Werke, A.-G., berufen eine außerordentliche Generalversammlung mit der Tagesordnung: Beschluß über Veräußerung des Gesellschaftsvermögens im ganzen.

Offenbach a. M. Die Schrammsche Lack- und Farbenfabriken, A.-G., verteilt für das am 31. Oktober 1905 abgelaufene Geschäftsjahr aus dem mit 327 383 M bezifferten Reingewinn eine Dividende von 14%.

Posen. Der Geschäftsbericht der Chemischen Fabrik A.-G. vorm. Moritz Milch & Co. erwähnt die Fusion mit der Chemischen Fabrik Petschow, Davidsohn in Danzig. Laut Vertrag wurde das Unternehmen bereits seit dem 1. Januar 1905 für Rechnung der Posener Gesellschaft geführt. Das Geschäftsergebnis des Jahres 1904—1905 wird als recht befriedigend bezeichnet. Der Brutto-Gewinn beträgt 962 116 M, der nach Abschreibungen von 184 096 M die Zahlung einer Dividende von 14% (i. V. 12%) ermöglicht. Der Betrieb der Fabriken war ein guter und ermöglichte eine größere Produktion.

Aus anderen Vereinen.

6. internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

Der Kongreß wird unter dem Ehrenvorsitz des Senators Prof. St. Cannizzaro und dem Vorsitz des Vizepräsidenten des Italienischen Senats Senats Prof. E. Paternò in den Tagen vom 26. April bis 3. Mai d. J. in Rom stattfinden. Am 25. April findet die freundschaftliche Begrüßung der Teilnehmer statt; am 26. ist die offizielle Eröffnungssitzung und nachmittags die erste Plenarsitzung zur Bildung der Abteilungsvorstände; die Abteilungen werden am 27., 28. und 30. April und 1.—3. Mai tagen. Zu Vorträgen in den allgemeinen Sitzungen haben sich bereits die Herren Professoren Henry Moissan, Sir William Ramsay und Otto N. Witt angesagt. Am Sonntag den 29. April ist ein Ausflug in die Umgebung von Rom in Aussicht genommen. Die Schlußsitzung findet am 3. Mai statt.

Der Mitgliedsbeitrag für den Kongreß beträgt 20 Lire. Die italienischen Staatsbahnen gewähren den Teilnehmern eine Ermäßigung von 40—60%, je nach Länge der Reise. Die italienischen Dampfergesellschaften „Navigazione Generale Italiana“, „La Veloce“ gewähren eine Ermäßigung von 60%,

Digitized by Google

Nach Schluß des Kongresses werden gleichzeitig 2 Ausflüge stattfinden, von denen der eine die Schwefelgruben auf Sizilien, das Salzwerk von Trapani und die Weingewinnung in Marsala zum Ziel hat; der andere wird die Insel Elba mit ihren Eisenerzbergwerken und die borsäureführenden Soffioni von Toscana besuchen.

Alle weiteren Mitteilungen sowie das Programm sind von dem Büro: Via Panisperna 89 in Rom, und dem Generalsekretär Prof. Vittorio Villavecchia, zu erhalten.

Es werden 11 Abteilungen eingerichtet werden.

1. Analytische Chemie, Apparate und Instrumente; Vors. Prof. Pietro Spica, Padua.

2. Anorganische Chemie und Industrie; Vors. Prof. Luigi Gabba, Mailand.

3. Metallurgie und Bergbau; Explosivstoffe.

A. Metallurgie und Bergbau; Vors. Ettore Mattirolo, Oberingen. im Kgl. Hüttenamt, Rom.

B. Explosivstoffe; Giuseppe Vitali, Oberingen. und Oberst der Artillerie, Rom.

4. Organische Chemie und Industrie.

A. Industrie der organischen Produkte; Vors. Prof. Giacomo Ciamician, Bologna.

B. Farbstoffe und ihre Anwendungen; Vorf. Prof. Wilhelm Körner, Mailand.

5. Industrie und Chemie des Zuckers; Vors. Prof. Vittorio Villavecchia, Rom.

6. Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation.

A. Fabrikation der Stärke und ihrer Derivate. Vors. Prof. Italo Giglioli, Pisa.

B. Gärungsgewerbe, mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung. Vors. Ingenieur Mario Zecchini, Turin.

7. Agrikulturchemie; Vors. Prof. Angelo Menozzi, Mailand.

8. Hygiene, Medizinische und pharmazeutische Chemie, Nahrungsmittellehre.

A. Hygiene; Vors. Prof. Icilio Guareschi, Torino.

B. Medizinische und pharmazeutische Chemie; Vors. Prof. Luigi Balbiano, Rom.

C. Nahrungsmittellehre; Vors. Prof. Arnaldo Piutti, Neapel.

9. Photochemie, Photographie; Vors. Giuseppe Pizzighelli, Präsident der italienischen photographischen Gesellschaft, Florenz.

10. Elektrochemie, Physikalische Chemie; Vors Prof. Rafaello Nasini, Padua.

11. Rechte und wirtschaftliche Fragen in Bezug auf die chemische Industrie; Vors. Oberingen. G. B. Pirelli, Mailand.

Personalnotizen.

Dr. Kurt Wolf, a.o. Prof. und Abteilungs-Vorstand am hygienischen Institut der technischen Hochschule Dresden, hat einen Ruf an die Universität Tübingen als Ordinarius für Hygiene erhalten.

Prof. Dr. J. Zenneck, Dozent für Physik an der Technischen Hochschule zu Danzig, hat den Ruf als Professor der Physik an der Technischen Hochschule zu Braunschweig angenommen.

Dr. Ernst Mohr aus Dresden, Privatdozent an der Universität Heidelberg und Abteilungsvorsteher am chemischen Laboratorium, wurde der Titel a.o. Professor verliehen.

Direktor Karl Hülsenbusch der Elberfelder Farbenfabrik vorm. Bayer & Co., ist nach fast 30jähriger Tätigkeit aus dem Vorstande der Gesellschaft ausgetreten. Der nächsten Generalversammlung soll seine Wahl in den Aufsichtsrat vorgeschlagen werden.

Neue Bücher.

Bleivergiftungen in hüttenmännischen u. gewerblichen Betrieben. Ursachen u. Bekämpfung. Hrsg. vom k. k. arbeitsstatist. Amt im Handelsministerium. II. Tl. Bericht üb. die Erhebgn. in Bleiweiß- u. Bleioxydfabriken. Mit 33 Bildern u. 4 Plänen. (VII, 37 S.) 4°. Wien, A. Hölder 1905. M 2.60

Böhmer, Dr. C. Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. Zum Gebrauch in landwirtschaftl. u. agrikulturchem. Laboratorien u. f. die Praxis zusammengestellt u. bearb. (VIII, 135 S.) 8°. Berlin, P. Parey 1906. Geb. in Leinw. M 3.50

Fromm, Prof. Dr. Emil. Einführung in die Chemie der Kohlenstoffverbindungen (organische Chem.) Ein Lehrbuch f. Anfänger. (XI, 274 S.) gr. 8°. Tübingen, H. Laupp 1906. M 4.50; geb. 5.50

Holde, Prof. Abteilgs.-Vorst. Doz. Dr. D. Untersuchung der Mineralöle u. Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe m. besond. Berücksicht. der Schmiermittel. 2. Aufl. der Untersuchg. der Schmiermittel u. verwandter Produkte der Fett- u. Naphtaindustrie. (XII, 408 S. m. 99 Fig.) 8°. Berlin, J. Springer 1905. Geb. in Lnw. M. 10. —

Meyer, Jul., Privatdoz., Dr. Die Phasentheorie und ihre Anwendung. (50 S. m. 23 Abb.) Lex. 8°. Stuttgart. F. Encke 1905. M 1.20

Minerva. Jahrbuch der gelehrten Welt. Herausgegeb. von Dr. K. Trübner. 15. Jahrg. 1905—1906. (XLIII, 1478 S. m. 1 Bildnis). kl. 8°. Straßburg, K. J. Trübner 1906. M 15.— Geb. in Halbperg. M 16.—

Bücherbesprechungen.

Tonindustrie-Kalender 1906. Verlag der Tonindustrie-Zeitung, Berlin NW. 21. Drei Teile. 1. Teil in Leinen gebunden. M. 1.50

Der rechtzeitig erschienene Kalender bringt neben zahlreichen Angaben, die für Ziegeleibesitzer und Ziegelmeister von Wichtigkeit sind, eine Fülle von Material, welches jeder in der Tonindustrie stehende Chemiker sich zu Nutze machen wird. *R.*

Die Bedeutung des Experimentes für den Unterricht in der Chemie. Von Dr. Max Wehner. Sammlung naturwissenschaftlich-pädagogischer Abhandlungen, herausgegeben von Otto Schmeil in Marburg a. L. und W. B. Schmidt in Leipzig. Band II, Heft 1. 62 Seiten. Leipzig und Berlin, Druck und Verlag von B. G. Teubner, 1905. M 1.40

Untersuchungen, wie die hier niedergelegten, wird man immer willkommen heißen als Gegengewicht gegen die unvernünftige Art und Weise, in der man immer noch, als ob nichts geschehen wäre, Lehrbücher auf den Markt wirft, die vom Experiment nur die Beschreibung kennen, einer gründlichen

Digitized by Google

Verarbeitung desselben im Unterricht aber durchaus ablehnend gegenüber zu stehen scheinen. Der erste Teil der Schrift handelt von der Bedeutung des Experiments für die Erreichung des Zieles im chemischen Unterricht, wobei als Ziel neben der Aneignung von chemischen Kenntnissen die Aneignung einer formalen Bildung: Ausbildung der Sinne, Übung des Verstandes, Förderung des Gemütes ausdrücklich anerkannt wird. Der zweite kleinere Teil bespricht die Bedeutung des Experimentes für die Methode im chemischen Unterricht und hebt hervor, wie der Unterricht durch das Experiment anschaulich, interessant und gründlich werden kann, besonders wenn die dialogische Lehrform zur Anwendung kommt. Als Regel läßt sich auch für das Experiment aufstellen: vom Einfachen zum Zusammengesetzten, vom Bekannten zum Unbekannten, vom Besonderen zum Allgemeinen.

Die Bearbeitung, die der Verf. seinem Thema hat zu teil werden lassen, ist im allgemeinen gründlich, entbehrt auch nicht eines historischen Rüstzeugs, auch manches, was die pädagogische Philosophie an Material zur Stütze des Experiments liefert, ist verwertet, und geschickt ist an einigen Beispielen gezeigt, wie man einen Versuch nach allen Richtungen ausbauen muß, um volle Klarheit über den Vorgang zu verschaffen, den er darstellt. Die Kohle verbrennt im Sauerstoff zu Kohlensäure. Welcher Natur das daneben entstehende brennbare Gas ist, erkennt man, wenn man es zu Kohlensäure verbrennen sieht, besser noch, wenn man findet, daß es auch beim Überleiten von Kohlensäure über Magnesium unter gleichzeitiger Verwandlung des Metalls in sein Oxyd entsteht. Auch was an der Arbeit auszusetzen ist, soll gerade in Anbetracht der sonstigen Wertschätzung, die ich für sie empfinde, nicht unterdrückt werden. Die Sätze, die Verf. ableitet, scheinen bisweilen mehr als Vorurteile, als daß sie sich zwingend aus den Prämissen ergeben; Verf. hätte mit ihnen etwas zurückhalten sollen. Und noch eines: Zu einer ganz befriedigenden Behandlung des Themas scheint mir notwendig etwas mehr praktische Pädagogik zu gehören. Das hindert aber durchaus nicht, daß ich jedem, der Chemie unterrichtet, dringend empfehle, das Buch zu lesen. *Leimbach.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 15./1. 1906.

2c. P. 16 993. Verfahren zur Herstellung von weinsäurehaltigem **Backpulver.** Dr. Richard Paul, Berlin. 8./3. 1905.

8n. B. 37 493. Verfahren zum Ätzen mittels **Hydrosulfiten.** (B). 23./6. 1904.

12i. C. 13 508. Verfahren zur Darstellung von **Alkaliperboraten.** (Schering). 27./3. 1905.

12p. B. 36 207. Verfahren zur Darstellung von **Indoxyl** und Derivaten desselben. (B.) 22./1. 1904.

18a. K. 27 884. Doppelter **Gichtverschluß** mit Langenschen Glocken für Schachtöfen, bei welchem beide Glocken in eine gemeinsame Wasserrinne eintauchen. Ludwig Koch, Sieghütte b. Siegen. 18./8. 1904.

18c. W. 22 945. **Kratzenband** mit an den Spitzen nach dem Einsätzen gehärteten Zähnen nebst Verfahren und Vorrichtung zum Härten. Fa. Peter Wolters, Mettmann. 5./11. 1904.

21b. L. 21 399. Verfahren zur Verhinderung des Hinüberwanderns des Metalls der positiven nach der negativen Polelektrode gemäß Patent 149 730 bei regenerierbaren **Primärelementen** oder **Sammlern**; Zus. z. Pat. 149 730. Dr. Leo Löwenstein, Aachen. 8./8. 1905.

22d. F. 19 959. Verfahren zur Herstellung roter bis rotvioletter **Schwefelfarbstoffe.** (M). 14./3. 1905.

22f. K. 27 331. Verfahren zur Darstellung einer **weißen Deckfarbe.** Gustav von Rockenthien, Köln-Ehrenfeld. 6./5. 1904.

22g. U. 2477. Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren **Kalkfarbe.** Julius Ullrich, Radebeul b. Dresden, u. Hermann Freund gen. Müller, Zittau. 4./3. 1904.

23a. L. 20 664. Verfahren zur Zerlegung von **wollfetthaltigen Produkten** in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil; Zus. z. Pat. 163 254. Dr. J. Lifschütz, Berlin. 17./2. 1905.

23a. L. 21 426. Verfahren zur Herstellung von **Fettmischungen**; Zus. z. Anm. L. 19 613. Derselbe. 17./2. 1905.

23c. B. 39 418. **Reinigungsmittel** für Gewehrläufe und andere **Metallgegenstände.** Saponia-Werk Ferdinand Boehm, Offenbach a. M. 9./3. 1905.

26a. D. 15 555. Einbau zur Verhütung des Durchsenkens der **Retorten** in Retortenöfen. Otto Debruck, Düsseldorf. 26./1. 1905.

46d. B. 36 011. **Druckgaserzeuger.** G. Ch. E. de Bonnechose, Bourges, Cher.; 23./12. 1903.

75c. K. 29 723. Verfahren zur Herstellung feuchtigkeitsundurchlässiger hochglänzender, durchsichtig und geschmeidig bleibender Überzüge von **Nitrozelluloselack** auf Unterlagen, wie **Papier** u. dgl. Kraemer & van Elsberg, G. m. b. H., Köln a. Rh. 7./6. 1905.

75d. B. 38 135. Verfahren zur Herstellung von **Marmorimitationen** auf fertigen Gegenständen, insbesondere Skulpturen u. dgl. Heinrich Bösken, Geldern. 23./9. 0194.

Reichsanzeiger vom 18./1. 1906.

8m. M. 23 335. Verfahren zum Färben von Gespinstfasern und Geweben mit **Indigo.** Hermann Müller, Paris. 21./4. 1903.

8n. F. 18 052. Verfahren zur Herstellung **seidenähnlicher Effekte.** Dr. Adolf Fraenkel u. Dr. Leon Lilienfeld, Wien. 3./10. 1903.

12d. F. 18 840. **Filterplatte** für Filterpressen mit in einem Rahmen zwischen in beliebigem Abstande voneinander feststellbaren, gelochten Bleichen oder Abdeckplatten verdichteten Filterschichten. Filter- & Brautechnische Maschinen-Fabrik, A.-G., vorm. L. A. Enzinger, Berlin. 7./5. 1904.

12o. B. 39 796. Verfahren zur Darstellung des **Salicylsäurementhylesters.** Dr. Bertrand Bibus u. Dr. Rudolf Scheuble, Wien. 19./4. 1905.

12p. C. 13 200. Verfahren zur Darstellung von **Barbitursäure** und deren C-Aklylderivaten. (Schering). 2./12. 1904.

12p. E. 10 851. Verfahren zur Darstellung von **CC-Dialkylbarbitursäuren**; Zus. z. Anm. E. 10 419. Dr. Alfred Einhorn, München. 3./2. 1905.

12p. F. 18 120. Verfahren zur Darstellung von **2-Thio-4.6-dioxypyrimidin** und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten. (By). 26./10. 1903.

Digitized by Google

Klasse:

12p. F. 19 245. Verfahren zur Darstellung von **Anthrachinonderivaten.** (By). 30./8. 1904.

12p. V. 5778. Verfahren zur Darstellung von **Salicylsäuremethylenacetat.** Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. 16./7. 1904.

22c. F. 19 727. Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen der **Gallocyaninreihe.** Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel u. Hüningen i. E. 24./1. 1905.

22e. R. 20 873. Verfahren zur Darstellung von **Indigo** aus α-Isatinanilid. Dr. Arnold Rahtjen, Hamburg. 19./6. 1905.

22f. F. 19 188. Verfahren zur Darstellung von **Farblacken.** (M). 17./8. 1904.

22f. F. 20 265. Verfahren zur Darstellung von lichtechten **roten Pigmentfarben.** (By). 29./5. 1905.

23c. H. 31 517. Verfahren zur Herstellung von in Benzin löslichen **Schmierölen.** Zeller & Gmelin, Eislingen. Württembg. 16./10. 1903.

26a. A. 11 489. Verfahren zur Erzeugung von **Leuchtgas** in Ofenkammern mit kontinuierlicher Zuführung der Kohle von oben her in kleinen Mengen und unter Abböschung der Kohlenschichten zwischen den Wänden. Adolfs-Hütte vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- und Kohlenwerke A.-G., Crosta b. Bautzen. 14./11. 1904.

26d. A. 11 331. **Kühlvorrichtung** für **Gase,** bei welcher die heißen Gase in Einzelströmen auf schlangenförmigen Wegen durch Kühlröhren und Mischkammern hindurch geführt werden; Zus. z. Pat. 157 000. Ak.-G. Steinkohlenbergwerk Nordstern, Wattenscheid. 20./6. 1904.

29b. T. 10 535. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und **künstlichen Haaren** aus Kasein. Dr. Friedrich Todtenhaupt, Dessau. 11./7. 1905.

30b. G. 21 487. Apparat zum Anwärmen von **Kautschuk** mittels Dampf. Erich Güntert, Nordhausen. 20./6. 1905.

32b. Sch. 23 872. Verfahren zur Herstellung von **rubinfarbigen Glasgegenständen** durch Behandeln von kupferhaltigem Glas mit reduzierenden Gasen. Schott & Gen, Jena. 27./5. 1905.

39b. W. 22 100. Verfahren zur Herstellung von unentflammbarem **Zelluloid.** G. Edward Woodward, Boston. 6./4. 1904.

48a. E. 10 468. Vorrichtung zur elektrolytischen **Reinigung metallischer Oberflächen** insbesondere von Metallstreifen. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 10./12. 1904.

74b. P. 17 053. Vorrichtung zum Anzeigen des Vorhandenseins **explosibler Gasgemische.** Franz Paland u. Wilhelm Dickel, Berlin. 20./3. 1905.

75b. M. 27 774. Keramisches **Unterglasurabziehbild**; Zus. z. Anm. W. 20 808. Max Magdeburg, Zehlendorf b. Berlin. 29./6. 1905.

80a. Sch. 22 401. **Schlagstempelpresse** mit durch Hebelwerk beweglichem Formrahmen und Schlagstempel. Otto Schreyer, Hannover. 23./7. 1904.

80a. Sch. 23 474. Verfahren zur Herstellung von **Hohlkörpern** aus **Zement** oder ähnlichen Massen mit Eiseneinlagen in einer stehenden Form. Hermann Scheipers, Münster i. W. 29./3. 1905.

80b. J. 8675. Verfahren zur Herstellung von **Kunststeinen** aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln. Internationales Patent- und Maschinengeschäft, Richard Lüders, Görlitz. 22./9. 1905.

Klasse:

80b. Sch. 23 090. Verfahren zur Erzeugung einer farbigen, glänzenden und wetterbeständigen **Politur** auf grobkörnigen **Kunst-** oder **Natursteinen.** Fa. E. Schwenk, Ulm a. D. 20./12. 1904.

85b. D. 13 099. Verfahren zur Ausscheidung der im **Kondenswasser** und ähnlichen Wässern enthaltenen emulgierten **Ölteilchen.** Davis-Perrett, Limited, London. 9./12. 1902.

Eingetragene Wortzeichen.

Faginol für Pharmazeutische Präparate. Eugen Stange, Treptow a. Rega.

Ferrul für Anstrichmasse usw. Zellenka & Co., Charlottenburg.

Galsen für Farbstoffe, chemische Produkte usw. (A.)

Gurlitts Essence „Miracle„ für Arzneimittel usw. J. A. W. Gurlitt & Co., Altona.

Hoffmanns für chemisch-technische Produkte usw. Hoffmanns Chemische & Stärke-Fabrik, Leipzig.

Homco für Futtermittel. John M. Turner, Hamburg.

Honest John für Packungen, Metallegierungen, Isoliermaterialien usw. Jerome Grienenberger, Hamburg.

Khumballa für Farbstoffe, chemischePräparate usw. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.

Krossil für medizinische und pharmazeutische Präparate. Fa. Ehrenreich Kross, Berlin.

Maltofer für chemisch-pharmazeutische Präparate. Hesse & Goldstaub, Hamburg.

Manschettolin für chemisch-technische Präparate, Parfümerien usw. Gambke & Co., Berlin.

Mastodon für Melassekraftfutter. Georg Beckstroem, Neustrelitz i. M.

Memmingia für Waschpräparate, Seife usw. Gebrüder Frieß, Memmingen (Bayern).

Mendine für Kittmasse, Leim usw. William Burgoyne Cowper Coles, London.

Olivares für Parfümerien, Putz- und Poliermittel usw. Vereinigte Seifenfabriken G. m. b. H., Untertürkheim b. Stuttgart.

Oriolys für Parfümerien, Seifen usw. Fa. Gustav Lohse, Berlin.

Paratol für Farbbänder. Wilhelm Brauns, Reichenberg (Böhmen).

Präparol für Ölpräparat. K. H. Wild, Stuttgart.

Rheno für Seifen- und Sodaerzeugnisse. Fa. Adam Helbach, Bonn u. Köln-Deutz.

Seepix für Imprägniermasse. Alfons Homeyer, Woldegk.

Sexuol für Pharmazeutische Präparate. Adolf Lechert, Hamburg.

Sidolin für Reinigungsmittel. Siegel & Co., Köln a. Rh.

Stahliol für Stahl- und Eisenhärte- und Schweißmittel. Michael Sylv. Müller, Frankfurt a. M.

Xeranat für chemisch-pharmazeutisches Präparat usw. Dr. Max Cohn, Berlin.

Patentliste des Auslandes.

Herstellung aromatischer **Alkohole** und ihrer Derivate. C. Mettler. Frankr. Zus. 5238 348 951. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Erzeugung von **Ammoniak.** Kaiser. Engl. 26 803/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Verfahren zur Herstellung von **c,c-Dialkylbar-**

Digitized by Google

bitursäure. G e s. f. c h e m. I n d u s t r i e, Basel. F r a n k r. 350 428. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Elektrisierapparat. T h o r p. E n g l. 25 938 1904. (Veröffentl. 18. 1. 1906.)

Behandlung goldhaltiger widerspenstiger **Erze.** R o l l a s o n. E n g l. 2286/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Vorrichtung zur Erzeugung einer dichten Verbindung zwischen **Färbe-** und **Imprägniergefäß** und dem zu färbenden oder zu imprägnierenden **Holzblock.** K r o n. E n g l. 20 791/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Nicht korrosive-antiseptische **Farbe.** F. E. D u n n e t t. F r a n k r. 358 592. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Chemische Verbindungen zur Verwendung als **Farbstoff** und andere technische Zwecke. L i c h t e n s t e i n. E n g l. 28 547/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Apparat zur Extraktion von **Fetten** mit Kohlenstofftetrachlorid. B e r n a r d. E n g l. 18 667/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906), F r a n k r. 35 042 (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Filter. L. C. T r e n t. F r a n k r. 358 538. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Verbesserung von **Getreide.** C. T r e t t a u. F r a n k r. 358 566. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von **Hitze** und Verbrennung durch **katalytische Wirkung.** V o ß & S t e r n. E n g l. 6730/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Verfahren zum Imprägnieren und Färben von **Holz.** G. K r o n. F r a n k r. 358 602. (Ert. 21. bis 27./12. 1905.)

Verfahren zur Entvulkanisierung von **Kautschuk.** M. K ö r n e r. F r a n k r. 358 635. (Ert. 21.—27./12 1905.)

Herstellung von **Kupferchlorür** und Überführung desselben in Kupfersulfat. G. D a r i e r. F r a n k r. 350 421. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Künstliches **Leder.** J. B. G r a n j o n. F r a n k r. Zus. 5326/343 704. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Herstellung von **Leder.** M a g n u s & D a v i s. E n g l. 19 443/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Apparat zum elektrischen **Löten.** T h o m s o n E l e c t r i c W e l d i n g C o. E n g l. 123/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Behandlung von **Meerespflanzen** zur Extraktion chemischer Stoffe. Frau J. H. L a u r e a u, geb. L a u r e a u. F r a n k r. Zus. 5324/352 069. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Extraktion edler **Metalle** aus ihren Erzen. J a m e s. E n g l. 27 977/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Neuerung in der Herstellung von **Nitroglycerin.** T h e E a s t e r n D y n a m i t e C o. F r a n k r. 358 514. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Apparat zum Abscheiden von **Öl** aus Wasser. L e G e n t i l, T a c h a r d, A l b a & A l b a. E n g l. 29 272/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Vorbereitung von **Pyriten** für die Entschwefelung. W e d g e. E n g l. 32 238/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Herstellung von **Schwefeltrioxyd** und anderen exotherm gebildeten Verbindungen. B l a c k m o r e E n g l. 27 907/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Herstellung von Formen aus **Siliciumcarbid.** G e b r. S i e m e n s & C o. E n g l. 21 347/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Apparat zur Entfernung von Wasser aus **Sirup** und dergl. S h a w. E n g l. 29 239/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Apparat zum Eindampfen von **Sole.** R a y. E n g l. 29 602/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Herstellung von **Stahl.** D e f a y s. E n g l. 28 570/1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Periodischer **Sterilisator.** S. B e s s e n o f f & J. L e w a n d o w s k i. F r a n k r. 358 550. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Herstellung von Fäden aus **Zelluloselösungen.** T o m p k i n s & C r o m b i n e. E n g l. 28 712 1904. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Herstellung von **Zement.** A s s o c i a t e d P o r t l a n d C e m e n t M a n u f a c t u r e r s 1900 L t d. & B r o o k s. E n g l. 5763/1905. (Veröffentl. 18./1. 1906.)

Apparat zur Herstellung von Viehfuttermitteln aus **Zuckerabfällen.** R. B u d k o w s k i. F r a n k r. 358 543. (Ert. 21.—27./12. 1905.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Hannover.

8. o r d e n t l i c h e S i t z u n g am 8./11. 1905 im „Franziskaner".

Anwesend: 14 Mitglieder und 2 Gäste. Vorsitzender: Prof. Dr. E s c h w e i l e r. Schriftführer: Dr. P. K o e c h.

Vom Vorstande in Vorschlag gebracht und in den Vorstand für 1906 gewählt wurden:

Vorsitzender: Privatdozent Dr. E. L a v e s; Stellvertreter: Prof. Dr. W. E s c h w e i l e r; Schriftführer: Dr. W. S c h e u e r jun.; Stellvertreter: Dr. H. H a h n[1]); Kassenwart: Dr. R. H a s e; Beisitzer: Dr. O. J o r d a n und Dr. A. K ü h n; Vertreter im Vorstandsrat des Hauptvereins: Dr. R. H a s e; Stellvertreter: Dr. O. J o r d a n; Rechnungsprüfer: Dr. R. H a a r m a n n und Dr. P. S t o c k h a r d t.

[1]) Da Herr Dr. H a h n die Wahl abgelehnt hat, ist an seiner Stelle am 6. Dezember 1905 Herr Dipl.-Ing. R h e i n f e l s gewählt.

Als Beitrag des Hannoverschen Bezirksvereins zur Hilfskasse des Hauptvereins schlägt der Kassenwart 100 M vor, inkl. der von der ersten Zeichnung noch restierenden 88 M. Nach kurzer Debatte, an der sich die Herren Zivilingenieur H e i n z, Dr. H a s e, Dr. W e i s k o p f, Prof. E s c h w e i l e r, Direktor S t o m m e l beteiligen, und bei deren Verlauf Herr Dr. H a s e den Bericht der Hilfskasse von der Hauptversammlung zu Bremen verliest, wird beschlossen und einstimmig bewilligt, außer jenen 88 M noch $^1/_3$ der Rückvergütung (ca. 129 M) an die Hilfskasse abzuführen. Zugleich wird diese Art der Beitragzahlung als Norm für die Zukunft in Aussicht genommen. Nach verschiedenen Vorschlägen, z. B. für Arbeiten, Gutachten usw., die von den Mitgliedern gelegentlich kostenfrei ausgeführt werden, bei Schiedsgerichten, Beträge für die Hilfskasse zu sammeln, oder bei Gelegenheit eine Sammelbüchse in Umlauf zu setzen, wird schließlich eine Kommission zur Förderung dieser Angelegenheit gewählt, bestehend aus den Herren Prof. E s c h w e i l e r, Direktor S t o m -

Digitized by Google

mel, Dr. Hase, Dr. Weiskopf, Zivilingenieur Heinz.

Bei der Vorberatung zu einer Sitzung, die gemeinsam mit den in der Kaliindustrie beschäftigten Herren arrangiert werden soll, wird nach langer, lebhafter Debatte, bei der zum Ausdruck kommt, daß auch die Herren aus der Kaliindustrie sich für die Angelegenheit lebhaft interessieren und derselben sympatisch gegenüberstehen, eine Kommission mit dem Rechte der Kooptation gewählt, bestehend aus dem Vorstande des Hannoverschen Bezirksvereins und den Herren Dr. Hase (als Obmann), Direktor Stommel, Direktor Moll, Dr. Weiskopf und Dr. Ebel.

Die drei zur Wahl stehenden Mitglieder werden einstimmig gewählt.

Nachdem der Vorsitzende noch auf die am 12. November 1905 stattfindende Verbandssitzung aufmerksam gemacht hat, spricht Herr Dr. Ebeling dem Vorsitzenden für seine mühevolle Amtsverwaltung den Dank des Vereins aus.

Schluß der Sitzung $11^1/_2$ Uhr.

Außerordentliche Sitzung am 6./12. 1905 im „Franziskaner".

Anwesend: 15 Mitglieder und 2 Gäste. Vorsitzender: Prof. Dr. Eschweiler. Schriftführer: Dr. Koech.

Der Vorsitzende verliest und erläutert das Programm der am 9. und 10. Dezember v. J. stattfindenden Versammlung.

Bei der Diskussion über den Antrag von Herrn Prof. Dr. H. Precht kommt zum Ausdruck, daß die Versammlung dem Antrage sympatisch gegenüber steht, sich jedoch vor der durch Aufstellen einer Geschäftsordnung festgelegten Marschroute und speziell vor dem unter Punkt 4 von Gästen geforderten Sonderbeitrag scheut. An der Debatte, die bisweilen weit vom eigentlichen Thema abschweift, beteiligen sich außer dem Vorsitzenden die Herren Dr. Kühn, Dr. Laves, Dr. Treumann, Dr. Hase, Direktor Moll, Dr. Göbel, Dr. Wershoven und Dr. Jordan. Es gelangt schließlich zur Abstimmung und einstimmigen Annahme der Antrag von Herrn Dr. Wershoven:

„Der Bezirkverein Hannover steht dem Antrag von Herrn Prof. Dr. Precht sympatisch gegenüber und beauftragt seinen Vorstand, mit den interessierten Bezirksvereinen in Beratung zu treten, deren Resultat dem Bezirksverein Hannover zur eventuellen Beschlußfassung vorzulegen ist."

Schluß der Sitzung 11 Uhr.

Hamburger Bezirksverein.

Am 29./11. 1905 fand gemeinsam mit dem Chemiker-Verein in Hamburg im Chemischen Staatslaboratorium eine Sitzung statt, in welcher der Vorsitzende Herr Prof. Dr. Dennstedt zunächst der Versammlung den am 19. Oktober v. J. erfolgten Tod des 1. Assistenten am Chemischen Staatslaboratorium, Herrn Prof. Dr. Ad. Engelbrecht, mitteilt, der allen bekannt und namentlich vielen der älteren Mitglieder befreundet gewesen sei.

Geboren am 8. Februar 1846 in Hevensen, hat sich der Verstorbene nach Besuch der Realschule in Göttingen zuerst dem Apothekerberufe gewidmet, trat dann aber, nachdem er an dem Feldzuge 1870/71 teilgenommen, vollständig zur Chemie über. Als Schüler Wöhlers promovierte er 1874 in Göttingen, nahm dann eine Assistentenstelle am Universitätslaboratorium in Kiel an und trat 1876 in den Hamburgischen Staatsdienst. 27 Jahre hat er seine ganze Kraft ununterbrochen mit nie erlahmendem Eifer und vorbildlicher Gewissenhaftigkeit dem Chemischen Staatslaboratorium gewidmet.

Ein ausgezeichneter Analytiker, mit scharfem Blick für praktische Fragen, auf allen Gebieten der Technik und zumal in der gerichtlichen Chemie bewandert, war er dem Institut eine schier unersetzliche Kraft.

Wer diesem schlichten und edlen Charakter, diesem Manne unwandelbarer Zuverlässigkeit und Treue im Leben näher getreten ist, wird seiner stets in Freundschaft gedenken.

Die Versammlung ehrte hierauf das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Hierauf sprach Herr Dr. B. Walter:

„Über Ionen und Elektronen (mit Demonstrationen)".

Der Vortragende ging von den Tatsachen der Elektrolyse aus und zeigte zunächst, wie man hier für die verschiedenen Ionen das Verhältnis von elektrischer Ladung zur Masse berechnen kann. — Sodann wurde dargelegt, daß auch Gase und vor allem die Luft stets mehr oder weniger Ionen enthalten, und daß sich dieser Ionengehalt durch künstliche Mittel (Röntgenstrahlen, radioaktive Stoffe, ultraviolettes Licht usw.) bedeutend vermehren läßt. Derselbe kann so groß werden, daß man durch eine solche Luft schon mit ganz niedrigen Spannungen ähnlich wie bei der Elektrolyse einen dauernd nachweisbaren elektrischen Strom schicken kann. Derselbe folgt aber wesentlich anderen Gesetzen als der elektrolytische. Alles dies wurde durch Versuche mit Elektrometer und Galvanometer nachgewiesen.

Genauere Auskunft über die elektrische Ladung und die mechanische Masse dieser Gasionen hat man vor allem aus Versuchen mit Kathodenstrahlen und zwar besonders aus deren magnetischer und elektrostatischer Ablenkbarkeit erhalten, Erscheinungen, die ebenfalls demonstriert wurden. Die Messungen haben ergeben, daß das Verhältnis von Ladung zur Masse hier etwa 2000 mal so groß ist, als bei den Wasserstoffionen der Elektrolyse; man deutet das so, daß die Masse jener Gasionen 2000 mal kleiner ist, als die der Wasserstoffatome. Diese kleinen, stets negativ geladenen Massenteilchen nennt man Elektronen. Diese können, wie eben die Kathodenstrahlen zeigen, für sich allein existieren, während demgegenüber die positive Elektrizität, wie man aus den Beobachtungen mit den sog. Kanalstrahlen folgert, nur in Verbindung mit einem chemischen Atom oder Molekül vorzukommen scheint. Jene Elektronen aber spielen nicht bloß bei den Kathodenstrahlen und den sich ähnlich verhaltenden sog. β-Strahlen der radio-

Digitized by Google

aktiven Stoffe eine Rolle, sondern es ist sogar wahrscheinlich, daß sie auch die Leitung eines jeden elektrischen Stromes im Drahte vermitteln.

Endlich scheinen auch die Schwingungen des Lichtes durch derartige Elektronen ausgeführt zu werden, wie man besonders daraus schließt, daß sich auch aus der Beobachtung des sog. Zeemannschen Phänomens, d. h. der Veränderung der Schwingungsperiode eines Lichtstrahls in einem starken magnetischen Felde dieselbe Verhältniszahl 5 zwischen Ladung und Masse ergeben hat wie bei den Kathodenstrahlen. Auch diese so überaus interessante, aber nicht ganz leicht zu realisierende Erscheinung wurde schließlich noch jedem Zuhörer einzeln vorgeführt.

Oberschlesischer Bezirksverein.

Ordentliche Vereinsversammlung am 8./12. 1905 in Gleiwitz O./S.

Vorsitzender: Direktor F. Rußig-Schwientochlowitz. Anwesend sind 32 Mitglieder und Gäste.

Auf der Tagesordnung stand zur Beschlußfassung die Bewilligung eines Beitrags für die Hilfskasse des Vereins deutscher Chemiker für 1905. Der Vorstand schlug dem Verein vor, wie im Vorjahre einen Beitrag von 100 M dem Kuratorium der Hilfskasse aus dem Bezirksvereinsvermögen zu überweisen. Die Versammlung stimmte dem Antrag einstimmig zu. Ferner wurde die Abhaltung eines Wintervergnügens am 1. Februar 1906 im bisherigen Rahmen in Kattowitz O./S. beschlossen und in das vorbereitende Komitee die Herren: Bauer, Dr. Danziger, Dr. Hodurek, Dr. Holtz, Dr. Klieeisen gewählt.

Nach Erledigung einiger geschäftlicher Angelegenheiten nahm Prof. Dr. Ed. Donath-Brünn das Wort zu seinem, mit großem Beifall aufgenommenen Vortrag über: *„Die fossilen Kohlen und der Chemismus ihrer Bildung"* (der Vortrag wird in Kürze in dieser Z. veröffentlicht).

Schluß der Sitzung $6^1/_4$ Uhr abends. Die nächste Wanderversammlung findet am 20. Januar 1906 in Kattowitz statt. *T.*

Mittelfränkischer Bezirksverein.

Der mittelfränkische Bezirksverein hat am 15./12. 1905 in Nürnberg eine Vorstandssitzung sowie eine Wanderversammlung, mit welcher auch die Generalversammlung für 1905 verbunden war, abgehalten.

In der Vorstandssitzung wurde über eine Abänderung der Satzungen des Bezirksvereins beraten, doch wurde schließlich die Beschlußfassung vertagt.

Der Vorstand setzt sich auch im Jahre 1906 wieder folgendermaßen zusammen:

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Stockmeier-Nürnberg; 2. Vorsitzender: Prof. Dr. O. Fischer-Erlangen; 1. Schriftführer: Oberinspektor Schlegel-Nürnberg; 2. Schriftführer: Prof. Dr. Henrich-Erlangen; Kassenwart: Inspektor Dr. Hofmann-Nürnberg; Delegierter in den Vorstandsrat: Fabrikbesitzer Dr. Klenker-Nürnberg; Stellvertreter: Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen.

In dem geschäftlichen Teil der sich hieran anschließenden Wanderversammlung teilte der Vorsitzende Prof. Dr. Stockmeier mit, daß der zur Vorbereitung der im Jahre 1906 in Nürnberg stattfindenden Versammlung des Hauptvereins gebildete Finanzausschuß eine sehr erfolgreiche Tätigkeit in der Weise entwickelt habe, als es ihm gelungen sei, die Mitglieder des mittelfränkischen Bezirksvereins zur Zeichnung eines Garantiefonds in einer Höhe zu veranlassen, daß nunmehr die übrigen Ausschüsse mit ihren Vorarbeiten sicher darauf fußen können.

In dem wissenschaftlichen Teil der Sitzung referierte Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen über das Thema:

„Was entsteht bei der Auflösung eines Neutralsalzes in der Lösung?"

Nachdem der Vortragende auseinandergesetzt hatte, welche Vorgänge entsprechend den Lehren der physikalischen Chemie beim Lösen von Stoffen in Wasser eintreten und den Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten bedingen, besprach er das Wesen der Hydrolyse. Diese tritt bekanntlich bei den wässerigen Lösungen aller Schwermetallsalze ein, wobei komplexe Säuren, wie bei Gold- und Platinchlorid nach Hittorf, oder Zersetzungsprodukte z. B. Hydroxyde oder basische Salze entstehen können. Man hat bisher nicht genauer untersucht, in welchem Zustande sich die Produkte der Hydrolyse befinden, vielmehr angenommen, sie seien „kolloidal" gelöst. C. Hensgen zeigte nun an Kupfersulfatlösungen, daß die Hydrolyse die Konzentration vermindert, indem basische Salze ausfallen und auch das Molekularverhältnis von Säure: Basis in der Lösung zuweilen sehr stark ändert. Diese Beobachtungen zwingen zur Revision zahlreicher früherer Messungen und verlangen viel genauere analytische Kontrolle aller Lösungen, an denen wissenschaftliche Untersuchungen vorgenommen werden sollen, als sie bisher üblich war. Die Grundlagen der Dissociationstheorie werden aber vorerst nicht getroffen, nur in Einzelheiten erweitert und modifiziert.

Nach diesen mit Beifall aufgenommenen Ausführungen erörterte Oberinspektor Schlegel, auf welche Weise sich ein aus Schwefelblei bestehender *schwarzer Niederschlag*, welcher sich auf dem Zifferblatt einer der in Nürnberg verwendeten *Wassermessersorten* bildet, entstehen könne. In der sich hieran anschließenden längeren Debatte verdichtete sich die Anschauung, daß die Bildung des Schwefelbleies auf den Bleigehalt des Zifferblattes, den Schwefelgehalt des zur Abdichtung verwendeten Kautschukringes, und auf einen schwachen elektrischen Strom, welcher durch Kontakt der Metallmasse des Wassermessers und des zur Festhaltung des Uhrwerkes verwendeten, vernickelten Eisendrahtes entsteht, zurückzuführen sei.

Schlegel.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 5.** **2. Februar 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

W. Massot: Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit 177.
R. Seldis: Der Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation 181.
C. Bender: Zur Verkokungsprobe 183.
L. Schucht: Analytisches aus der Superphosphatindustrie 183.
E. Wöhler: Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812 187.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 190; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 194; — Ätherische Öle und Riechstoffe 199; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide) 203; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 206.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Edelmetallproduktion der Welt 210; — Die Konsolidierung der kanadischen Chemikalien- und Drogenindustrie; — Gründungen in Mexiko 212; — Die Eisenerzlager in Togo; — Nordwest-Rhodesia; — Kristiania; — Wien 213; — Breslau: Zinkhütten in Oberschlesien; — Essen: Kohlenförderung; — Düsseldorf: Roheisenerzeugung 214; — Barmen; — Ludwigshafen; — Berlin; — Handelsnotizen 215; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Iron & Steel Institution: Carnegie-Stipendium; — Personalnotizen; — Neue Bücher 217; — Bücherbesprechungen 218; — Patentlisten 220.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen: Prof. Dr. Hempel: Die Gewinnung von einwandfreier Milch; — Prof. Dr. Foerster: Mitteilung über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers 223; — Märkischer Bezirksverein: Dr. v. Buchka: Über die Tätigkeit der Kommission zur Bearbeitung eines internationalen Nahrungsmittelbuches; — Dr. Plath: Eine neue, jetzt sehr in Aufnahme gekommene Dichtungsart für Steinzeugrohre: — Bezirksverein Mittelfranken 224.

Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit.

Von Dr. W. Massot.

(Eingeg. d. 9./12. 1905.)

Neben den umfangreichen maschinellen Vorrichtungen, deren sich die Appretur der Textilstoffe für ihre Zwecke bedient, benutzt sie bekanntlich als Hilfsmittel zum Hervorbringen bestimmter Effekte eine große Anzahl von Substanzen, welche als Verdickungsmittel, Klebstoffe, Füllmittel, als Zusätze zum Weich- und Geschmeidigmachen, zum Luftdicht-, Wasserdicht-, Feuerfestmachen, zur Verhinderung der Schimmelbildung auf fertigen Waren usw., den verschiedenartigsten Klassen chemischer Körper entnommen sind. Der Verwendungskreis solcher kurzweg als Appretur- oder Schlichtemittel bezeichneten Substanzen, gebunden an die in Frage kommenden Zwecke der Verwendung und des Gebrauches von Faserstoffen und Geweben, hat durch das Herantreten erweiterter und gesteigerter Ansprüche an die neuere Technik der Appretur, teils eine Verallgemeinerung, teils eine Vermehrung in bezug auf die Einführung bisher nicht oder nur wenig benutzter Körper erfahren. Nicht immer geschieht dies in einer für die Zwecke der Appretur wirklich nützlichen Weise, denn die Erzeugung solcher Produkte geht vielfach aus dem Bestreben hervor, lästige Abfallprodukte verschiedener Industrien nutzbar zu verwerten. Es ist überhaupt außerordentlich beachtenswert, wie groß die Anzahl von Substanzen und Erzeugnissen aller Art, flüssiger und fester Natur ist, welche auf den Markt geworfen und für Appreturzwecke empfohlen werden. Bei näherer Prüfung erweisen sich dieselben dann recht häufig als Körper einfachster und längst bekannter Art, welche in geschickter Weise in Aussehen und Verhalten beeinflußt, den Nichtchemiker oder den mit solchen Untersuchungen nicht genügend Vertrauten über ihre Zusammensetzung und wirklichen Wert im Unklaren lassen. Abgesehen jedoch von solchen landläufigen Appreturmassen hat die Zahl der verwendbaren Appreturmittel in mancher Beziehung eine beachtenswerte Bereicherung erfahren.

Das Hauptmittel in der Appretur war von jeher die Stärke, als Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reisstärke in verkleisterter, mit Natronlauge oder Ätzkalken aufgenommener und in neuerer Zeit auch in sogenannter löslicher Form. Unter den Stärkesorten wird der Sagostärke die Fähigkeit zur Erzielung des weißesten Apprets zugeschrieben, während die lösliche Stärke den Glanz der Stücke am besten erhalten soll. Das Aussehen der im Handel befindlichen löslichen Stärke ist rein weiß, der Griff ist fast derselbe wie bei Kartoffelstärke. Mikroskopisch läßt sich ein wirklich durchgreifender Unterschied von gewöhnlicher Stärke in

Digitized by Google

der Regel nicht erkennen. Beim Erhitzen mit Wasser platzen die Stärkekörnchen bei 64—67° wie bei der gewöhnlichen Kartoffelstärke auch. Während aber Kartoffelstärke unter diesen Umständen eine steife Gallerte bildet, verdickt die lösliche Stärke kaum die Lösung[1]). In der Kälte findet dagegen die Lösung dieser Stärke nur unvollständig oder sehr langsam statt. Analysenresultate ergaben Zahlen, welche von denjenigen einer gewöhnlichen Handelsstärke sich höchstens durch einen verhältnismäßig großen Wassergehaltes unterscheiden. Stocks und White fanden nämlich:

Wasser =	21,45%	18,30%
Stärke =	77,00%	81,36%
Asche =	1,55%	0,34%

Die Herstellung löslicher Stärke erfolgt nach verschiedenen Verfahren[2]). Das erste beachtenswerte Patent, welches sich auf den Gegenstand bezieht ist dasjenige von Kantorowicz vom Jahre 1895. Danach soll die Stärke in kaustischer Sodalauge gelöst, die Lösung neutralisiert und daraus durch Zusatz von Magnesiumsulfat wieder Stärke niedergeschlagen werden. Das Ausgeschiedene wird gewaschen und getrocknet. Nach Siemens u. Halske erhält man lösliche Stärke bei der Einwirkung von verdünnter, freies Chlor enthaltender Salpetersäure auf gewöhnliche Stärke. Nach mehrstündiger Einwirkung wird die Säure durch Zentrifugieren entfernt und dann das Präparat bei 75—80° getrocknet. Auch Salzsäure, Schwefelsäure lassen sich zu dem gleichen Zwecke verwenden. Nach einem weiteren Verfahren von Belma wird die Stärke 12—14 Stunden lang in einer 1—3%ige Lösung einer Mineralsäure bei 50—55° eingeweicht. Nach dem Auswaschen trocknet man vorsichtig.

Die Société Anonyme Trust chimique bedient sich des überschwefelsauren Ammoniums zu dem gleichen Zwecke. Man mischt 100 Pfund Stärke mit einer Lösung, welche 5 Pfund überschwefelsaures Ammonium in 65—70 l Wasser gelöst enthält. Nach 10stündiger Behandlung unter zeitweisem Umrühren wird die Stärke sorgfältig gewaschen und getrocknet. Nach einer Methode von Braeder & Co. dient unterchlorigsaures Natrium zur Gewinnung der Stärke mit löslichen Eigenschaften, während das Patent Blumer Ameisensäure, Cros und Traquairs Eisessig verwenden. Das D. R. P. 149 588 von H. Kindscher benutzt zur Herstellung einer in kochendem Wasser löslichen Stärke Chlorgas, welches mehrere Stunden auf die trockene Stärke einwirkt. Schließlich wird bei 100° im Ölbade erhitzt, bis eine Probe genügende Löslichkeit zeigt. Nach dem Amerik. Patent 769 061 werden stärkehaltige Stoffe aller Art mit Kaliumpermanganat behandelt, um ein lösliches Präparat zu erhalten.

Groß ist die Reihe der als Appreturmittel angepriesenen Körper, welche zum großen Teile wenigstens aus löslicher Stärke bestehen und je nach ihrer Herstellungsweise die Struktur der Stärke noch erkennen lassen oder auch nicht. In Wasser lösliche Stärkepräparate mit einem großen Überschusse an freiem Ätznatron sind gleichfalls im Handel anzutreffen.

Die verschiedenen Handelsdextrine enthalten, falls sie weiß sind, meist große, oft sehr beträchtliche Mengen von Stärke, meist von löslicher Stärke, während gelbe Dextrine meist davon frei sind. Weiße Dextrine erzeugen mit Jod in der Regel eine reine Stärkereaktion. Um das Dextrin neben Stärke festzustellen, genügt es, die wässerige Lösung mit der drei- bis vierfachen Menge starken Alkohols zu fällen und den Niederschlag, nach einigem Stehen in zugestopftem Gefäße, abzufiltrieren. In dem von Alkohol befreiten Filtrate wiederholt man mit Jod die Dextrinreaktion. Es ist charakteristisch, daß auch die Dextrine mikroskopisch in der Regel die Stärkekörner noch deutlich erkennen lassen. Als Vorschrift zur Herstellung von stärkefreiem Dextrin gaben White und Stocks die folgende an: Man löst die Stärke in mäßig konz. Schwefelsäure, neutralisiert möglichst schnell mit Natronlauge und fällt mit Alkohol. Folgende Analysenzahlen konnten von den Genannten in gelbem Handelsdextrin ermittelt werden:

Dextrin =	84,60%
Glykose =	4,30%
Wasser =	10,73%
Asche =	0,37%

Ein den löslichen Stärkepräparaten nahestehendes Produkt ist ein Klebstoff, welcher aus Stärke nach einer Vorschrift von Daniel Ekmann gewonnen wird.[3]) Das Präparat war ursprünglich dazu bestimmt, Gummi arabicum zu ersetzen und Dextrin zu verdrängen, und sollte sowohl als Appreturmittel wie als Verdickungsmittel im Zeugdruck Verwendung finden. Die Darstellung beruht auf einer Behandlung von Stärke mit etwa 80%iger Schwefelsäure bei niedriger Temperatur. Unter Vermeidung von Wärme verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit Kreide. Die vom Gips getrennte Lösung soll noch Jodstärkereaktion zeigen. Namentlich als Schutz- und Ätzpapp, auch für die Zwecke der Seiden- und Halbseidenappretur wird die Substanz empfohlen.

Im Gegensatz zu der eben hervorgehobenen Darstellungsmethode handelt es sich bei dem englischen Patente 5574 von H. Kantorovicz[4]) wieder um die Gewinnung von mehr oder weniger handelsüblicher löslicher Stärke. 100 T. Kartoffelstärke werden mit Alkohol zu einem dünnen Brei zerrieben, darauf wird kaustisches Natron von 30° Bé. (40 T.) zugesetzt. Nach einstündigem Stehenlassen wird mit Essigsäure neutralisiert. Den erhaltenen Niederschlag filtriert man ab, trocknet und mahlt ihn. An Stelle von Alkohol verwendet man auch Aceton. Das fertige Präparat dürfte jedenfalls wie viele ähnliche Produkte aus Stärke, Dextrin und Zucker zusammengestellt sein.

Zu den Klebe- und Verdickungsstoffen, welche man für die Zwecke der Appretur nutzbar zu machen suchte, gehört auch die Viskose. Die

[1]) Vgl. M. G. White, Lpz. Färberztg. **53**, 18, 25, 169, 389, 400, 417.

[2]) Vgl. Über lösliche Stärke und ihre patentierten Herstellungsverfahren von Meyer. Lpz. Färberztg. **52**, 389.

[3]) Z. f. d. ges. Textilind. **7**, 187.

[4]) Verbesserungen in der Herstellung von neuen Produkten aus Stärke, Dextrin und ähnlichen Stoffen.

Digitized by Google

Hindernisse, welche sich ihrer Verwendung entgegenstellen, dürften teilweise in der Leichtzersetzlichkeit des Produktes zu suchen sein, namentlich in solchen Fällen, wo es nicht angeht, die Herstellung an Ort und Stelle vorzunehmen. Als Schlichtemittel[5]) hat die Viskose demungeachtet wohl ganz vereinzelt bis jetzt, an Stelle von Stärke, Dextrin usw., Eingang gefunden. Im Gegensatz zu den genannten Körpern bietet sie den Vorteil der Wasserbeständigkeit. Die Viskose wird direkt auf die Baumwolle aufgetragen und überzieht dieselbe mit einer Haut, die nach Belieben durchsichtig oder undurchsichtig gemacht werden kann, die sich auch vollkommen widerstandsfähig gegen heißes Wasser erweist, und durch viele chemische Reagenzien nicht angegegriffen wird. Man kann diese Schlichte bleichen und färben, sie schützt sogar empfindliche Farbstoffe, auch soll sie den Glanz der Färbungen erhöhen; dabei wird die Widerstandsfähigkeit günstig beeinflußt. Das Schlichteverfahren besteht in einer Passage der Ware durch Wasser, Viskose, Ammoniaksalzlösung, 20%ige Kochsalzlösung und schließlich durch 3%ige Salzsäurelösung. Von diesem Prinzip geht wohl auch das französische Patent 333 598 der Société de la Viscose aus zur Gewinnung einer Appretur, gebildet aus einer Umhüllung von Viskose. Man umgibt die Baumwolle oder Leinenfäden mit einer Viskoseschicht, indem man sie eine wässerige Lösung der Viskose passieren läßt und sodann der Wirkung eines ammoniakalischen Bades aussetzt, welches die Viskose fällt.

Besondere Beachtung verdienen die Versuche, welche sich darauf richten, Viskose auf dem Stück zu erzeugen[6]).

Nach einem Verfahren von A y k r o y d und K r a i s werden die Stoffe in gespanntem Zustande in Ätzkali eingetaucht, worauf man die überschüssige Lauge entfernt und das Gewebe der Einwirkungen von Schwefelkohlenstoff aussetzt[7]). Die Zersetzung des auf der Faser gebildeten Viskosesalzes findet in der üblichen Weise statt.

Ähnlich ist das Verfahren von J. H. A s h w e l l[8]), welches sich auf Garn bezieht, das nach der Mercerisation mit Natronlauge unter Streckung mit Schwefelkohlenstoffdämpfen bei 32—49° behandelt wird. Nach dem Trocknen verwandelt man das auf der Faser gebildete Zellulosexanthogenat mit Hilfe von Kochsalz oder Glaubersalz in Zellulose zurück. Es folgt Waschen und Trocknen[9]).

Auf das mechanische Glänzendmachen der vorher mit Zellulosexanthogenat versehenen Textilstoffe bezieht sich ein Verfahren von S u b r e n a t[10]). Nachdem die Viskose in irgend einer Weise auf der Faser erzeugt worden ist, trocknet man bei gelinder Temperatur, um Zersetzung des Xanthogenats zu vermeiden, feuchtet etwas an, um die Viskose etwas aufzulockern, und macht durch energische Reibung glänzend. Dies kann durch Druck oder Stampfen, Gaufrieren, Scheuern oder Bürsten der Faseroberfläche geschehen. Schließlich wird das Xanthogenat zersetzt, wobei das erhaltene Zellulosehydrat seinen Glanz behalten soll. Vermutlich soll ein solches Garn als Konkurrenzware für das Eisengarn dienen.

Nach Veröffentlichungen der Zeitschrift für Farb- u. Textilindustrie[11]) wurden die folgenden Versuche von T a g l i a n i ausgeführt. Derselbe setzte Ware, welche oberflächlich mercerisiert war, direkt und in kontinuierlicher Weise den Schwefelkohlenstoffdämpfen aus und dämpfte nach erfolgter Bildung einer partiellen Viskoseschicht. Die Ware zeigte nach dieser Bedeutung einen äußerst steifen Griff und sehr mattes Aussehen, färbte sich jedoch an denjenigen Stellen, an welchen die Viskosebildung vor sich gegangen war, in ganz anderer Weise an, als an den übrigen Stellen. Durch nachträgliches Mercerisieren, Färben, Passieren des Seidenfinishkalanders erhielt die Ware ein gutes Aussehen und einen auch nach dem Waschen und Reiben bleibenden steifen Griff. Ferner versuchte T a g l i a n i verdickte Natronlauge mit und ohne Kaolinzusatz in Gestalt eines Musters auf ein Satingewebe aufzudrucken. Nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoffdämpfen und nach Zersetzung der Viskose waren Effekte sehr gut sichtbar, auch zeigte die Ware nach dem folgenden Mercerisieren, Färben usw. einen guten, harten Griff und eine bleibende effektvolle Appretur[12]).

Bemerkenswert ist ferner die Verwendung von Viskose an Stelle von Albumin oder Kasein beim Rauhen von Stoffen. Durch Aufdrücken der Viskose wird der Stoff härter, was stellenweise die Einwirkung der Karden abschwächt oder aufhebt, so daß ungerauhte oder wenig gerauhte Stellen neben stark gerauhten entstehen. Derartige Muster sind beispielsweise von der französischen Firma Lavoissière et Chamont (Deville) hergestellt.

Bei Verwendung von Viskose als Appreturmittel wird meistens im Gegensatz zu dem sonst gebräuchlichen Verfahren das Bleichen nach dem Drucken, beziehungsweise Appretieren vorgenommen, weil die Viskose Verunreinigungen enthält, welche durch den Bleichprozeß mit entfernt werden sollen. Gerade in der Tatsache, daß unter diesen Umständen eine Entfernung der fixierten Zellulose nicht eintritt, liegt der Beweis, daß die Befestigung auf der Faser eine dauernde ist.

Auch Abfallprodukte bei der fabrikmäßigen Herstellung der S u l f i t z e l l u l o s e sind als Klebe- und Verdickungsmittel, wenn auch vorläufig wohl nur versuchsweise, dem Markte zugeführt worden. Das D. R. P. 149 461 von A l e x a n d e r K a t z in Görlitz enthält ein Verfahren zur Herstellung von Klebe- und Verdickungsmitteln, nach welchem die Sulfitzelluloselösungen, nachdem sie in bekannter Weise von schwefliger Säure und deren Salzen befreit worden sind, mit einem Chlorat, event. unter Druck, so lange gekocht werden, bis die vorhandene Gerbsäure in Gallussäure und Zucker um-

[5]) Lpz. Färberztg. **54**, 402, nach dem D y e r.

[6]) Vgl. den ausführlichen Artikel von M a r g o s c h e s, Z. f. d. ges. Textilind. **8**, 617ff.

[7]) Chem.-Ztg. **24**, 849.

[8]) Brit. Pat. 19 912.

[9]) Vgl. auch das ältere D. R. P. 129 883 von T h o m a s und P r e v o s t in Krefeld zur Erzeugung eines haltbaren Apprets auf vegetabilischen Fasern.

[10]) Franz. Pat. 328 179.

[11]) In der Rubrik Korrespondenz **3**, 176.

[12]) Über weitere Versuche in dieser Richtung vergleiche die genannte Zeitschrift, loc. cit., sowie die oben zitierte Arbeit von M a r g o s c h e s.

Digitized by Google

gewandelt ist, und die färbenden und riechenden Stoffe entfernt oder zerstört worden sind. Die so verarbeiteten Laugen sollen sich mit Proteïnsubstanzen und gallertbildenden Stoffen (Haut- oder Knochenleim) in jedem Verhältnis mischen und konzentrieren lassen, ohne Ausscheidungen zu bewirken. Das fertige Präparat wird an Stelle von Dextrinlösungen empfohlen. Aber auch noch andere Produkte derselben Provenienz verdanken ihr Entstehen dem Bestreben, die Ablaugen der Sulfitzelluloseindustrie nutzbar zu verwerten. So wäre z. B. auf den nach einem Verfahren von Mitscherlich hergestellten Gerbleim hinzuweisen. Derselbe entsteht durch Erhitzen von Keratinsubstanz mit Wasser unter Druck und Fällung der erhaltenen Flüssigkeit unter Zusatz von Zellulosebrühen als stark klebende, geruchfreie Masse. Der in Alkalien gelöste Körper wird in Verbindung mit Tonerdesalzen zum Leimen des Papieres empfohlen[13]). Das sogenannte Dextron gewinnt man aus den Laugen der Sulfitzellulose indem man sie auf eine Konzentration von 34° Bé. eindampft und mit Magnesiumsulfat versetzt, wobei sich ein reiner Körper abscheidet, welcher zum Trocknen kommt. Croß und Bevan fällten aus der Mutterlauge mit animalischem Leim ein in Wasser, nicht aber in Alkalien lösliches Produkt, mit dem Namen Gelalignosin näher bezeichnet, das wohl mit dem oben erwähnten Gerbleim von Mitscherlich nahe verwandt sein dürfte. Wie dieser dient auch das Gelalignosin in Alkalien gelöst zum Leimen des Papieres.

Unter den Abkömmlingen der Zellulose ist neuerdings auch die Acetylzellulose[14]) als Verdickungsmittel an Stelle der sonst üblichen Mittel, Stärke, Gummi, Traganth usw., allerdings hauptsächlich mit Farbstoffen gemischt, für die Zwecke der Druckerei empfohlen worden. Die Vorteile bei der Verwendung erblickt man in der Haltbarkeit und der Unlöslichkeit des Körpers unter gewöhnlichen Umständen im Gegensatz zu den leicht sich verändernden und Zersetzungen ausgesetzten bisher üblichen Verdickungsstoffen.

Seit langer Zeit bedient man sich bekanntlich der sogenannten Pflanzenschleime zu Appretur, Verdickungs- und Klebezwecken. In neuerer Zeit hat man sich bemüht, solche Stoffe, welche sonst gewöhnlich in den Appreturanstalten selbst durch Ausziehen mit Wasser aus den Rohdrogen, wie Traganth, Carageen usw., hergestellt wurden, in fertiger, gebrauchsfähiger Form auf den Markt zu werfen. So werden z. B. in England aus Seetangen, ganz besonders aus Laminaria-Arten Präparate hergestellt, von welchen das Algin, die Natriumverbindung der die Schleimsubstanz bildenden Alginsäure u. a. für die Lederzurichterei ein wichtiger Körper geworden ist[15]). Das Produkt erscheint im Handel als Masse, welche 12% feste Stoffe und 88% Wasser enthält, und hat das Aussehen einer Gallerte von klarer, durchsichtiger, farbloser Beschaffenheit. Da es sich mit Farbstoffen gut mischen läßt, kann es als Verdickungsmittel zum Drucken dienen, mit Ausnahme von solchen Fällen, wo Alaun oder Kupfersalze mit Verwendung finden sollen, da diese das Algin unlöslich machen. In der Appretur wird das Algin für die Ausrüstung von Kattun und von bedruckten Baumwollstoffen überhaupt empfohlen und zwar entweder allein für sich zum Hervorbringen eines festen, vollen Griffes oder zusammen mit den meisten Appreturmaterialien, wie Stärke, Gummi, China Clay, Seife, Fett und dergl. In bezug auf seine klebenden Eigenschaften soll es Stärke und Gummi noch übertreffen. Das Algin ist auch für die Herstellung feuer- und wasserdichter Stoffe mit herangezogen worden und zwar in Verbindung mit Tonerdesalzen, wodurch, wie oben bereits hervorgehoben wurde, eine wasserlösliche Abscheidung auf dem Stoffe erzeugt wird. Es braucht kaum noch hinzugefügt zu werden, daß man das Algin auch in der Schlichterei versucht hat. Neuerdings soll es gelungen sein, auch aus dem Carrageenschleim, welcher keine Alginsäure, sondern eine dem Pararabin ähnlichen Körper enthält, einen gleichwertigen, aber billigeren Ersatz für das Algin zu gewinnen, was bei der nahen Verwandtschaft der beiden als Ausgangsmaterialien dienenden Drogen naheliegend erscheint.

In einem Vortrage von Axel Krefting in Christiania[16]) wurde ferner erwähnt, daß die in so gewaltigen Massen auftretenden Laminariaarten auch zur Gewinnung von noch anderen technisch brauchbaren Produkten dienen. Es sollen jährlich etwa 200 000 t frischen Meerestanges für Fabrikationszwecke Verwendung finden. Ein hierher gehöriger Körper ist das Neorgin, welches für Appreturzwerke und als Bindemittel für Malerfarben empfohlen wird und sich angeblich in kaltem und warmem Wasser lösen soll. Bei der Herstellung geht man von dem relativ leicht abzuscheidenden tangsauren Calcium aus, welches getrocknet und mit der äquivalenten Menge calcinierter Soda gemischt wird. Vor drei Jahren wurde die Darstellungsmethode von einem französischen Syndikate übernommen, welches jedoch das Fabrikationsrecht an die Société française la Norgine übertragen hat. Aus isländischem Moos hat man eine klare Lösung durch Behandlung mit schwachen Alkalien hergestellt. Das filtrierte Produkt erhielt den Namen Alginate. Durch Zusatz einer Säure entsteht die Alginsäure.

Auf diesem Gebiete liegen auch die Versuche aus pflanzenschleimartigen, erhärtenden Massen ein Gewebe zu erzeugen. Das D. R. P. 148 587 von J. Magnier in Lyon erstrebt in diesem Sinne die Herstellung eines tüllartigen Stoffes. Als Ausgangsmaterial dient ein Pflanzenschleim, mit dessen Gallerte man Glycerin, Borax und Gluten vereinigt, um die Geschmeidigkeit und Festigkeit der Spinnmasse zu erhöhen und die Bildung fester Fäden zu erleichtern. Die fertigen Gewebe werden mit kaltem Wasser behandelt, wobei man sie, um ein Zusammenfallen zu vermeiden, zwischen gefirnisten Leinwandlagen läßt. Die Zusätze Glycerin und Borax sollen durch kaltes Wasser soweit wie möglich entfernt werden, um hygroskopische Eigenschaften möglichst auszuschließen und die Widerstandsfähigkeit an der Luft zu erhöhen. Als Ausgangsmaterialien werden Auszüge aus Flechten, so das Li-

[13]) Z. f. d. ges. Textilind. **8**, 691.
[14]) Leipz. Färberztg. **54**, 81.
[15]) Leipz. Färberztg. **54**, 23, 233.
[16]) Leipz. Färberztg. **53**, 199.

Digitized by Google

chenin aus isländischem Moos, Auszüge aus Carrageen, Pektinstoffe, Ceratin, auch Gelose und Agar-Agar empfohlen. Eine Frage ist nur die, ob die nach der nicht ganz klaren Fabrikationsweise erhaltenen Gewebe irgend welchen Anspruch auf praktische Bedeutung haben.

Hier anzuschließen wäre ein für die Zwecke der Appretur, der Schlichterei, aber auch als Verdickkungsmittel für die Druckerei vielfach in neuerer Zeit genannter Körper, das Tragasolgummi, welches von der Gum Tragasol Suppley Co. Ltd. in Hooton, Chesire (England), in großem Maßstabe fabriziert und in den Handel gebracht wird. Als Ausgangsmaterial dienen die Fruchtkerne des Johannisbrotes, welche von Schale und Keim befreit, aus Gummi und Zellulose bestehen. Durch einen Kochprozeß wird der Gummi abgeschieden, worauf man den erhaltenen Schleim in hydraulische Filterpressen fließen läßt, um die Zelluloserückstände zu entfernen. Von da fließt die Gummimasse in dünnem Strome über rotierende Kupferzylinder nach großen Kühlgefäßen, welche mit kräftigen Rührwerken ausgestattet sind, und ist gebrauchsfertig. Das Tragasol wird als Mittel zum Schlichten von Kettgarnen, für die verschiedenartigsten Appreturzwecke, auch für die Papierfabrikation empfohlen. Dem Körper kommen in erheblichem Maße klebende und bindende Eigenschaften zu, die ihn befähigt erscheinen lassen, als Vehikel zur Aufnahme von mineralischen Füll- und Beschwerungsmitteln, für Stoffe wie China Clay, Gips und drgl. zu fungieren. Das Präparat erscheint im Handel in Form einer grauweiß aussehenden, durchscheinenden Gallerte von schwachem Geruch nach Karbol, welches der Haltbarkeit halber zugesetzt zu sein scheint. Im ganzen lassen sich die für die Erkennung von pflanzenschleimartigen Substanzen gültigen Reaktionen auch für das Tragasol verwenden.

Der Anwendung der sogenannten unlöslichen Gummiarten, welche nach einem Verfahren von Julius Meyer löslich gemacht werden können, stand bisher die Eigenschaft dieser Körper im Wege, sich beim Kochen mit Dampf stark zu bräunen, ganz abgesehen von den meist schon vorhandenen natürlichen Färbungen. Unter diesen Umständen war es infolge leicht eintretender Trübung fertiger empfindlicher Färbungen beim Appretieren mit solchen Mitteln nicht möglich, durch sie den teueren Traganth zu ersetzen. Dies scheint jedoch nun in den Bereich der Möglichkeit gerückt zu sein, seitdem es gelungen ist, ein Entfärbungsverfahren für diese Gummiarten ausfindig zu machen[17]). Die Auflösung der Körper geschieht mit Hilfe von Dampf, die Behandlung geschieht unter Zusatz von 1—2% Salzsäure auf das Gewicht des trocknen Gummis gerechnet, im Verlaufe von 4—5 Stunden. Nach einigen Tagen unterwirft man die Masse kalt und warm der Einwirkung von Chlor. Nach Entfernung eines Überschusses des letzteren und von Salzsäure stellt das Endprodukt eine hellgelbe, durchsichtige und geruchlose Lösung dar, die vermutlich in der Seiden- und Halbseidenappretur schätzenswerte Dienste leisten kann.

Eine beachtenswerte Neuerung in Gestalt eines dem Pflanzenreiche entnommenen Appreturmittels liegt in der Verwendung der sogenannten Amorphophyllusmasse zur Herstellung wasserfester und luftdichter Stoffe vor. Es handelt sich um ein D. R. P. 147 029 von E. Mertens in Charlottenburg und F. Dannert in Berlin. Das Verfahren gründet sich darauf, Verdickkungsmassen von Pflanzen der Familie der Amorphophalleen, insbesondere von der Gattung Conophallus praktisch zu verwerten. Von der Stärke oder stärkeartigen Körpern unterscheiden sich diese Verdickungsmassen dadurch, daß sie als Pulver schon in kaltem Wasser aufquellen, während dies bei der Stärke bekanntlich erst bei höheren Temperaturen möglich ist. Ein Vorteil soll ferner darin liegen, daß die Appreturmasse luftdichte Appreturüberzüge ermöglicht, welche nicht stäuben, die jedoch leider, was die Vorzüge abschwächt, hygroskopisch sind und daher zur Schimmelbildung neigen. Die Eigenschaften von Kautschuklack, der allein nicht luftdicht macht, werden nun im Verein mit der Amorphophyllusmasse zum Imprägnieren von Stoffen benutzt, um die Luftdichtigkeit zu erreichen. Gleichzeitig verhindert die Gegenwart des Kautschuklackes die Ansiedelung von Schimmelpilzen und damit die Zersetzung. Der Kautschuklack wird nach der Amorphophyllussubstanz aufgetragen.

(Schluß folgt.)

[17]) L. Stöcklin, Entfärbung der sogenannten unlöslichen Gummiarten. Z. Farb.- u. Textilind. 4, 539, nach Bull. de la Soc. ind. de Moulhouse 1905, 251.

Der Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation.

(Vorläufige Mitteilung)

Von Dr. phil. Rudolph Seldis-Berlin.

(Eingeg. d. 29./12. 1905.)

Bevor ich auf den eigentlichen Härteprozeß eingehe, möchte ich in kurzen Umrissen die gesamte Kalksandsteinfabrikation skizzieren.

Für die Herstellung von Kalksandsteinen kommen als Rohmaterialien in Frage: Kalk, Sand und Wasser. Der zur Verwendung gelangende gebrannte Kalk (Ätzkalk) muß einen Gehalt von mindestens 75% CaO aufweisen und frei sein von größeren Mengen Magnesiumverbindungen und Tonerde. Es ist darauf Gewicht zu legen, daß der Durchschnittsgehalt, aus einer größeren Menge bestimmt, nicht unter 85% CaO-Gehalt sinkt, da Untersuchungen ergeben haben, daß der Gehalt an CaO Schwankungen bis zu 25% ausgesetzt ist; dementsprechend wird auch die Güte des Fabrikates beeinflußt. Am besten eignet sich ein Ätzkalk, welcher 90% CaO enthält. Der Ätzkalk soll nur gemahlen zur Verwendung kommen, und das Mehl muß so fein sein, daß es ein Sieb, welches 40 Maschen auf den qcm hat, passiert, ohne größere Rückstände zu hinterlassen. Von den verschiedenen Sandsorten eignet sich Quarz-, Feldspat-, Glimmer-, Trieb- und Grubensand. Der Sand muß möglichst frei sein von erdigen Beimengungen (Lehm, Erde, Ton) und organischen Resten. Erstere vermindern meist die Bindekraft, können aber geringe hydrau-

Digitized by Google

lische Wirkungen hervorbringen, letztere befördern die Bildung von Mauerfraß. Der Sand darf nicht zu grob im Korn sein und soll durch ein Sieb mit ein- bis zwei mm weiten Maschen fallen. Größere Kiesel dürfen in ihm nicht enthalten sein, da das Fabrikat sonst einen hohen Gehalt an Bruch aufweist. Das für die Kalksandsteinfabrikation Verwendung findende Wasser soll nicht mehr als 5—6° deutscher Härte haben, da der Erhärtungsprozeß bei höherer Härte nur unvollkommen verläuft, und die Güte des Fabrikats darunter leidet.

Sind die Rohmaterialien in oben gekennzeichneter Güte vorhanden, so geht man an die Aufbereitung und Mischung des Mörtels. Man unterscheidet bei der Aufbereitung drei Arten der Fabrikation: Das Ätzkalkverfahren, das Kalkhydratverfahren und das Heißaufbereitungsverfahren.

Bei dem Ätzkalkverfahren wird der gemahlene Ätzkalk mit dem Sand gemischt. Die Feuchtigkeit des Sandes, erforderlichenfalls unter weiterem Zusatz von Wasser, bewirkt die Löschung des Kalkes. Das Gemenge wird zu diesem Zweck in Silos 2—24 Stunden lagern gelassen und dann der Presse zugeführt.

Beim Kalkhydratverfahren wird der Kalk vorher in einer Löschtrommel unter Zusatz von Wasser und unter Einwirkung des durch den Löschprozeß in dampfdicht geschlossener Trommel sich entwickelnden Dampfdruckes abgelöscht (Trommel-Löschmethode), oder der Löschprozeß vollzieht sich in sogenannten Löschkästen, die nach Verlöschung mit Wasser in den Härtekessel gebracht werden, um dort noch der Einwirkung hochgespannten Dampfes 8—10 Stunden lang ausgesetzt zu werden. (Kasten-Löschmethode.) Der nach der Trommel- oder Kasten-Löschmethode abgelöschte Kalk (trockenes Kalkhydrat) wird dann pulverisiert, das mehlfeine Kalkpulver dem Sande in richtigem Verhältnis zugesetzt, in den entsprechenden Apparaten gemischt und zu Steinen verpreßt.

Beim Heißaufbereitungsverfahren werden abgewogene Mengen gemahlenen Ätzkalkes und abgemessene Mengen trockenen Sandes in einen luftdicht verschließbaren, mit Mischflügeln versehenen Apparat gebracht. Unter Dampfzutritt und Wasserzugabe wird der Kalk gelöscht und gleichzeitig mit dem Sande innig vermischt. Die Herstellung eines solchen Preßgutes dauert ca. 22—25 Minuten pro Charge; es wird noch heiß sofort auf den Pressen verarbeitet.

Vom Augenblick der Aufgabe des Materials zur Presse ist der weitere Fabrikationsgang bei allen drei Verfahren der gleiche; die Formlinge werden von der Presse durch Arbeiter abgenommen, auf Plateauwagen gesetzt und diese Wagen in die sogenannten Erhärtungskessel geschoben. Bei den nach dem Heißaufbereitungsverfahren hergestellten Formlingen ist aber speziell darauf zu achten, daß die Formlinge sofort nach dem Pressen in den Härtekessel kommen, da, wenn sie an der Luft stehen bleiben und dadurch abkühlen, eine Unterbrechung des chemischen Bindeprozesses stattfindet, und die Steine an den beiden Schmalseiten eine $^1/_2$—1 mm starke gelbbraune Schicht erhalten, welche eine Verkieselung im Härtekessel nicht mehr zuläßt. Diese Schicht blättert nach dem Härten bei Berührung leicht ab und ergibt einen Stein mit bruchförmigen Stirnflächen. Bei der Herstellung des Preßgutes, ganz gleich nach welchem Verfahren, ist besonders darauf Gewicht zu legen, daß der Kalk abgewogen und der Sand abgemessen oder abgewogen wird und nicht, wie heute noch vielfach geschieht, die Mischung nach Gutdünken, z. B. aus einer Schaufel Kalk und 3 Schaufeln Sand, hergestellt wird, da so niemals ein gleichmäßiges Preßgut erzielt werden kann.

Über den Härteprozeß nun, welcher darin besteht, daß die Formlinge in einen dampfdicht verschließbaren Kessel von ca. 15—22 m Länge und 1,8—2 m Durchmesser während 8—10 Stunden einem Dampfdruck von 8 Atmosphären ausgesetzt werden, gibt es zwei Theorien. Die eine nimmt an, daß jedes Sandkorn bei Herstellung des Preßgutes mit einer dünnen Kalkhaut überzogen werden muß, und muß und im Härtekessel dann eine Verkittung stattfindet. Die zweite denkt sich die Hohlräume zwischen den einzelnen Sandkörnern mit Kalk ausgefüllt, welcher dann die Verkittung besorgt. Beide Theorien sind nur ganz vage Hypothesen ohne jegliche praktische Grundlage und ohne Erläuterung des chemischen Vorganges; dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß sie von Laien aufgestellt wurden. Der bei der Erhärtung sich abspielende chemische Vorgang läßt sich nun in einfacher und einwandfreier Weise auf Grund meiner mehrjährigen eingehenden Untersuchungen, welche ich nach Sichtung des umfangreichen Materials veröffentlichen werde, in großen Zügen, wie folgt, erklären:

„Durch den in dem Härtekessel herrschenden Druck bzw. die Temperatur wird ein Teil der Kieselsäure, und zwar derjenige, welcher sich von Natur aus leicht aufschließen läßt, in den gelatinösen bzw. kolloidalen Zustand übergeführt. Auf diese Kieselsäure wirkt nun unter gleichzeitiger Bindung von Wasser das im Formling vorhandene Kalkhydrat ein, und es entsteht ein Calciumhydrosilikat, $CaH_2SiO_4 + 2H_2O$, welches die Härte des Steines verursacht."

Auf Grund dieser Theorie ist es nun erklärlich, warum man weder mit ganz geringem Kalkzusatz, noch mit sehr hohem Kalkzusatz Steine machen kann. Es ergibt sich aus dem Gesagten ohne weiteres, daß der Kalkzusatz abhängig ist von der Menge der in dem Sande enthaltenen löslichen Kieselsäure und es ergibt sich ferner, wie durch Versuche bestätigt wurde, daß der beste Stein ein solcher ist, in dem die Mengen des Kalkhydrates und der aufschließbaren Kieselsäure in molekularem Verhältnis stehen. Daraus erklärt sich dann auch, warum man mit reinem Quarzsand und Kalk, wie die Erfahrung lehrt, keinen Stein herstellen kann, da die reine kristallisierte Kieselsäure nicht auf diesem Wege aufzuschließen ist, so daß eine chemische Verbindung zwischen Kalk und Kieselsäure nicht erfolgen kann. Der Sand, welcher am meisten zur Fabrikation von Kalksandsteinen Verwendung findet, ist Feldspatsand; er enthält im Durchschnitt 5—7% lösliche Kieselsäure, welcher ein Zusatz an Kalk bei einem Gehalt an CaO von durchschnittlich 85% von 4—5 Zentnern pro $2^1/_2$ cbm Sand entspricht, ein Verhältnis, das durch die Praxis vollkommen bestätigt wird. Durch meine Theorie wird auch das über das Wasser Gesagte verständlich; denn, wenn man ein Wasser, das hart ist,

Digitized by Google

also viel Kalk enthält, zur Fabrikation verwendet, so kann dieses infolge seines Kalkgehaltes beim Härteprozeß nicht mehr chemisch gebunden werden. Auch ergibt sich jetzt, warum die Formlinge beim Heißaufbereitungsverfahren sofort in den Härtekessel kommen müssen, denn bei der Heißaufbereitung wird die chemische Reaktion schon angebahnt und darf dann nicht mehr unterbrochen werden. Es ist vor allen Dingen darauf Gewicht zu legen, daß der Dampfdruck in dem Härtekessel keine Schwankungen erfährt, wie das heute noch vielfach bei den Fabriken der Fall ist, die des Nachts ihre Steine härten. Es empfiehlt sich daher, Registriermanometer für jeden Härtekessel anzubringen, um eine Kontrolle über den Heizer ausüben zu können, da ihm ja dann leicht nachzuweisen ist, ob der Druck gleichmäßig gewesen ist oder nicht.

Wenn auch die Mängel, die die Kalksandsteinfabrikation aufweist, heute noch groß sind, so ist doch zu hoffen, daß sie mit Hilfe der Chemie beseitigt werden. Die ganze Fabrikation, beruht wie aus meinen Ausführungen hervorgeht, auf rein chemischer Basis; wenn man das berücksichtigt, ist dem Kalksandstein sicher eine große Zukunft beschieden.

Zur Verkokungsprobe.

Von C. Bender-Wiesbaden.

(Eingeg. d. 14./12. 1905.)

In dieser Zeitschrift **17**, 737 (1904) befindet sich eine Verbesserung der Verkokungsprobe, die sogen. „Bochumer Methode" beschrieben, über welche ich mir einige Bemerkungen gestatte.

Die Verkokungsprobe verlangt, daß die betreffende Substanz bei Luftabschluß erhitzt wird. Muck hat schon aus diesem Grunde vermutlich angegeben, daß man zur Ausführung einen neuen Platintiegel nehmen solle, damit nach Entweichung der flüchtigen Bestandteile der Deckel durch glattes Aufliegen auf den Rand des Tiegels einen Zutritt von Luft verhindert. Es muß demnach eigentümlich berühren, wenn bei der Bochumer Methode ein durchbohrter Deckel verwendet wird, so daß also nach der Entweichung der flüchtigen Bestandteile die Luft in das Innere des Tiegels zu der noch glühenden Kohle gelangen kann, und so eine Verbrennung des Koksrückstandes möglich ist. Wenn nun auch vielleicht bei dem schwer verbrennlichen westfälischen Koks hierdurch kein bemerkenswerter Fehler entsteht, so wird doch bei anderen Brennstoffen, die einen mehr porösen Koks hinterlassen, ein Weiterbrennen des Rückstandes stattfinden, so daß dann niedrigere Koksausbeuten erhalten werden. Es ist daher die Bochumer Methode nur mit Vorsicht anzuwenden.

Zur Probenahme. Betreffs der Probenahme wird in einem andern Artikel davon gesprochen, die Probe von einem beladenen Wagen zu nehmen; diese Art der Probenahme ist als durchaus unzulässig zu bezeichnen. In einzelnen Fällen, wo das Probegut vollständig gleichförmig ist, mag man es vielleicht hingeben lassen, allein dann kann man schließlich eine beliebige Menge vom Ganzen als Probe gelten lassen. Bei allen Stoffen aber, die nur einigermaßen ungleichförmig sind, ist ein solches Verfahren ganz unzulässig, und gerade bei diesen kommt das Probenehmen in Betracht. Bei vielen Kohlenwagen kann man schon sehen, hauptsächlich bei gemischten Kohlen, daß die Kleinkohlen zuerst in den Wagen gestürzt und die Stückkohlen dann schön oben auf gelegt werden, so daß es aussieht, als ob der ganze Wagen aus lauter Stückkohlen bestände, nun möchte ich wissen, wie man auch nur annähernd von einem solchen beladenen Wagen eine Probe nehmen kann. Eine Probe, die aber nicht dem Ganzen entspricht, hat doch absolut gar keinen Wert. Eine richtige Probe kann nur beim Abladen oder Aufladen eines Wagens genommen werden, aber kaum vom beladenen Wagen selbst, außer im oben angegebenen Fall. Es muß immer die so und so vielste Schaufel beim Ab- oder Aufladen auf die Seite geworfen werden, und zwar darf hierbei keine Auswahl stattfinden, auch ist es zu vermeiden, daß die abgeworfenen Schaufeln von denselben Stellen des Wagens genommen werden, sondern sie müssen in gewisser systematischer Reihenfolge entnommen werden. Ich glaube zwar, daß es Probenehmer gibt, die auf den beladenen Wagen klettern und an einigen Stellen Stückchen abklopfen, das gibt aber keine Durchschnittsprobe, sondern ist rein gar nichts und erinnert an Chemiker, die nie aus dem Laboratorium gekommen sind. Es ist überhaupt merkwürdig, daß eine genaue und ausführliche Beschreibung des Probenehmens in fast allen Lehrbüchern fehlt, und das ist doch der erste Schritt einer brauchbaren Analyse[1]).

Analytisches aus der Superphosphatindustrie.

Von Ludwig Schucht-Vienenburg.

(Eingeg. d. 22./12. 1905.)

Im Anfange der 60er Jahre, in der Entwicklung der Superphosphatfabrikation, hatte man noch einen unklaren Begriff vom Superphosphat und dokumentierte dies auch durch den Ausdruck „sogenanntes Superphosphat", das man für ein Gemisch von schwefelsaurem Kalk und Phosphorsäurehydrat hielt. (S. R. Weber, Pogg. Ann. **109**, 505.)

Eine Analyse eines Superphosphats von damals lautete:

29,15%	HO,
16,15%	wasserlösl. 3HO, PO_5,
0,50%	CaO, MgO, Fe_2O_3, KO als wasserlösl. phosphorsaure Salze,
2,19%	unlösliche 3HO, PO_5,
1,01%	CaO, MgO, Fe_2O_3 als unlösliche phosphorsaure Salze,
42,00%	CaO, SO_3,
2,49%	Ton und Sand,
6,51%	Organische Bestandteile und Kohle
100,00.	

Wir wollen aus dieser Analyse die Wasserbestimmung näher besprechen. Man trocknete damals etwa 3 g der Probe bei 160—180°; der

[1]) Über das Probenehmen in metallurgischen Betrieben vgl. Juon, diese Z. **17**, 1544. *R.*

Digitized by Google

Gewichtsverlust drückte die Feuchtigkeit des Superphosphats und den Kristallwassergehalt des Gipses aus.

Ein Dezennium später trocknete man die gleiche Menge der Probe bei 100° bis zum konstanten Gewicht, weil man erkannt hatte, daß das Kristallwasser des Gipses nicht so sehr interessiert als die Feuchtigkeit des Superphosphats als solche. Die Vorschrift lautete dann weiter: Durch Erhitzen der Probe auf 180°, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, erfährt man das chemisch gebundene Wasser, womit man den Wassergehalt des Gipses meinte.

Es zeigte sich bald, daß es mit der Erzielung eines konstanten Gewichts bei 100° seine Schwierigkeit hatte; man trocknete deshalb nach getroffener Vereinbarung 10 g der Probe 3 Stunden lang bei 100°, und der Gewichtsverlust galt als „Feuchtigkeit“.

Diese konventionelle Methode hatte bisher Gültigkeit, und es wurde zugestanden, daß es kein genaues Verfahren gibt, um das hygroskopische Wasser von dem Kristallwasser des Gipses zu trennen. Diese Methode, oder, richtiger gesagt, diese Usance, ist auch in die „internationalen Untersuchungsmethoden“ übergegangen.

Wir wissen nun, daß erstens 3 Stunden Trockenzeit bei 100° nicht genügen, und zweitens, daß neben dem hygroskopischen Wasser auch ein Teil des Gips-Kristallwassers weggeht. Dieser Teil ist nicht immer derselbe, da es, wie gesagt, einmal schwer hält, die Probe gleichmäßig mit 100° zu durchwärmen, und weil wir es ferner mit mehreren Phasen des schwefelsauren Kalks zu tun haben, mit $CaSO_4$; $CaSO_4.{}^1/_2H_2O$; $CaSO_4.1H_2O$; $CaSO_4.1{}^1/_2H_2O$ und $CaSO_4.2H_2O$.

Im Jahre 1904 hatte ich als Mitglied der Analyt.-Technischen Kommission dem „Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten“ eine neue wissenschaftlich genaue Methode an Stelle der alten grundsätzlich falschen Trocknungs-Usance vorgeschlagen, die im Dezember 1905 in der Düngerchemiker-Versammlung in Hamburg auch akzeptiert wurde. Sie ergab naturgemäß niedrigere Zahlen, z. B. 11% H_2O anstatt 14% nach der alten Usance.

Die neue „Alkoholmethode“ heißt:

Man zerreibt 2 g Superphosphat in einer Glasschale mit Ausguß (⌀ = 6 cm) mit 20 ccm absolutem Alkohol. Als Rührer benutzt man ein kleines Pistill aus Glas oder Achat, mit dem man zugleich die Substanz zerreiben kann. Man rührt während einer Stunde öfter um, dekantiert dann auf ein mit absolutem Alkohol entwässertes und gewogenes Filter unter Benutzung der Saugpumpe, bringt den Schaleninhalt aufs Filter, spült mit Alkohol aus und wäscht mit Äther nach, bis dem Filter aller Alkohol entzogen ist.

Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschranke bei 120° getrocknet, bis konstantes Gewicht erzielt wird (a), etwa 3 Stunden. Um dies zu erreichen, ist erforderlich, daß man das Gefäß mit dem Rückstande möglichst schnell aus dem Trockenschranke in den Exsikkator bringt, dort erkalten läßt und hiernach zuerst annähernd das Gewicht bestimmt, nochmals trocknet und dann wieder wägt.

Filter mit Inhalt wird in einem Wägegläschen im Trockenschranke bei etwa 40° vom Äther befreit; man erkennt schon am Hellerwerden, wenn dieser Punkt eingetreten ist. Ist der Äthergeruch verschwunden, so muß gewogen werden (b).

Es ergibt sich dann:

$$\% \ H_2O = 50\ [2-(a+b)].$$

Von Fe- und Al-Salzen, sowie von organischer Substanz herrührende Trübungen im Filter stören nicht.

II.

Bestimmung der freien Säure im Superphosphat.

Im Heft 26 des XVIII. Jahrgangs dieser Z. habe ich dargelegt, daß die direkte Titrationsmethode bei Gegenwart von sauren phosphorsauren Sesquioxyden falsche Resultate gibt, und ich habe bei dieser Gelegenheit eine neue Methode: „Die Oxalatmethode“, empfohlen.

Diese Methode wurde angefochten und zwar unter Hinweis darauf, daß die direkte Titrationsweise richtige Zahlen geben könne.

Folgende von Herrn Dr. W. Möller ausgeführte Versuche sollen zur Widerlegung der Behauptung dienen, daß nach der Oxalatmethode zu wenig freie Säure gefunden werde.

Die nach der direkten Methode „zuviel gefundene freie Säure“ und zwar durch Ausfallen von $FePO_4$ und $AlPO_4$ und damit verbundenes Freiwerden von H_3PO_4 nach $FeH_6(PO_4)_3 + 2NaOH = FePO_4 + 2NaH_2PO_4 + 2H_2O$ müßte, so wurde ausgeführt, durch Bestimmen des ausgefallenen Niederschlages und der daraus berechneten freien Säure bestimmt und von dem durch direkte Titration gefundenen Werte abgezogen werden.

Von vornherein ist hier der Fehler zu berücksichtigen, der dadurch entsteht, daß der ausfallende $FeAl(PO_4)_2$-Niederschlag NaOH einschließt, sobald man davon einen Überschuß gibt, den man mit Säure zurücktitriert; dadurch wird ein zu hoher Gehalt an freier Säure gefunden.

Da in den Phosphaten einmal Fe und zum andern Al überwiegt, werden sich aus den gewogenen Niederschlägen nie genaue Werte für die freigewordene P_2O_5 berechnen lassen. Nach obiger Formel kommen auf 1 Mol. im Niederschlage enthaltener P_2O_5 2 Mol. freigewordene P_2O_5; man müßte also, um zu genauen Resultaten zu gelangen, die P_2O_5 des Niederschlages bestimmen. Die doppelte Menge entspräche dann der freigewordenen und wäre von dem durch direkte Titration gefundenen Werte abzuziehen. Vorausgesetzt, daß diese Art der Bestimmung richtig wäre, ist sie doch so umständlich und zeitraubend, daß sie in einem großen Betriebe, wo tägliche Massenanalysen ein schnelles Arbeiten erfordern, kaum ausführbar ist.

Um zu prüfen, ob ein Bestimmen des gefällten Niederschlages richtige Resultate gibt, wurde in einer Anzahl Superphosphatlösungen die freie Säure zunächst nach der direkten Methode und dann nach der Oxalatmethode bestimmt.

Dann wurde der beim direkten Titrieren gefällte Niederschlag bestimmt und, wie früher bei der Urantitration üblich, zur Hälfte als P_2O_5 angenommen und die nach obiger Formel „zuviel gefundene P_2O_5“ daraus berechnet. Es wurden

Digitized by Google

200 ccm Superphosphatlösung = 4 g Substanz titriert.

Tabelle I.

Nr.	Direkte Methode	Oxalat-Methode	Gefällter Niederschlag	Aus Niederschlag berechnete freigewordene P_2O_5	Direkte Bestimmung minus „zuviel gefundener P_2O_5"
1	7,8%	6,9%	0,0600 g	1,50%	6,30%
2	7,5 „	6,5 „	0,0634 „	1,59 „	5,91 „
3	6,6 „	5,8 „	0,0404 „	1,01 „	5,59 „
4	6,8 „	6,0 „	0,0418 „	1,05 „	5,75 „
5	6,2 „	5,3 „	0,0358 „	0,90 „	5,30 „

Hierauf wurde in zwei neuen Proben außer der Bestimmung der freien Säure nach der direkten und der Oxalatmethode einmal der gefällte Niederschlag bestimmt und zum andern Male die im Niederschlage vorhandene P_2O_5 und hieraus die „zuviel gefundene freie Säure" berechnet.

Tabelle II.

Nr.	Direkte Methode	Oxalat-Methode	Gefällter Niederschlag	Aus Niederschlag berechnete, zuviel gefundene P_2O_5	Im Niederschlag gefundene P_2O_5 und daraus zuviel gefundene P_2O_5 berechnet
6	7,9%	7,0%	0,0537 g	1,34%	1,16%
7	6,8 „	5,8 „	0,0231 „	0,58 „	0,40 „

Aus Tabelle I geht hervor, daß der Vorwurf, nach der Oxalatmethode würde zu wenig gefunden, nicht gerechtfertigt ist. Abgesehen hiervon sind es noch technische Gründe, die gegen die direkte Titration sprechen, denn diese hohen Befunde an freier Säure stimmen nicht mit den aus den Aufschlußkalkulationen abgeleiteten Zahlen überein.

Bei allen fünf Versuchen, bis auf Nr. 5, bei dem genau soviel gefunden wurde wie nach der Oxalatmethode, würde noch zuviel freie Säure gefunden sein, denn die vorgeschlagene Methode, aus dem gefällten Niederschlage die „zuviel gefundene freie Säure" zu berechnen, gibt noch niedrigere Resultate wie die Oxalatmethode. Nimmt man Floridasuperphosphat, wie es bei obigen Versuchen auch teilweise der Fall war, so wird sich ein noch größerer Prozentsatz „zuviel gefundener freier Säure" berechnen, da hier der Niederschlag zu etwa $^2/_3$ aus $AlPO_4$ besteht.

Zum andern zeigt Tabelle I auch, daß sich die Menge des ausgefallenen Niederschlages ganz nach der Menge der vorhandenen freien Säure zu richten scheint. Je mehr freie Säure vorhanden, desto mehr und desto eher beginnt der Niederschlag auszufallen.

Als drittes kommt hinzu, daß der ausfallende Niederschlag ein genaues Erkennen des Endpunktes der Titration erschwert.

Aus Tabelle II geht vor allen Dingen hervor, daß die aus dem Niederschlage berechnete Menge und die in demselben gefundene Menge P_2O_5, wie auch vorauszusehen war, nicht übereinstimmen. Bei Nr. 7 wird zufällig weniger „zuviel gefundene freie Säure" gefunden als nach der Oxalatmethode, und spricht dies wohl auch dafür, daß die Menge des ausgefallenen Niederschlages ganz verschieden und von kleinen Nebenumständen abhängig sein kann, wie z. B. von der Dauer des Titrierens.

Um zu sehen, ob tatsächlich bei einer größeren Menge freier Säure größere Niederschläge fallen, wurden zu einer Superphosphatlösung (es wurde dasselbe Superphosphat wie in Tabelle II Nr. 6 benutzt), in vier verschiedenen Versuchen 10, 20, 30 und 40 ccm einer verdünnten H_3PO_4-Lösung von bekanntem Gehalt gegeben und titriert. Jede Bestimmung wurde zweimal gemacht und in Versuch a der gefällte Niederschlag, sowie in Versuch b die im Niederschlage vorhandene P_2O_5 bestimmt.

Nach Abzug der für die zugesetzte Säuremenge nötigen Lauge wurde genau soviel titriert wie früher ohne Säurezusatz; die Differenzen betragen höchstens 0,1 ccm.

Tabelle III.

Substanz	Gefällter Niederschlag	Aus Niederschlag gefällte $Mg_2P_2O_7$	Aus Nieder. berechnete zuviel gefundene P_2O_5	Aus gefällter $Mg_2P_2O_7$ berechn. zuvielgefundene P_2O_5
Superph.-Lösg. allein	0,0537 g	0,0360 g	1,34%	1,16%
„ 10 ccm H_3PO_4	0,0616 „	0,0390 „	1,54 „	1,26 „
„ 20 „ „	0,0466 „	0,0358 „	1,17 „	1,16 „
„ 30 „ „	0,0600 „	0,0394 „	1,50 „	1,26 „
„ 40 „ „	0,0592 „	0,0428 „	1,48 „	1,36 „

Aus Tabelle III ersieht man, daß bei Zusatz von H_3PO_4 der ausfallende Niederschlag größer wird bis auf den zweiten Fall, wo bei Zusatz von 20 ccm H_3PO_4 der Niederschlag noch geringer ist wie beim direkten Titrieren ohne Säurezusatz, dagegen ist die in einem Parallelversuche bestimmte freie Säure genau so groß. Bei Zusatz von 40 ccm H_3PO_4 ist z. B. der Niederschlag geringer wie beim Zusatz von 10 ccm H_3PO_4, dagegen die im Parallelversuche bestimmte P_2O_5 größer.

Aus diesen Versuchen geht wohl zur Genüge hervor, daß die Bestimmung der „zuviel gefundenen freien Säure" auf diese Weise nicht möglich ist, da die ausfallenden Niederschlagsmengen nie gleich bleiben. Außerdem wurde nach dieser Methode bis auf einen Fall, wie schon gesagt, hier immer mehr „zuviel gefundene freie Säure" erhalten, wie bei der Oxalatmethode, und es ist der Vorwurf, daß man nach ihr zuwenig fände, somit ungerechtfertigt.

Bei der Oxalatmethode fallen dagegen die beim Titrieren lästigen Nebenumstände weg. Man findet immer genau übereinstimmende Zahlen; da kein Niederschlag ausfällt, ist der Umschlag in der klar bleibenden Flüssigkeit scharf erkennbar.

Ferner sei noch bemerkt, daß bei der direkten Titrationsmethode ohne Zusatz von NaCl ein Fehler bestehen bleibt, indem der Rest der H_3PO_4 nicht voll austitriert wird, wenn auch vorhandener $CaSO_4$ im gewissen Grade wie NaCl wirkt. Schon bei Gegenwart von Fe- und Al-Salzen erfolgt ein geringer Rückschlag zur sauren Reaktion, und E m m e r l i n g bediente sich des neutralen $CaCl_2$ wahrscheinlich auch mit aus obigem Grunde. (S. Landw. Versuchsstationen 1886, 429).

Es wurde nämlich folgendes behauptet: Setzt man Kochsalzlösung zu einer verdünnten Phosphorsäure, so wird zunächst nach dem Massengesetz eine

Digitized by Google

gewisse Menge freier HCl gebildet und damit eine reichlichere Abspaltung von H-Ionen eintreten. In dem Maße aber, in dem die H-Ionen durch die OH-Ionen der Natronlauge gebunden werden, d. h., wie man sich dem Neutralisationspunkte nähert, verschwindet der Einfluß des NaCl. Mit anderen Worten: Die Natronlauge verbindet sich zunächst mit der stärkeren Säure und beim Nullpunkt, wo die HCl gebunden ist, wirkt nur die H_3PO_4, wenn nicht ein großer Überschuß von NaCl zugegen ist.

Dem habe ich folgendes zu entgegnen:

Der verlangte große Überschuß an NaCl im Verhältnis zur freien Säure ist immer vorhanden und wird beim Titrieren verhältnismäßig immer größer. Haben wir in einem Superphosphat 11,0% H_3PO_4 (= 8% P_2O_5), so sind in den zur Titration angewandten ca. 4 g nur 0,44 g H_3PO_4 (= 0,32 g P_2O_5) vorhanden. Der zu titrierenden Lösung werden 40 ccm einer 4n-NaCl-Lösung zugesetzt entsprechend 9,36 g NaCl, es ist also in der zu titrierenden Lösung über 21mal soviel NaCl vorhanden wie freie H_3PO_4. — Die Umsetzung zwischen NaCl und H_3PO_4 findet statt nach: $H_3PO_4 + NaCl = NaH_2PO_4 + HCl$. Angenommen, es würde zu Anfang die Hälfte der freien Säure, also 0,22 g mit NaCl umgesetzt, so würden 0,13 g NaCl verbraucht; es bleiben also noch für 0,22 g frei H_3PO_4 9,22 g NaCl oder in der Lösung sind dann vorhanden rund 42mal soviel NaCl wie freie H_3PO_4.

HCl ist als stärkere Säure natürlich weit mehr in ihre Ionen gespalten wie die schwächere H_3PO_4 und wird auch beim Titrieren infolgedessen zuerst gebunden. Aber, und das ist die Hauptsache, es wird kein Punkt eintreten, wo zum Schluß nur H_3PO_4 titriert würde, wobei der Endpunkt der Reaktion schwerer zu sehen wäre, denn bei dem großen Überschusse von NaCl wird nach dem Massengesetz in dem Maße, wie die gebildete HCl beim Titrieren gebunden wird, die Einwirkung des NaCl auf die H_3PO_4 immerfort stattfinden, und werden bis zum Schlusse der Reaktion immer neue Mengen HCl gebildet, d. h. bis alle freie H_3PO_4 gebunden ist.

Was die Acetonmethode anbetrifft, so soll Aceton Reaktionen verdecken. Bei richtiger Arbeit ist dem jedoch nicht so; Aceton tritt, wie ich schon früher a. a. O. ausführte, mit der freien H_3PO_4 zu einem Kondensationsprodukt zusammen. Diese leicht lösliche Verbindung geht mit dem Aceton in das Filtrat und wird nachher durch Wasser wieder gespalten. Ebenso kann Aceton auf dem Filter mit dem sauren phosphorsauren Kalk eine ähnliche Verbindung bilden:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>CaH_2(PO_4)_2 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C{-}CaH_2(PO_4)_2 + H_2O,$$

oder

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + \begin{matrix}HCaH_2(PO_4)_2\\HCaH_2(PO_4)_2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C\!<\!\begin{matrix}CaH_2(PO_4)_2\\CaH_2(PO_4)_2\end{matrix} + H_2O,$$

wodurch auch hier die saure Reaktion anscheinend verdeckt wird, aber durch Wasser tritt Spaltung ein.

Eine sehr wichtige Eigenschaft des Acetons, worauf eine Methode zur Reinigung desselben begründet ist, besteht darin, daß es mit $NaHSO_3$ ganz nach demselben Schema eine Vereinigung zu acetonschwefligsaurem Natrium:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C\!<\!\begin{matrix}OH\\NaSO_3\end{matrix}$$

eingeht.

Schließlich wollen wir noch sehen, ob es möglich ist, wie kürzlich von dem Agrikulturchemischen Laboratorium in Pisa vorgeschlagen wurde, die freie Säure dadurch zu bestimmen, daß man eine Superphosphatlösung auf Zucker einwirken läßt und dann die Menge des invertierten Zuckers bestimmt. Phosphorsäure ist ein energisches Invertierungsmittel, man könnte mit ihr schon bei 30° arbeiten, bei welcher Temperatur die Superphosphatlösung sich nicht verändert. Bei näherem Eingehen auf diese Frage erkennt man jedoch bald, daß eine kleine Menge Säure große Mengen Saccharose invertiert, daß also der gefundene Cu-Gehalt (Fällung mittels Fehlingscher Lösung aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit als Cu_2O) nicht einem bestimmten H_3PO_4-Gehalte entspricht. Eine Bestimmung auf dem angestrebten Wege ist also nicht möglich, weil die vorausgesetzte Proportionalität nicht besteht. Die H_3PO_4 erleidet keine Veränderung, ihre Wirkung ist eine katalytische, ähnlich der Verwandlung von Pyro- bzw. Metaphosphorsäure in die Orthoform durch HNO_3 oder HCl.

III.

Analyse der technischen Kieselflußsäure.

Für die Bestimmung der reinen Säure mittels Aräometer hat Stolba eine Gehaltstabelle ausgerechnet. Da aber die beim Phosphataufschluß fallende Säure SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3, auch wohl HFl enthält, welche das spezifische Gewicht beeinflussen, so genügt diese Ermittlungsweise nicht.

Man wäge 50 ccm Säure ab und spüle sie mit Wasser in einen Literkolben. Nach erfolgtem Auffüllen mit Wasser und Mischen titriere man 50 ccm = 2,5 ccm Säure = x Gramm mit $^1/_2$-n. Lauge heiß unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung[1]); 1 ccm $^1/_2$-n. Lauge = 0,0095 g Fl = 0,012 g H_2SiFl_6 nach $H_2SiFl_6 + 6NaOH = 6NaFl + SiO_2 + 4H_2O$. — Bei Methylorange ($H_2SiFl_6 + 2NaOH = Na_2SiFl_6 + 2H_2O$) muß die Wassermenge so bemessen sein, daß man dasselbe Resultat erhält wie beim Phenolphtaleïn, und hierzu ist ein Vorversuch nötig, wodurch diese Titrationsweise unbequem und auch unnötig wird. 1 ccm $^1/_2$-n. Lauge = 0,0285 g Fl = 0,0361 g H_2SiFl_6. S. u.

Bei Gegenwart von HF in der Kieselflußsäure titriere man die Säure in einer Platinschale mit $^1/_2$-n. Lauge einerseits und wäge den nach Stolba durch KCl und C_2H_5OH gefällten K_2SiFl_6-Niederschlag anderseits. Wenn keine freie HFl vorhanden ist, so muß man bei der Titration des K_2SiFl_6 $^2/_3$mal soviel Natronlauge gebrauchen als bei der unmittelbaren Titration der Säure. (Siehe auch Chem.-Ztg. 1904, 356 u. 387.)

---

[1]) In der Hitze treten auch gegen Ende der Reaktion Rotfärbungen auf, aber sie verschwinden bis zum Endpunkte so schnell, daß man keine Übergangsstadien sieht wie bei kalter Titration mit Methylorange.

Digitized by Google

IV.
Analyse des technischen Kieselfluornatriums.

Bestimmung der Feuchtigkeit.

Sie wird nur in Differenzfällen ausgeführt.

Man trockne 2 g Substanz, die man in einem Platinschiffchen in eine Röhre geschoben hat, 3 Stunden lang bei 100° in einem Luftstrome und leite die Luft, nachdem sie über die Substanz gegangen ist, durch $^1/_2$-n. Lauge, wo die Substanz die ev. verdampfte Säure vollständig abgibt.

Zu dem Gewichte der trockenen Substanz wird dann die durch Zurücktitrieren der Lauge gefundene Menge Säure (HCl, wenn NaCl Fällungsmittel gewesen ist) hinzu addiert.

Trocknen der Substanz mit PbO nach Rose oder mit MgO nach Stolba ist nicht zu empfehlen, weil beide Basen CO_2 aufnehmen, und man müßte daher in CO_2-freier Luft trocknen. Glühen ginge deswegen schon eher an ($Na_2SiFl_6 + 2MgO = 2NaFl + 2MgFl_2 + SiO_2$), aber durch vorhandene freie Säure würde bei der immer vorhandenen überschüssigen Base neugebildetes Wasser entweichen. ($MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$.)

Bestimmung der freien Säure.

Man befeuchte in einer Porzellanschale 3 g Substanz mit Methylorange und titriere direkt mit $^1/_2$-n. Lauge bis zum Farbenumschlage unter Umrühren mit einem Glasstabe; 1 ccm $^1/_2$-n. Lauge = 0,018 225 g HCl. S. u.

Bestimmung des Na_2SiFl_6.

Die genaueste Bestimmungsweise ist die des Fl nach Hauffe (S. Methoden z. Unters. d. Kunstdüngemittel, herausgegeben vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, 2. Aufl. 1898, 35).

Gewichtsanalytisch verfuhr man bisher so, daß man die klare wässerige Lösung von 0,25 g Substanz mit einer konz. KCl-Lösung ausfällte und so viel absoluten C_2H_5OH hinzusetzte, als Flüssigkeit vorhanden war. Man rührte den Niederschlag aus, filtrierte durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wusch mit einer Mischung von gleichen Teilen C_2H_5OH und H_2O aus, trocknete bei 100° und wog als K_2SiFl_6; $0,8541 \times K_2SiFl_6 = Na_2SiFl_6$.

Das Filtrieren und Auswaschen des voluminösen Niederschlages ist schwierig und zeitraubend; besser schon ist die Fällung mit $BaCl_2$. Durch Glühen erhält man $BaFl_2$; $1,0747 \times BaFl_2 = Na_2SiFl_6$.

Die maßanalytische Methode dürfte jedoch in jeder Beziehung den Vorzug vor den genannten Methoden haben, wenn man richtig arbeitet.

Man versetze die Lösung von 3 g Substanz in 450 ccm Wasser bezw. von 1 g Substanz in 150 ccm Wasser mit Phenolphtalein und titriere heiß bis zur bleibenden Rotfärbung; 1 ccm $^1/_2$-n. Lauge = 0,0235 g Na_2SiFl_6.

Die vorhandene Menge freier Säure ist in ccm $^1/_2$-n. Lauge in Abzug zu bringen.

Obiges Lösungsverhältnis ist innezuhalten, andernfalls decken sich die Resultate nicht mit der Fluorbestimmung. Nach ihr wurden gefunden: 97,85% Na_2SiFl_6, nach der Titrationsmethode 97,80%.

Ändert man die Wassermenge, so treten beim Titrieren mit Phenolphtalein Differenzen ein. Die hier gefundenen höheren Werte werden nur durch das Wasser bedingt, das in größerer Menge, hervorgerufen durch Dissoziation, gleichsam wie eine Säure wirkt.

Bei 1 g Substanz:

Verbrauch an $^1/_2$-n. Lauge.

150	ccm	Wasser	41,6	ccm	=	97,76%	Na_2SiFl_6,
200	„	„	41,75	„	„	98,11 „	„
250	„	„	41,8	„	„	98,23 „	„
300	„	„	42,0	„	„	98,70 „	„
400	„	„	42,1	„	„	98,94 „	„
500	„	„	42,3	„	„	99,41 „	„
700	„	„	42,5	„	„	99,87 „	„

Bei allen Titrationen mit Methylorange zeigt dieser Indikator bei zunehmender Wassermenge (neben der durch das Wasser hervorgerufenen Dissoziation) die dadurch bedingte größere Dissoziation des Na_2SiFl_6 an. Bei starker Konztration der Lösung ist, wie nachstehende Tabelle zeigt, der Grad der Dissoziation gering, mit zunehmender Verdünnung aber wächst sie.

Mit Methylorange titriert Na_2SiFl_6 bei

1 g:	100	ccm	Wasser	1,4	ccm	$^1/_2$-n.	Lauge,
„	150	„	„	1,9	„	„	„
„	200	„	„	2,2	„	„	„
„	300	„	„	2,6	„	„	„
„	400	„	„	4,5	„	„	„
„	500	„	„	5,6	„	„	„
„	600	„	„	8,8	„	„	„
„	700	„	„	9,6	„	„	„

Es treten nach und nach immer weitere Spaltungen ein, nachdem die gespaltene Menge titriert ist, so daß die Rotfärbung immer wieder zum Vorschein kommt.

Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812.

Aus dem Schwedischen

von Emilie Wöhler-Göttingen.

(Fortsetzung von S. 1852. [1905.])

4. Juli — Sonnabend. Ich ging auf Davys Einladung zum Frühstück zu ihm. Ich wurde eine Treppe hinauf in die Vorstube eines Zimmers geführt, wo eine solche Pracht herrschte, daß ich fast glaubte, ich sei irre gegangen, und es existiere noch ein anderer Sir Humphrey als der Chemiker. Die Sache verhielt sich aber so: Nachdem Davy die Aufmerksamkeit Europas erregt hatte, weckte er auch die seiner eigenen Nation und wurde in Rücksicht auf seine große Berühmtheit eine sogenannte gute Partie für eine reiche Dame, die eine Stellung zu gewinnen wünschte. Er fand diese Dame in Mrs. Jane Kerr, einer jungen Witwe[2]) mit L. 4000 jährlichen Revenuen und hat vor einem oder ein paar Monaten sich mit ihr ver-

[2]) Von einer Verdauungsmaschine namens Apreece, Sohn von Sir Thomas Apreece, der noch lebt. Sie hatte keine Kinder mit ihm. Sie selbst ist die Tochter eines Chirurgen, der sehr großes fortune in Ostindien machte aber zu krank war um sich in England durchzuschlagen.

Digitized by Google

heiratet. Man hat mir gesagt — ich kann aber nicht dafür bürgen, daß es wahr sei — Mrs. Kerr, mit dem Titel Mrs. Davy nicht ganz zufrieden, habe ihren Geliebten veranlaßt, mit der Regierung das Übereinkommen zu treffen, daß er *knight* genannt werde, was den Titel Sir vor seinem Taufnamen und den Titel Lady für seine Frau zur Folge hatte. Diese Frauentitel haben in England einen um so größeren Wert, da hier niemand auf ehrliche, schwedische Weise seine Frau bei ihrem Taufnamen nennt und sie mit unserem unschätzbaren *Du* anredet, sondern Sir Humphrey sagt: Lady Davy, Sie usw. und Mr. N. N. sagt Mrs. N. N. zu seiner Frau. Wenn Davy dieses Übereinkommen getroffen hat, so ist das ohne Zweifel nicht wie ein männlicher Charakter gehandelt, und seine besten Freunde schonen ihn deshalb in seiner Abwesenheit auch nicht, er ist aber dadurch entschuldigt, daß er seiner Geliebten eine kleine Freude damit machen wollte, die sie überdies ihm so reich bezahlen mußte. Kurz, man wirft dem jungen Paare vor, in seinem neuen Stande die Ideen von der Eleganz und Pracht, die dem Knight und seiner Lady geziemen, etwas übertrieben zu haben und ein Produkt dieses Fehlers, welchen die Gewohnheit gewiß bessern wird, war die Ursache meines Erstaunens, als ich die Vorstube des Chemikers betrat.

Er war noch nicht da, kam aber nach einigen Augenblicken. Wir nahmen unser déjeuner unter allerlei Gesprächen ein. Unter anderem machte er mir die so unangenehme Mitteilung, daß er am nächsten Dienstag eine Reise nach Schottland antreten werde, von wo er nicht vor Anfang des nächsten Jahres wiederkommen könne, und daß wir heute einander zum letzten Male sähen. Ich gestehe, daß diese Neuigkeit mir sehr sauer wurde, weil, ungeachtet der großen Verdienste der anderen Chemiker, man doch sagen kann, daß Davy durch Genie, Fleiß und Anregung im Verkehr wie der Mond unter den Sternen ist. Ich werde diesen in seiner Gesellschaft verbrachten Tag nicht vergessen, weil, obgleich wir nur so kurz zusammen waren, keiner mir so viel Vertrauen eingeflößt hat und überhaupt so interessant im Verkehr war wie er.

Wir kamen unter anderem zu einem Disput über sein *chlorine*, gegen welches ich ihm einige Argumente schriftlich gab. Diese Argumente beruhen zum größeren Teil auf der Lehre von bestimmten Proportionen, von dem nämlichen Gesichtspunkt aus gesehen, den ich einnahm, wo Sauerstoff der allgemeine Maßstab ist, und da man hier noch nicht die mindeste Idee von diesen Fragen hat, so sehe ich nicht ein, daß diese Argumente nicht das für andere sind, was sie für mich sind. Davy teilte mir anläßlich unseres Diskurses hierüber einige Ideen über seine Lehre von bestimmten Proportionen mit, wo alles nach Wasserstoff gemessen wird, und die keinen anderen Anhalt für die Berechnung zu geben scheint, als daß ein und der andere Körper aus 2 Mol. A und 3 Mol. B usw. zusammengesetzt ist. Er zeigte mir dann ein Werk, das er gerade herausgeben wollte, und dessen letzter Korrekturbogen jetzt gelesen wurde. Auf seinen Wunsch gab ich ihm eine Anzahl Resultate von Versuchen, die über die Zusammensetzung verschiedener Metalloxyde in Stockholm angestellt worden waren, an, wobei sich auch die Analyse der Antimonoxyde befand; Davy las mir einen Teil seiner Arbeit vor und darunter den Paragraphen über Antimonoxyde. Ich nahm mir die Freiheit, einen Fehler hervorzuheben, was er auf eine sehr obligeante und würdige Weise aufnahm, mit dem Wunsche, daß ich nach dem Erscheinen des Buches mitteilen möge, was ich darin Ausstellungswertes gefunden habe; aber er legte das Buch fort.

Während wir frühstückten, machte Lady Davy uns einen Besuch; sie schien von gleichem Alter wie er, vielleicht ein Jahr älter zu sein. Sie ist wohl nicht schön, aber auch nicht häßlich, ihr Ausdruck kam mir sehr behaglich vor, weil über dem ganzen eine Art von vornehmer (nicht hochmütiger) languissanter Blasiertheit lag. Sie sprach ziemlich gut französisch und schien sich das Ansehen einer gelehrten Dame geben zu wollen. Auf dem Tisch vor dem Sofa, das sie einnahm, lagen Petrarca, Rousseau's Emile und einige neu erschienene englische poetische Schriften, und auf dem Klavier lag ein Haufe brillant eingebundener Opernmusik. Frau Davy war in Frankreich und in der Schweiz gereist und sprach mit Begeisterung über die schöne Färbung der Schweizer Berge.

Sie hegt große Zuneigung zu Napoleon und ist französisch gesinnt. Durch diesen Umstand und vielleicht etwas Mangel an der Methode mit weniger gelehrten Damen zu verkehren, ist sie bei den Damen nicht beliebt, und im allgemeinen moquierte man sich über diese Partie, wo ich davon reden hörte. Ich habe den Verdacht, daß Neid bei beiden Geschlechtern mitspricht, denn es kommt mir unglaublich vor, daß Lady Davy bei allen diesen Fehlern nicht doch eine liebenswürdige Dame sein könne. Unter den lächerlichen Beschuldigungen war die, daß Frau Davy sich den Schein gäbe, als ziehe sie ihren Mann von seinem chemischen Berufe ab und mache ihn zu einem großen Herrn, vermöge dessen Davy jetzt im Begriff sei, sowohl seine Professur als auch sein Sekretariat in der Royal Society niederzulegen, und daß Lady Davy alles dieses tue, damit die Welt ihre Macht über den großen Davy bewundere. Ich fragte Davy, ob diese gemutmaßten Intentionen, seine chemische Stelle aufgeben zu wollen, wahr seien. Er antwortete, dies alles seien Geschichten, daraus entstanden, daß er die Vorlesungen, die er bisher hielt und mit Experimenten begleitete, für viel zu zeitraubend und doch nur als „schöne Raritäten" betrachte, deshalb habe er sie einem jüngeren Chemiker, der sich eine zeitlang damit beschäftigen könne, übertragen. er gedächte aber nicht seine Professur niederzulegen, sondern werde Vorlesungen für diejenigen halten, welche die eigentliche Absicht, Gelehrte zu werden, hätten. Diese Erklärung kommt mir so natürlich und richtig vor, daß ich an ihrer Wahrheit nicht zweifle. — Frau Davy lud mich zum Mittagessen um $^1/_2$6 ein, und Davy führte mich dann in das Laboratorium der Royal Institution. Ich machte hier die Bekanntschaft Sr. Exzellenz

Digitized by Google

Souza, comte de Fonchal, portugiesischer Minister und ein gewandter, guter Amateur in der Chemie, eines portugiesischen Doktors der Medizin De Carro und außerdem zweier jüngerer Chemiker, Mr. Edmund Davy, Sir Humphreys Vetter, und Mr. More. Davy zeigte uns einen hübschen Versuch. Eine luftleere, feuchte Retorte, in der ein kleines Stück Schwefel lag, wurde mit Sauerstoffgas gefüllt und verschlossen, der Schwefel verbrannte zu Sauerstoffgas, und nitröses Gas wurde eingepreßt. Beide vereinigten und kondensierten sich, während die nitrösen Gase auf Kosten der übrig gebliebenen Sauerstoffgase in salpetrige Säure verwandelt wurden. Die Verbindung der beiden Säuren (oder der Schwefelsäure und des Kupferoxyds) kristallisierte am Glas, und nur nitröses Gas wurde demgemäß in der Retorte aufgesogen. Wenn man Wasser hinzuläßt, wird das nitröse Gas unter Zischen herausgetrieben, und konzentrierte flüssige Schwefelsäure bleibt übrig. Davy sah dieses als Gegenbeweis von Clements' und Desormes' Ideen über die Schwefelsäurebildung an. Mir scheint dieses wohl ein neues Faktum zu enthalten und die Existenz einer neuen Verbindung zu zeigen, aber keine Anleitung zu einer Abänderung der Erklärungsart zu geben. — Ich ging vom Laboratorium nach Hause, um mich zum Mittagessen anzukleiden und Davys liebenswürdiger Einladung, ihn und seine Frau in ihre Loge in die Oper zu begleiten, nachkommen zu können, wo die Etikette Schuhe und Strümpfe verlangt.

Unsere Mahlzeit war in aller Art prächtig. Hausmeister ohne und Lakaien mit Livrée liefen wie die Ameisen um uns herum, und alles schien mir le suprême bon ton zu sein, bis zu Pedanterie und Methodismus getrieben, wie es hier oft geschieht. Als ich Davy als einen Wirt comme il faut sitzen sah, dachte ich für mich: Ist das ein Chemiker, der da? — Daß er das ist, daran zweifelt niemand, aber ob er in seinem Inneren alle diese Lappalien amüsant oder befriedigend fand, das hätte ich gern wissen mögen. Er hatte mir die Freundlichkeit erzeigt, drei andere Chemiker: Dr. Wollaston, der nicht kam, Mr. Tennant und Mr. Knox einzuladen. Nach dem Essen wurde lange geplaudert und getrunken.

21. Juli. Dienstag. Nach Slough, um Dr Herschel, dessen großer Tubus schon von weitem die Wohnung des Astronomen verrät, zu besuchen. Slough liegt fast $^1/_4$ schwedische Meile von Windsor entfernt, der Schloßfassade gerade gegenüber. Herschel nahm uns sehr freundlich auf und führte uns nach einer kurzen Unterhaltung in sein Observatorium hinaus, vermutlich das einzige in seiner Art. Vergebens sucht man hier einen hohen Turm. Herschel hat lebenslang seine Beobachtungen unter freiem Himmel angestellt. Seine Tuben stehen auf einem Rasenplatz in dem kleinen, hübschen und sehr wohlgepflegten Garten, wo man alle Bäume, welche die Aussicht nach dem Horizont hindern konnten, ausgerodet hatte. Wir stiegen auf den Altan, an die Öffnung seines großen, weltberühmten Teleskops, wo der Greis mit sehr geringer Mühe den Altan nach Bedürfnis höher und niedriger stellte. Für die Seitenbewegungen des Tubus war stets eine besondere Hilfe erforderlich, was im übrigen auch sehr leicht ging.

Auf dem Rasenplatz standen vier Stück Tuben, alle so konstruiert, daß sie in allen Jahreszeiten und bei allem Wetter draußen blieben. Sie waren von verschiedener Größe und alle Spiegelteleskopen. Herschel erzählte uns eine Menge Fadaisen, die ihm von unwissenden französischen Reisenden gesagt waren. Einer wunderte sich darüber, daß er einen solchen Tubus nicht auf dem Observatorium zu Paris gesehen habe, ein anderer sagte, wenn Herschel ihm die Ehre angetan hätte, seinen Rat bei der Aufstellung des Tubus einzuholen, so würde er ihn mit einem Baumaterial versehen haben, das im ganzen nur $^1/_2$—1 Pfund gewogen haben sollte, usw. Ich sprach verschiedentlich mit dem Greis über den letzten Kometen, über den er sehr viele und gute Beobachtungen angestellt hatte. Herschel hält ihn für einen beweglichen, wie ein hohler Kegel gebildeten Nebel und will seine sichtbare Gestalt daraus erklären. Die Nebulosen, nimmt er an, sind eine homogene Materie, die allmählich mehr und mehr kondensiert wird und schließlich Planeten bildet. *Dormitat interdum bonus Homerus.*

Herschel erzählte uns kurz seinen Lebenslauf. Er ist von Geburt ein Deutscher und hat früh große Vorliebe für die Musik gezeigt; sein Vater ließ ihm Musikunterricht geben, so daß er in seinen Jünglingsjahren bei einem preußischen Regiment als Klarinettenbläser diente. Sein Talent zum Orgelspiel verschaffte ihm einiges Renommée, und die Verhältnisse fügten sich derart, daß er als Organist in Bristol in England angestellt wurde. Die zahlreichen Mußestunden, die ihm bei diesem Amt übrig blieben, veranlaßten ihn, Astronomie zu studieren, mit dem Erfolg, daß er einige Jahre später den Planeten Uranus entdeckte. Diese Entdeckung lenkte die Aufmerksamkeit König Georgs auf ihn, der ihn von Bristol abrief, ihm das kleine Gut Slough schenkte und ihn instand setzte, ohne Sorgen sich mit Astronomie zu beschäftigen. Hier hat er jetzt dreißig Jahr gewohnt und fortwährend seine Aufmerksamkeit mit dem größten Erfolg auf die Erforschung fremder Welten gerichtet. Hier hat er sein großes Teleskop erfunden, das einzige seiner Art auf dem ganzen, weiten Erdenrund. Hier hat er auch eine für die Chemie und Physik sehr wichtige Entdeckung gemacht, die, daß die Sonnenstrahlen im spectrum prismaticum in dem roten Ende wärmer als in dem violetten sind. Herschel scheint ein Mann von großem Genie, vielleicht weniger von Tiefe zu sein, vielleicht hat er in seinen rüstigen Tagen mehr Erfindungsgabe als Talent zu klarer Ergründung gehabt; wenigstens glaube ich dies aus dem Teil seiner Schriften, die ich verstehe, zu ersehen.

Der portugiesische Minister Souza, Graf von Fonchal, hatte gütigst mir ein Rendez-vous in Slough versprochen, falls das Wetter gut wäre. Herschel sollte bestimmt werden, den Spiegel in einem großen Tubus zu enthüllen und uns den Mond, der jetzt fast voll war, zu zeigen. Indes war das Wetter so unbeständig und regnerisch, daß wir es als ausgemacht betrachteten, Graf Fonchal werde nicht kommen, und daher nach London abreisten.

Digitized by Google

22. Juli. Mittwoch. Ich frühstückte bei Edmund Davy und W. Moore. Wir brachten einen großen Teil des Tages in dem Laboratorium der Royal Institution zu.

23. Juli. Donnerstag. Frühstück bei Marcet. Weitere Versuche über Schwefelkohlenstoff, der, in Sauerstoff verbrannt, Kohlensäure hervorbringt.

24. Juli. Freitag. Migräne hielt mich bis 6 Uhr nachmittags auf dem Sofa, ich stand dann auf, um mich zum Mittagessen bei Graf Fonchal anzukleiden, der mich mit dem Gesandten Rehausen eingeladen hatte, letzterer kam nicht. Graf Fonchals Gäste waren außerdem der berühmte Mineraloge Graf Bournon und Edmund Davy. Wir sprachen viel über Mineralogie, wovon ich nichts verstehe. Bournon ist als Franzose etwas redselig, aber ein Mann von sehr klarem und zuverlässigem Urteil.

25. Juli. Sonnabend. Versuche bei Marcet bis 1 Uhr fortgesetzt. Dann ging ich ein paar Stunden in das Laboratorium der Royal Institution.

26. Juli. Sonntag. Versuche bei Marcet fortgesetzt.

27. Juli. Montag. Ich war den ganzen Tag zu Hause und schrieb an einer Abhandlung über tierische Flüssigkeiten, die ich Marcet für die Medical and Chirurgical Society versprochen hatte.

28. Juli. Dienstag. Weitere Versuche bei Marcet. Ich dinierte im Chemischen Klub, von Dr. Wollaston eingeführt. Anwesend waren Marcet, Warburton, Wollaston, Hatchett und Howard. Dieser Klub speist jeden zweiten Dienstag zusammen, und wenn einer der Mitglieder, die alle Chemiker und 15 an der Zahl sind, an dem Tage Fremde einladen sollte, ist er verpflichtet, den Mittagstisch der anderen im Klub zu bezahlen. Im Winter, wo man arbeitet, teilt man sich kleine Versuche, Berichte über Experimente und dergl. hier nach dem Essen mit.

29. Juli. Mittwoch. Mit den Versuchen über Schwefelkohlenstoff bei Marcet beschäftigt.

31. Juli. Freitag. Bei E. Davy gefrühstückt; wir gingen dann zusammen zu Graf Bournon, der uns seine Mineraliensammlung zeigte. Sie ist wissenschaftlich gehalten und hat den Zweck, die mannigfach verschiedenen Kristallisationsformen der nämlichen Mineralien zu zeigen. Die hier verlebten Stunden waren im höchsten Grade lehrreich. Davy und ich gingen darauf zu Lowry, einem sehr geschickten, in der Chemie nicht unbewanderten Graveur. Er war nicht zu Hause, doch empfing uns seine Frau, die in der Mineralogie stark ist, und sagte mir, daß Dr. Pearson schon lange gewünscht habe, mich zu sehen. Wir suchten ihn direkt von hier auf, trafen Lowry unterwegs und nahmen ihn mit. Pearson war ein sehr lebendiger, munterer Mann, ein wenig schmutzig und ein wenig Charlatan, doch nicht ohne Verstand und Kenntnisse. Ich aß dann bei Mr. Warburton zu Mittag in Gesellschaft von Marcet, Greenough, Pepys und Dr. Babington, in dem ich einen höchst angenehmen Mann kennen lernte. Er war in der Chemie sehr gut zu Hause und einer von Londons besten und gesuchtesten Ärzten.

1. August. Sonnabend. Ich frühstückte bei Greenough, einem jungen, sehr liebenswürdigen Mann, der sich eifrig mit Mineralogie beschäftigt. Ich sah bei ihm eine Sammlung der verschiedensten fossilen Produkte, die man in dem Distrikt zwischen London und Bristol gefunden hatte, ich beabsichtigte, am folgenden Tage diese Strecke aufzusuchen. Wir gingen dann in das Sitzungszimmer der Geological Society, wo Greenough mir eine geologische Karte von England zeigte, damit ich den inneren Zustand des Landstriches, den ich durchfahren würde, kennen lernte. Dies war mir sehr interessant, obwohl ich wenig von der Geologie wußte. Ich suchte nun Marcet wegen unserer Experimente auf und rüstete mich dann zu der Reise nach Bath am folgenden Morgen.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Verfahren zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von fein verteiltem Schwefel. (Nr. 164 322. Kl. 30*h*. Vom 12./4. 1904 ab. Paul Mochalle in Schmartsch b. Breslau.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von fein verteiltem Schwefel, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zusammenschmelzen von Zucker und Schwefel hergestellte Massen der Einwirkung von Wasser oder wasserhaltigen Körpern aussetzt.

2. Eine Abart des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle des reinen Schwefelzuckers ein durch Auflösen von Schwefelzucker in Sodalösung und Verdampfen der Masse zur Trockene erhaltenes Produkt verwendet.

100 g fein gepulverter Rohrzucker werden mit 5—10 g gereinigten Schwefelblumen innig gemischt und in einem Tiegel unter Umrühren zum Schmelzen erhitzt. Nach 10 Minuten ist die Reaktion beendet, und der Tiegelinhalt kann auf eine Platte ausgegossen und erkalten gelassen werden. Dieses Präparat sowie das mit Hilfe von Soda hergestellte soll besonders bei der Bereitung von Schwefelbädern benutzt werden, da die Schwefelwasserstoffabspaltung ganz allmählich vor sich geht und infolgedessen der Körper während der ganzen Badedauer mit Schwefelwasserstoff in statu nascendi in Berührung ist. Auch kann der Schwefelzucker bei Salben, Pflastern usw. Verwendung finden, was wegen des vollständigen Fehlens von ätzenden alkalischen Eigenschaften, wie dies die Schwefelalkalien besitzen, möglich ist. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung fester, wasserlöslicher, Halogenquecksilberoxydulsalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate. (Nr. 165 282. Kl. 12*p*. Vom 7./2. 1903 ab. Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft in Radebeul, b. Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung fester,

Digitized by Google

wasserlöslicher, Halogenquecksilberoxydulsalze in kolloidaler Form enthaltender Präparate, darin bestehend, daß man wasserlösliche Quecksilberoxydulsalze in Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen und deren Abbauprodukten in Lösung mit Halogensalzen umsetzt und aus der entstandenen Lösung die kolloidalen Halogenquecksilberoxydulsalze in geeigneter Weise abscheidet. —

Die Ausscheidung der kolloidalen Salze in fester wasserlöslicher Form kann durch Dialyse und Eindunsten erfolgen, vorzugsweise aber, indem man durch Ansäuern ausfällt, auswäscht in Wasser, durch Neutralisation mittels einer geringen Menge Alkali wieder löst und entweder zur Trockne dampft oder mit Alkohol, Aceton oder anderen neutralen Fällungsmitteln ausfällt. Die kolloidalen Halogenquecksilberoxydulsalze sind wertvolle Heilmittel, da sie die Vorzüge der Löslichkeit und der darauf beruhenden leichten Assimilerbarkeit mit der Reizlosigkeit der unlöslichen Quecksilberoxydulsalze vereinigen. Aus der älteren Beobachtung, daß gewisse andere Stoffe, die in Wasser unlösliche Niederschläge bilden, in kolloidaler Form gelöst bleiben, wenn man die Ingredienzien bei Gegenwart von Eiweißstoffen mischt, ließ sich keine Folgerung ziehen, weil diese Beobachtung ausdrücklich als nicht allgemein zutreffend bezeichnet worden ist. Auch wurden damals nur sehr verdünnte gelatinöse Lösungen erhalten, die keinen therapeutischen Wert hatten. Die nach Analogie des bereits bekannten kolloidalen Quecksilberoxyds hergestellten kolloidalen Quecksilberoxydsalze sind therapeutisch nicht verwendbar, weil sie ebenso wie Sublimat ätzend wirken. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung fester Formaldehydlösungen. (Nr. 163 323. Kl. 30*i*. Vom 17./1. 1901 ab. Dr. Robert Groppler in Berlin.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren zur Darstellung fester Formaldehydlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnliche oder ausgetrocknete neutrale oder saure Natronseife aus beliebiger Fettsäure in wässeriger Formaldehydlösung in der Wärme so lange auflöst, bis eben in der Kälte Erstarrung eintritt. —

Der Formaldehyd muß zu Desinfektionszwecken in Form eines einfachen Moleküls verbleiben, also nicht polymerisiert werden, da die polymere Modifikation die antiseptischen Eigenschaften fast ganz verloren hat und sie erst wieder bei 150° erlangt. Aus diesem Grunde ist der bekannte feste Formaldehyd nicht für Desinfektionszwecke brauchbar. Dagegen ergeben 1 T. Kokosnatronseife mit 3 T. 35—40%iger Formaldehydlösung eine vollkommen feste formbare Masse. Besonders gut eignet sich das stearinsaure Natrium, wovon 2 T. genügen, um 100 T. einer etwa 40%igen Formaldehydlösung zu härten. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid. (Nr. 164 610. Kl. 12*o*. Vom 29./10. 1902 ab. Kalle & Co. Akt.-Ges. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf genannte Säureamide Formaldehyd, vorteilhaft in Form von Trioxymethylen oder Paraformaldehyd, ohne Verwendung eines Kondensationsmittels in der Wärme einwirken läßt. —

Die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel $R.NH.CH_2.(OH)$ (R = Rest der aliphatischen Säure) sollen mit Rücksicht auf ihre antiseptische und harnsäurelösende Wirkung therapeutische Anwendung finden. Von der Kondensation von Formaldehyd mit Säureamiden zweibasischer Säuren (Liebigs Annalen **310**, 27) unterscheidet sich das Verfahren dadurch, daß hier keine Wasserabspaltung stattfindet. Der Formaldehyd ist aber nicht etwa nur beigemengt, sondern gebunden und wird erst beim Erwärmen abgespalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid. (Nr. 164 611. Kl. 12*o*. Vom 15./11. 1902 ab. Kalle & Co. Akt.-Ges. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 164 610 vom 29./10. 1902; s. vorstehendes Referat.

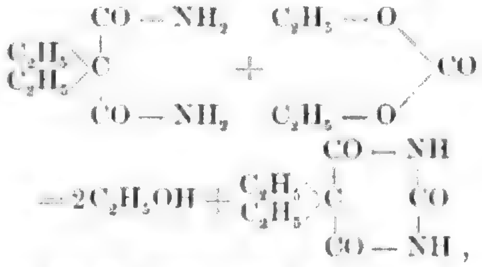
Patentanspruch: Die weitere Ausbildung des Verfahrens des Patents 164 610 zum Zweck der Darstellung der Methylendisäureamide, dadurch gekennzeichnet, daß man Trioxymethylen auf Formamid oder Acetamid längere Zeit bei höherer Temperatur einwirken läßt, wobei man vorteilhaft auf ein Molekül des polymeren Formaldehyds zwei Moleküle Säureamid zur Anwendung bringt. —

Das Verfahren unterscheidet sich von dem zur Herstellung des Methylendiacetamids, $CH_2(NH.CO CH_3)_2$, bereits bekannten — Einwirkung von Trithioformaldehyd auf Quecksilberacetamid — durch größere Einfachheit und glatten Verlauf, was nicht vorauszusehen war, da bei Einwirkung wässeriger Lösungen von Formaldehyd auf Acetamid nur Spuren von Diacetamid gebildet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. (Nr. 163 136. Kl. 12*p*. Vom 30./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Gegenwart von Alkalialkoholaten einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung:



während bei der Einwirkung von Alkalien an Stelle einer Kondensation vollständige Verseifung unter Alkohol- und Ammoniakabspaltung eintritt, und bei einfachem Erhitzen der Komponenten überhaupt keine Reaktion stattfindet. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren und deren Derivaten. (Nr. 163 200. Kl. 12*p*. Vom 18./3. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Digitized by Google

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren und deren Derivaten, darin bestehend, daß man auf Dialkylmalonaminsäureester Harnstoff, bzw. Thioharnstoff oder Guanidin in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln einwirken läßt. —

Die Dialkylmalonaminsäureester

$$(C_2H_5)_2C\langle{}^{CONH_2}_{COOC_2H_5}$$

entstehen aus Dialkylcyanessigester durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Daß sie ebenso wie die Dialkylmalonsäureester in Dialkylbarbitursäure überführbar sein würden, war nicht vorauszusehen, da die Gruppe $CONH_2$ nicht notwendigerweise wie die Gruppe $COOC_2H_5$ reagieren mußte, und dies um so zweifelhafter war, als aus Dialkylmalonylamiden bisher noch keine Dialkylbarbitursäuren erhalten worden sind. Die Reaktion verläuft indessen unter Einwirkung der gleichen Kondensationsmittel in gleichem Sinne wie bei den Dialkylmalonsäureestern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren. (Nr. 165 222. Kl. 12*p*. Vom 10./11. 1903 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 156 384 vom 12./7. 1903; s. diese Z. **18**, 302. [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 156 384 geschützten Verfahrens zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren aus Dialkylcyanessigestern und Harnstoff, darin bestehend, daß die Kondensation zwischen Dialkylcyanessigester und Harnstoff, für welch letzteren auch dessen Derivate verwendet werden können, anstatt durch Metallalkoholate durch freie Alkalimetalle oder deren Amide bewirkt wird. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 8-Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten. (Nr. 164 425. Kl. 12*p*. Vom 14./7. 1904 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim. Zusatz zum Patente 156 900 vom 2./9. 1903. Früheres Zusatzpatent: 156 901, s. diese Z. **18**, 303 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 156 900 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 8-Aminotheophyllin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von 8-Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten Ammoniak oder Amine auf 8-Brom- oder 8-Chlortheobromin einwirken läßt. —

Die erhaltenen Derivate zeigen ebenso wie die nach dem Hauptpatent und dem ersten Zusatzpatent erhaltenen Gruppen von Aminodimethylxanthinen zugleich saure und basische Eigenschaften und sind dadurch besonders als Heilmittel geeignet. Beschrieben ist die Darstellung von 8-Aminotheobromin, 8-Dimethylaminotheobromin und 8-Phenylaminotheobromin. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natriumsalicylat. (Nr. 164 424. Kl. 12*p*. Vom 25./5. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

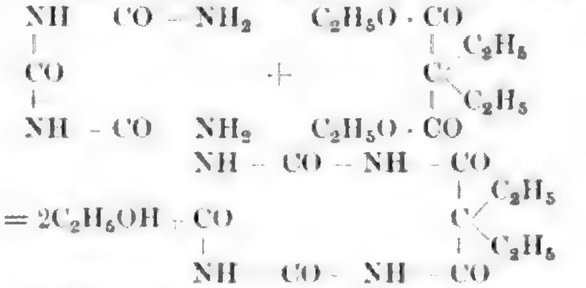
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natriumsalicylat, darin bestehend, daß man entweder Natriumsalicylat auf Theobrominbaryum oder Natriumsalicylat auf Theobrominnatrium in Gegenwart eines löslichen Baryumsalzes, in beiden Fällen im Verhältnis von 2 Mol. Natriumsalicylat auf 1 Mol. Theobromin, einwirken läßt. —

Das Präparat vereinigt die diuretische Wirkung des Theobromins mit der blutdruckerhöhenden Wirkung des Chlorbaryums, ohne die gefäßverengernde Wirkung des letzteren zu haben. Dadurch unterscheidet es sich von der Doppelverbindung aus Theobrominlithium und Lithiumsalicylat, die beide lediglich therapeutisch wirken, und bei denen es sich zudem um die Addition zweier an sich löslicher Salze handelt. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Eindampfen, am besten im Vakuum. Das bei der zweiten Darstellungsart beigemischte, durch die Umsetzung entstehende anorganische Salz ist bei geeigneter Wahl des Baryumsalzes unschädlich. *Karsten.*

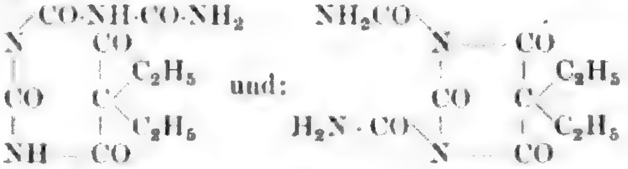
Verfahren zur Darstellung von Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff. (Nr. 165 224. Kl. 12*p*. Vom 16./7. 1904 ab. Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diäthylmalonylcarbonyldiharnstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man Diäthylmalonsäureester mit Carbonyldiharnstoff und Natriumalkoholat oder analog wirkenden Kondensationsmitteln erhitzt. —

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die angegebene Formel ist die wahrscheinlichste, weil das Produkt durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure nicht in Diäthylbarbitursäure, Kohlensäure und Ammonium gespalten wird, was bei den Formeln:



der Fall sein müßte. Das Produkt soll medizinische Verwendung finden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid. (Nr. 162 823. Kl. 12*o*. Vom 13./4. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 157 572 vom 9./12. 1903; s. diese Z. **18**, 501 [1905].[1])

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von

[1]) Frühere Zusatzpatente: 160 471 und 162 630; s. diese Z. **18**, 1364, 1822 (1905).

Digitized by Google

m-Tolylsemicarbazid, darin bestehend, daß man m-Tolyhydrazin nicht direkt in m-Tolylsemicarbazid überführt, sondern die aus m-Tolylhydrazin erhältlichen m-Tolylhydrazincarbonsäureester auf Ammoniak einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3.C_6H_4.NH.NH.COO.C_6H_5 + NH_3 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2 + C_6H_5OH.$$

Das Verfahren bietet einen weiteren Weg zur Herstellung des therapeutisch wichtigen Produktes.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid. (Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Zusätze zum Patente 157 572 vom 9./12. 1903.[1]) s. diese Z. **18**, 501 [1905].)

Nr. 163 035. Kl. 12*o*. Vom 13./4. 1904 ab.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid, darin bestehend, daß man nicht direkt m-Tolylhydrazin in m-Tolylsemicarbazid überführt, sondern das aus m-Tolylhydrazin erhältliche asymmetrische m-Tolylsemicarbazid (2-m-Tolylsemicarbazid) durch Erhitzen umlagert. —

Das asymmetrische m-Tolylsemicarbazid wird erhalten, indem man m-Tolylhydrazin mittels Benzaldehyds in das Hydrazon überführt, dieses durch Einwirkung von Phosgen in das Chlorid

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot Cl}{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

verwandelt, das durch Behandeln mit alkoholischem Ammonium in Benzaldehyd-2-m-tolylsemicarbazon übergeht. Dieses wird durch Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in das asymmetrische m-Tolylsemicarbazid

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \lt {NH_2 \atop CO \cdot NH_2}$$

übergeführt, das durch bloßes Erhitzen umgelagert wird.

Nr. 163 036. Kl. 12*o*. Vom 15./5. 1904 ab.

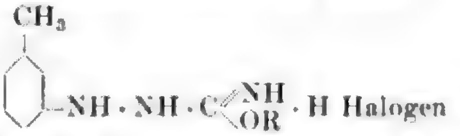
Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht direkt vom m-Tolylhydrazin ausgeht, sondern m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril mit verseifenden Mitteln behandelt. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Einwirkung von Bromcyan auf m-Tolylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten, wobei bromwasserstoffsaures m-Tolylhydrazin ausgeschieden wird, während das Nitril im Äther gelöst bleibt. Diese Lösung kann direkt benutzt werden. Die Wasseranlagerung kann durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser oder in anderer geeigneter Weise erfolgen.

Nr. 163 037. Kl. 12*o*. Vom 26./6. 1904 ab.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht direkt m-Tolylhydrazin in m-Tolylsemicarbazid überführt, sondern die Salze der Iminoester von m-Tolylhydrazincarbonsäure für sich erhitzt oder mit Wasser behandelt. —

Die bisher unbekannten Salze der Iminoester erhält man z. B. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung berechneter Mengen des betreffenden Alkohols und des m-Tolylhydrazincarbonsäurenitrils (vgl. Patent 163 036). Aus den so erhaltenen Körpern der Formel

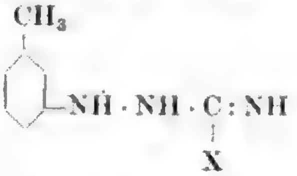


erhält man das m-Tolylsemicarbazid, indem man durch Erhitzen Halogenalkyl abspaltet oder sie mit Wasser behandelt.

Nr. 163 038. Kl. 12*o*. Vom 15./7. 1904 ab.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid, darin bestehend, daß man nicht direkt m-Tolylhydrazin in m-Tolylsemicarbazid überführt, sondern die aus m-Tolylhydrazin erhältlichen Imidhalogenide bzw. das Amidin der m-Tolylhydrazincarbonsäure mit Wasser bzw. mit Ammoniak abspaltenden Mitteln behandelt. —

Die Halogenimide der Formel



(X = Halogen) erhält man durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf m-Tolylhydrazincarbonsäurenitril (Patent 163 036). Sie liefern durch Behandeln mit Wasser das m-Tolylsemicarbazid. Das den Halogenimiden entsprechende Amidin, in dem das Halogen durch die Amidogruppe ersetzt ist, wird durch Erhitzen von Cyanamid mit salzsaurem m-Tolylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und ergibt bei der Behandlung mit Ammoniak abspaltenden Mitteln, z. B. Baryumhydroxyd o. dgl., ebenfalls m-Tolylsemicarbazid.

Verfahren zur Darstellung von Dipropylacet-p-phenetidin. (Nr. 163 034. Kl. 12*o*. Vom 20./3. 1904 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dipropylacet-p-phenetidin durch Erhitzen von Dipropylessigsäure mit p-Phenetidin. —

Das neue Produkt

$${C_3H_7 \atop C_3H_7} \gt CHCO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$$

besitzt gleichzeitig die antifebrile Wirkung der Phenetidinderivate und eine hypnotische Wirkung. Die Vereinigung dieser beiden Wirkungen ist bisher vergeblich versucht worden, z. B. durch Kondensation von Chloralhydrat mit p-Acetamidophenoxylacetamid. Der Körper hat den Schmelzpunkt 147° und ist in heißem Wasser schwer, in heißem Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines Benzoylderivates aus Phenyldihydrochinazolin. (Nr. 164 426. Kl. 12*p*. Vom 7./8. 1904 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

[1]) Frühere Zusatzpatente: 160 471, 162 630 und 162 823, s. diese Z. **18**, 1364, 1822 (1905) und vorstehendes Ref.

Digitized by Google

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Benzoylderivates aus Phenyldihydrochinazolin, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Phenyldihydrochinazolin Benzoylchlorid einwirken läßt.

Die Einwirkung kann in Pyridinlösung geschehen. Das Produkt wird nach Neutralisation der Pyridinbasen durch Abgießen der Lösung und Waschen des Rückstandes mit Wasser, Sodalösung und Wasser isoliert und durch Verreiben mit Alkohol in kristallinische Form übergeführt. Das umkristallisierte Produkt vom F. 168—169° ist ein Tetrahydroderivat, liefert aber beim Verseifen mit Säure wieder Phenyldihydrochinazolin (Orexin). Das Produkt soll therapeutische Verwendung finden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinformalester. (Nr. 163 518. Kl. 12*q*. Vom 30./4. 1904 ab. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinformalester, darin bestehend, daß man Salicylsäure mit Glycerinformal verestert. —

Das neue Produkt

$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4OH$
$|$
CHO
$|\quad > CH_2,$
CH_2O

das insbesondere als lokales Antirheumatikum geeignet ist, bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 12 mm Druck gegen 200° unter geringer Zersetzung siedet, leicht löslich in Äther, Alkohol u. a., etwas schwerer löslich in Oliven- und Sesamöl, unlöslich in Wasser, Petroläther, Glycerin und Vaseline ist. Gegenüber den Salicylsäureestern nach Patent 119 463 und 126 311 hat die neue Verbindung den Vorzug, die Eigenschaften der Salicylsäure mit der antibakteriellen Wirkung des Formaldehyds zu vereinigen. Im Vergleich zu dem Ester nach Patent 137 585 besitzt sie geringere Reizwirkung, wahrscheinlich, weil zunächst eine Spaltung in Salicylsäure und Glycerinformal eintritt, welches letztere erst allmählich Formaldehyd abgibt, während bei dem Produkt nach Patent 137 585 der Formaldehyd sofort abgespalten wird. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester. (Nr. 164 128. Kl. 12*q*. Vom 3./12. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester, darin bestehend, daß man Salicylsäure und Glykol mit Hilfe starker Säuren esterifiziert. —

Der neue Monoglykolester (Kp. 173° bei 15 mm) kann wie der Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl) gegen rheumatische Erkrankungen verwendet werden, ohne dessen starken Geruch zu besitzen; vielmehr ist er absolut geruchlos und besitzt außerdem eine 60 mal größere Wasserlöslichkeit, während z. B. der Benzylester (Patent 119 463) kaum wasserlöslich ist. Die Wasserlöslichkeit erleichtert das Eindringen in die Gewebe. Vor den Alkoxymethylestern der Salicylsäure besitzt das Produkt vor allen den Vorzug der Leichtlöslichkeit, vor dem Monoglycerinester den, daß es nicht fest, sondern ein Öl ist und daher ohne weiteres zum Einreiben und Einpinseln verwendet werden kann. *Karsten.*

Unterlage für Pflastermassen für medizinische Zwecke. (Nr. 162 672. Kl. 30*h*. Vom 1./4. 1904 ab. Bruno Nolde in Königsberg in Preußen.)

Patentanspruch: Unterlage für Pflastermassen für medizinische Zwecke, gekennzeichnet durch ein Gewebe, welches mit einer Mischung von kochendem Leinöl und Bleioxyd getränkt und der Luftoxydation ausgesetzt worden ist. —

Die neue Unterlage hat den Vorteil, daß sich nicht wie bei einer Unterlage aus Guttaperchamull der Mull leicht von der Guttaperchaschicht ablösen kann, wodurch die Pflastermasse schwer entfernbar wird. Beim Tränken mit Leinölbleioxydmischung kann gewünschtenfalls ein Farbstoff zugesetzt oder das Gewebe nachträglich mit einem solchen überzogen werden. Von anderen mittels Bleioleat oder dgl. hergestellten Pflastern unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß jene selbst eine Heilwirkung ausüben sollten, während bei der vorliegenden Erfindung eine wasserdichte Universalunterlage für Pflaster aller Art geschaffen werden soll. *Karsten.*

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Ach. Livache. Bericht im Namen des Komitee für chemische Wissenschaft über neue Anwendungen des rotierenden Trockenapparates von Donard und Boulet. (Bull. Soc. d'Encouragem. 7, 854—857, Juli 1905.)

Die Schlachthausvereinigung in Aubervilliers hat im Jahre 1904 7 790 000 Liter Blut und 9 300 000 kg Fleischabfälle getrocknet. Dieser Betrieb wurde mit 3 Donardschen Apparaten von je 15 cbm Inhalt durchgeführt.

Das frische Blut wird in dem Apparat durch Dampf koaguliert, was jedesmal zwei Stunden dauert, und dann abgepreßt. Hierauf wird der Preßrückstand in demselben Apparate innerhalb sieben Stunden zu einem staubfeinen, geruchlosen Pulver getrocknet.

Fleischabfälle werden in offenen Gefäßen mit Wasser und Schwefelsäure versetzt und mit Dampf behandelt. Nach Entfernen des Fettes wird zwölf Stunden gekocht und dann heiß abgepreßt. Die saure Flüssigkeit wird zu weiteren Operationen verwendet, während die Preßrückstände in dem Donardschen Apparat innerhalb sieben Stunden völlig getrocknet und schließlich gesiebt werden. Man erhält so ein braunes, geruchloses, feines Fleischpulver.

Mit Hilfe des Apparates lassen sich demnach diese der Fäulnis leicht ausgesetzten Substanzen in kürzester Zeit ohne Belästigung der Nachbarschaft zu einem brauchbaren Futtermittel verarbeiten. *pr.*

J. Reischle. Auffallende Zerfressung einer kupfernen Feuerbüchse. (Z. d. Bayer. Rev.-Ver. 9, 123 bis 125 und 143—146 [1905].)

Eine seit 15 Jahren im Betrieb befindliche Fabriks-

Digitized by Google

lokomotive zeigte höchst merkwürdige und tiefgehende Zerfressungen der kupfernen Feuerbüchse und zwar besonders an der Wasserseite, während die Nieten und Anker, sowie alle anderen Eisenteile in der Nachbarschaft der Büchse gar nicht, und die Sohle des Langkessels nur mäßig angefressen waren. Die sehr merkwürdige Tatsache, daß das edlere Metall aufgelöst war, während das weniger edle Eisen der Einwirkung des Kesselspeisewassers widerstanden hatte, hat der Verf. durch eingehende Untersuchungen geklärt.

Eine chemische und metallographische Untersuchung des verwandten Kupfers durch die Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neu-Babelsberg bei Berlin (Prof. Dr. R. Stribeck) ergab einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Kupferoxydul und außer an sonstigen Nebenbestandteilen an Arsen. Während das Arsen im allgemeinen günstig auf die chemische Widerstandsfähigkeit des Kupfers wirkt, hat der Gehalt an Kupferoxydul den entgegengesetzten Einfluß und sicher die Hauptschuld an der Korrosion. Die Zentralstelle hält auch für möglich, daß Luftblasen aus dem Wasser und schwache elektrische Ströme, die sich infolge von Temperaturdifferenzen oder der Potentialdifferenzen des Kupfers gegen seine Oxydationsprodukte bilden können, mitgewirkt haben. Bei der anschließenden Untersuchung durch den Verf. konnten an den Gleisen in der Fabrik deutliche, wenn auch nur sehr schwache, Erdströme nachgewiesen werden. Eine Untersuchung des Speisewassers ergab, daß das an und für sich gar nicht schlechte Wasser durch zu reichlichen Zusatz von Kalk und Soda bei der Reinigung einen nicht unerheblichen Gehalt von freien Alkalien bekommen hatte. Da nun Eisen alkalischen Flüssigkeiten gegenüber widerstandsfähiger als Kupfer ist, liegt in der Reaktion des Speisewassers zusammen mit den schwachen Erdströmen und der mangelhaften chemischen Beschaffenheit des Kupfers die Erklärung für das abnorme Verhalten der Feuerbüchse.

Verf. hat auch durch Laboratoriumsversuche festgestellt, daß siedendes alkalisches Wasser ein Kupfergefäß nicht unerheblich angreift, und daß die sich bildenden feinen Überzüge von Oxydul durch die Siedebewegungen, besonders wenn feste Teile in dem Wasser suspendiert sind, immer wieder losgerissen werden, so daß Kupferoxydul resp. daraus entstehendes Oxyd sich in erheblichen Mengen dem Schlamme beimengt.

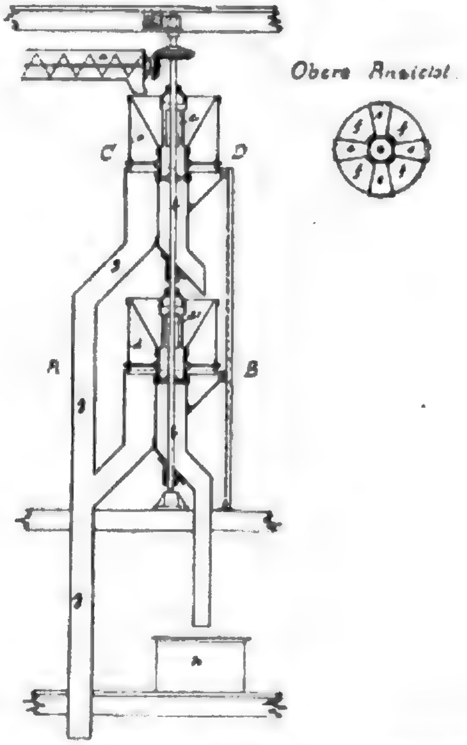
Zur Bestätigung dieser Folgerungen trug wesentlich bei, daß der Schlamm aus der angefressenen Feuerbüchse fast 40% Kupferoxyd enthielt. *R.*

M. Bronn. Schmelzen von Glas durch Elektrizität und Heizung mittels zerteilter Leiter (Kryptol). (Bull. Soc. D'Encour., 7, 914—937, Juli 1905.) Der Verf. gibt zunächst eine chronologische Beschreibung der verschiedenen patentierten Schmelzöfen, in denen der elektrische Lichtbogen zur Anwendung kommt. Der Glasfluß ist vielfach durch Kohlenstaubpartikel der Elektroden gefärbt. Metallische Elektroden schmelzen oder werden magnetisch. Am besten bewähren sich starke Dochtkohlenelektroden. Was den Energieverbrauch anlangt, so ist das Verfahren für die Herstellung gewöhnlicher Gläser kostspielig. Von besonderem Interesse sind die Versuche über Schmelzen von Quarz. Hier lieferte auch ein eisenhaltiger Sand ein blendend weißes Glas ohne Spuren von Eisen, woraus hervorgeht, daß das Eisen sich verflüchtigt, ehe der Schmelzprozeß im Gange ist. Große Stücke Quarz liefern keine durchsichtige Glasmasse, die in den Schmelzofen kommenden Stücke dürfen nur nußgroß sein. Die vollständig geschmolzenen Anteile von Quarzglas kann man leicht von dem nicht fertig geschmolzenen Anteile trennen, indem man die Masse aus dem Ofen in kaltes Wasser bringt. Der nicht geschmolzene Anteil wird bröckelich und kann durch Zerreiben mit der Hand von dem Quarzglas getrennt werden, welches auch durch eine plötzliche Temperaturdifferenz von 2000° nicht modifiziert wird.

Für Versuche im großen Maßstabe hat der Verf. eigenartige Öfen konstruiert. Die in denselben geschmolzene Mischung von 1000 Teilen Sand, 400 Teilen Soda, 200 Teilen pulverisiertem Marmor und 2 Teilen Salpeter lieferte ein hellgelbes bis hellbraunes Glas. Durch mannigfache Verbesserungen wurden reinere Gläser erzielt, besonders wenn die zu schmelzende Masse zuvor in Brikettform gebracht wird. Um die Nachteile, die mit der Anwendung des elektrischen Lichtbogens verknüpft sind, zu beseitigen, ging der Verf. wieder auf den elektrisch geheizten Tiegel zurück, der in mehreren patentierten Modifikationen zur Anwendung kam. Als bewährter Heizkörper hat sich schließlich das unter dem Namen „Kryptol" bekannte, aus körniger Kohle bestehende Material gezeigt. Die Öfen sind bis zu einer gewissen Vollendung konstruiert, arbeiten für niedere und hohe Temperaturen und sind leicht regulierbar. *pr.*

Selbsttätiger Probenehmer für pulveriges oder körniges Gut. (Nr. 162 733. Kl. 42*l*. Vom 22./5. 1904 ab. Dr. Friedrich Mehns in Königslutter.)

Patentanspruch: Selbsttätiger Probenehmer, bei



welchem die Absonderung der Probe aus dem herabfallenden Gute durch einmalige Teilung der Ge-

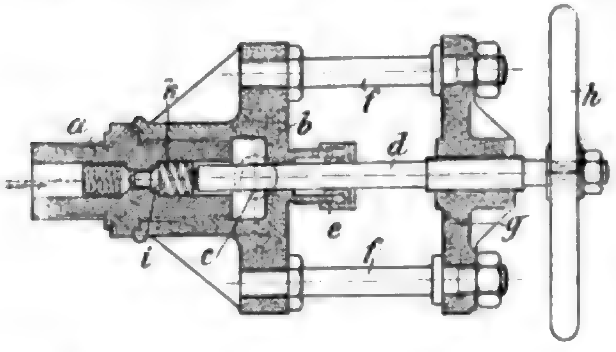
Digitized by Google

samtmenge oder wiederholte Teilung der schon abgesonderten Teilbeträge bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Material in fallender Bewegung durch einen oder mehrere stehende konzentrische Zylinderpaare geführt wird, welche eine senkrechte Welle umschließen und, mit dieser verbunden, in Drehung versetzt werden, wobei ein Teil des Materials auf radial von der Oberkante der äußeren Zylinder nach Öffnung in der Wand der inneren Zylinder schräg abwärts führenden schmalen Flächen geführt und als Probe abgesondert wird, während der andere größere Teil des Materials durch die Zwischenräume der Flächen fällt und seitwärts aus dem Apparate austritt. —

Das Gut fällt aus der Förderschnecke a in den Probenehmer. Die senkrechte Welle b trägt fest mit der Welle verbunden ein oder mehrere konzentrische Zylinderpaare (in der Zeichnung sind es zwei Paare c und c', d und d'). Die inneren Zylinder c' und d' haben Längsschlitze, in welche die schmalen Gleitflächen e (Fig. 2) münden, welche mit ihrem anderen Ende auf dem oberen Rande des äußeren Zylinders ruhen. Während der Drehung der Zylinder fällt ein Teil des Materials auf diese Flächen und von dort in den inneren Zylinder, der größere Teil durch die Zwischenräume f in die Schurren g und wird von dort abgeleitet. Das Spiel kann beliebig wiederholt werden. Eine verjüngte Probe fällt in den kleinen Zylinder d, der größere Teil von dieser Probe vereinigt sich mit den von der ersten Probenahme herrührenden Hauptmasse usw. *Wiegand.*

Verfahren zum Homogenisieren von Flüssigkeiten. (Nr. 163 372. Kl. 12*e*. Vom 25./5. 1904 ab. Deutsche Homogenisier-Maschinengesellschaft m. b. H. in Lübeck.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Homogenisieren von Flüssigkeiten, darin bestehend, daß die gegebe-



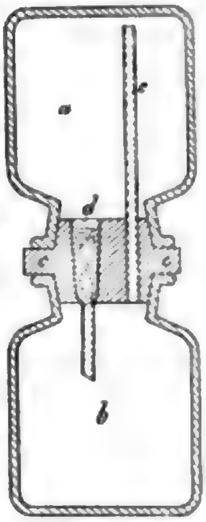
nenfalls vorgemischten Flüssigkeiten über einen Kegel gedrückt werden, an dessen hinterem Ende ein oder mehrere Gewindegänge vorgesehen sind, bei deren Durchlaufen die Flüssigkeiten den Kegel in schnelle Drehung versetzen und so zwischen dem Kegel und der Rohrwand zerrieben und innig vermischt werden.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens gemäß Patentanspruch 1, gekennzeichnet durch einen in eine Rohrleitung eingeschliffenen und an seinem hinteren Ende mit schraubenartig verlaufenden Rillen versehenen Kegel. —

Die Flüssigkeit wird zwischen dem Kegel i und der Rohrwandung zerrieben. Die Operation muß bei einer Temperatur ausgeführt werden, bei der das Fett dünnflüssig ist. Insbesondere bei Milch muß die Temperatur mindestens 50° betragen, soll aber 65—70° nicht übersteigen, um eine Gerinnung zu verhindern. Die Zerreibung bewirkt eine bessere Vermischung der Flüssigkeiten als das Durchpressen durch Öffnungen und erfordert dabei einen geringeren Druck, z. B. höchstens 150 Atm., wodurch die Explosionsgefahr vermindert wird. *Karsten.*

Apparat zum Filtrieren unter Luftabschluß. (Nr 162 821. Kl. 12*d*. Vom 28./8. 1904 ab. Dr. Paul Dinglinger in Mewe, Westpreußen.)

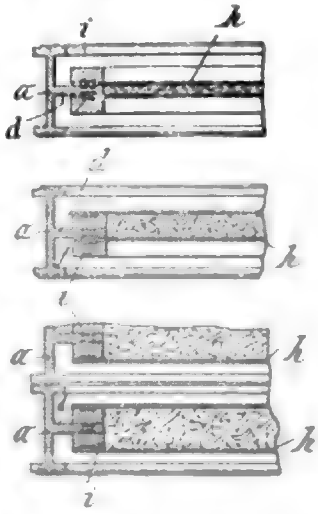
Patentanspruch: Apparat zum Filtrieren unter Luftabschluß, dadurch gekennzeichnet, daß ein doppelseitiger Stopfen (c), auf dessen beide Seiten Flaschen (a, b) luftdicht aufgesetzt werden können, mit einem Filter (d) und einem Rohr (e) versehen ist, zu dem Zwecke, die in die eine der Flaschen eingebrachte Flüssigkeit nach dem Umkehren des Apparats durch das Filter (d) in die andere Flasche (b) fließen zu lassen. —



Das Filter (d) besteht z. B. aus einem Filterröhrchen, das mit Pappe, Glaswolle oder Papierpatronen gefüllt ist. Der Apparat kann besonders in der Photographie zum Filtrieren von Entwicklerflüssigkeiten benutzt werden. *Wiegand.*

Filterelement für Filterpressen. (Nr. 162 654. Kl. 12*d*. Vom 8./5. 1903 ab. Alfred Jules Alexandre Reeb in Paris.)

Patentanspruch: Filterelement für Filterpressen, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Filterschicht zwischen den zu beiden Seiten einer Mittelrippe des Elements liegenden Siebscheiben mittels zweier Ringe auf dreierlei Art unter Anwendung derselben Befestigungseinrichtung bekannter Art für die Siebscheiben dadurch geändert werden kann, daß beide Ringe entweder auf die Innenseite oder auf die Außenseite der Siebscheiben oder auch ein Ring auf die Innenseite der einen und ein Ring auf die Außenseite der anderen Siebscheibe gelegt werden. —



Die verschiedene Anordnung der Siebscheiben ist aus der Zeichnung ersichtlich. *Karsten.*

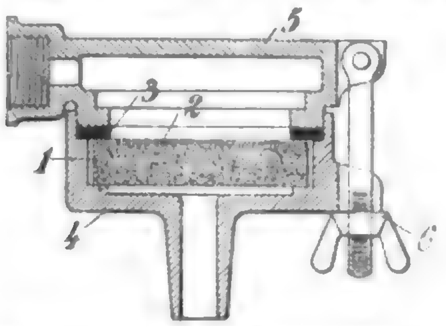
Einrichtung zum Filtrieren von unter Druck stehenden Flüssigkeiten. (Nr. 163 135. Kl. 12*d*. Vom 7./11. 1902 ab. Samuel Grósz und Ganz & Comp., Akt.-Ges. in Budapest.)

Patentanspruch: Einrichtung zum Filtrieren von unter Druck stehenden Flüssigkeiten, gekennzeichnet durch die Kombination eines Filterpapierblattes mit einem feinporigen, ebenen Filterstein, derart, daß das Papierblatt, der eintretenden Flüssigkeit zuge-

Digitized by Google

wendet, die ebene Oberfläche des Filtersteines bedeckt. —

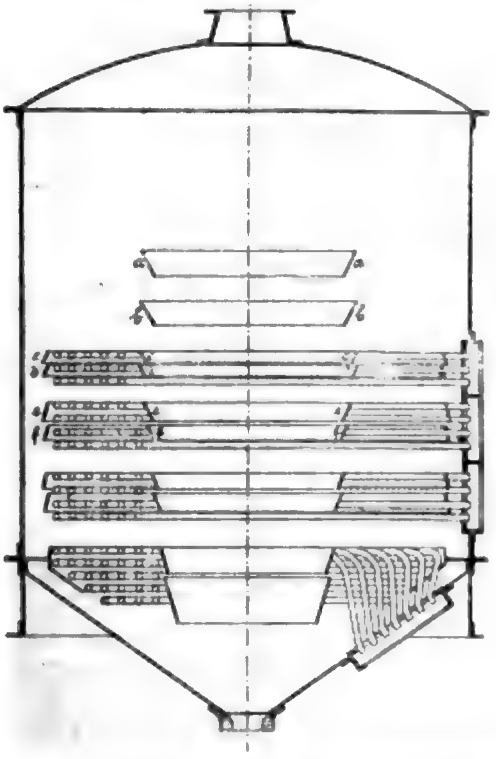
Die Kombination der Papierscheibe 2 mit dem Filterstein 1 ergibt ein billiges, leicht auswechselbares und leicht zu reinigendes Filter von unbegrenzter Leistungsfähigkeit. Die Anordnung ermöglicht die Verwendung des Papiers ohne Gefahr des Zerreis-



sens. Die Auswechslung des Filterblattes und das Ausglühen des Steins zum Zwecke der Regenerierung ist von jedermann ohne Schwierigkeit auszuführen. Das Filter soll für hauswirtschaftliche und militärische Zwecke dienen. *Karsten.*

Vorrichtung zum Regeln des Flüssigkeitsumlaufs in Verdampf- und Kochapparaten mit in Etagen eingebauten Heizkörpern. (Nr. 163 445. Kl. 89*e* Vom 4./3. 1905 ab. Hallesche Maschinenfabrik und Eisengießerei vorm. R. Riedel & Kemnitz in Halle a. S. Zusatz zum Patente 147 916 vom 30./1. 1903, s. diese Z. **17**, 371 [1904].)

Patentansprüche: 1. Eine Ausführungsform der durch Patent 147 916 geschützten Vorrichtung zum



Regeln des Flüssigkeitsumlaufes in Verdampf- und Kochapparaten mit in Etagen eingebauten Heizkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringstücke der Heizkörper je in zwei oder mehrere übereinander liegende Stücke getrennt sind, durch deren Zwischenräume hindurch die Lösung oder Masse treten kann, wenn der Flüssigkeitsstand den höchsten Rand der Ringe eines Heizkörpers noch nicht erreicht hat.

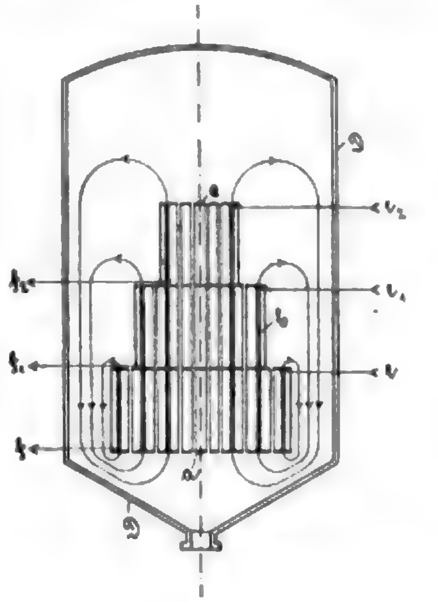
2. Eine Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und dem Hauptpatent, dadurch gekennzeichnet, daß über dem höchsten Heizkörper Ringstücke (a b) angebracht sind, damit der von den Heizkörpern aufsteigende Strom auch bei hohem Stande der Füllung möglichst bis an deren Oberfläche gelangt, bevor er nach unten umkehrt. —

Die Vorrichtung soll noch besser als die des Hauptpatentes die Zirkulation sichern, so daß der aufsteigende Strom stets bis an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt, ehe er nach unten umkehrt. *Karsten.*

Verdampfapparat. (Nr. 163 444. Kl. 89*e*. Vom 9./3. 1904 ab. S. Duffner in Braunschweig.)

Patentanspruch: Verdampfapparat mit zylindrischer etagenförmig zu einem Heizsystem derart vereinigten Heizkörpern, daß die senkrechten Heizrohre der einzelnen Heizkörper in gegenseitiger Verlängerung zueinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Heizkörper mit stufenweise ab- oder zunehmendem oder auch anderweitig verschiedenem Durchmesser so übereinander liegen, daß zwischen dem Heizkörper und der Gefäßwandung ein für die ungehinderte Abwärtsbewegung der zirkulierenden Masse vollkommen hinreichender Raum verbleibt. —

Die Gasblasen können ungehindert aufsteigen und die Füllmasse senkrecht in die Höhe treiben,



worauf sie in dem freien Raum zwischen den Heizkörpern und der Außenwandung ebenso ungehindert nach abwärts gehen kann. Erst durch diese Vorrichtung wird eine vollständige Zirkulation gesichert. Der Dampfzutritt findet bei e, e_1, e_2, der Kondenswasserabfluß bei f, f_1, f_2 statt. *Karsten.*

Vakuumverdampfer zum Eindampfen von Salzlösungen u. dgl. mit Heizung und Verdampfung in getrennten Räumen. (Nr. 163 514. Kl. 12*a*. Vom 14./12. 1904 ab. Firma G. Sauerbrey in Staßfurt.)

Patentanspruch: Vakuumverdampfer zum Eindampfen von Salzlösungen u. dgl. mit Heizung und Verdampfung in getrennten Räumen, dadurch gekennzeichnet, daß das beide Räume verbindende Steig-

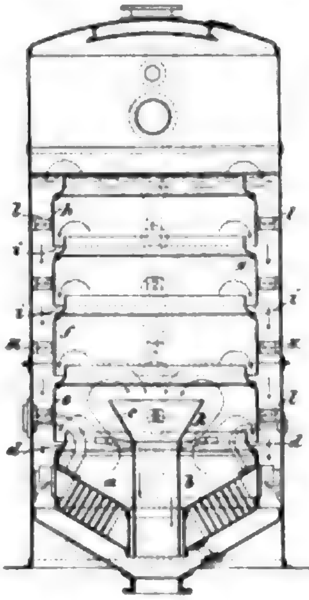
Digitized by Google

rohr von dem Heizkörper aus nach dem Verdampfer innerhalb des Fallrohres senkrecht bis zur Oberfläche der Verdampfflüssigkeit emporsteigt, zu dem Zwecke, eine Salzablagerung an der Flüssigkeitszuführungsstelle zu vermeiden. —

Wenn das Steigrohr, wie bisher bekannt, mit einer in die wagerechte Lage übergehenden Krümmung in den Verdampfraum eintritt, so wird die in den Verdampfraum stürzende Flüssigkeit vorwiegend gegen die innere Wandung dieses Raumes geschleudert. Dieser Umstand gibt bei manchen Flüssigkeiten, aus denen sich Salze usw. abscheiden, Veranlassung, daß allmählich dicker werdende Krusten an der Innenwand des Verdampfers sich ansetzen, deren Beseitigung umständlich und störend ist. Nach vorliegendem Verfahren wird die Salzablagerung an dieser Stelle vermieden. *Wiegand.*

Vakuumkochapparat, in welchem das Kochgut mittels Ablenkungskörper in auseinander gehende Umlaufströme zerlegt wird. (Nr. 164 111. Kl. 89*e*. Vom 4./11. 1904 ab. August Neumann in Berlin.)

Patentanspruch: Vakuumkochapparat, in welchem das Kochgut mittels Ablenkungskörper in auseinander gehende Umlaufströme zerlegt wird, gekennzeichnet durch die Vereinigung eines am unteren Ende vom Heizkörper (a) umschlossenen und oben trichterförmig erweiterten Umlaufrohres (b, c) mit einem dieses umschließenden Aufbau aus gleich weiten Glokkenstutzen, Ringen u. dgl. (d, e, f), welche durch ringförmige Öffnungen für den Übertritt des Kochgutes voneinander getrennt sind. —



Die Vorrichtung dient zur Steigerung der Verdampfungsfähigkeit durch Verstärkung des Flüssigkeitsumlaufs, der in der durch Pfeile angedeuteten Weise verläuft. *Karsten.*

Verfahren und Vorrichtung zum Rektifizieren von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten unter Benutzung des Gegenstromprinzips. (Nr. 163 513. Kl. 12*a*. Vom 23./11. 1904 ab. Arthur George Green in London.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Rektifizieren von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten unter Benutzung des Gegenstromprinzips behufs Herbeiführung einer fraktionierten Kondensation der Dämpfe, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus der Destillationsblase kommenden Dämpfe in eine leere Kolonne aufsteigen läßt, wo sie mit einem herabrieselnden, äußerst fein verteilten und erhitzten Sprühregen des zu destillierenden Flüssigkeitsgemisches zusammentreffen.

2. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1, bei welcher die eigentliche Rektifikationskolonne aus einer aufrecht stehenden, innen leeren Säule besteht, dadurch gekennzeichnet, daß diese Säule mit Wärmeschutzmasse sorgfältig umkleidet ist. —

Bei den bisher üblichen Verfahren wird die Kolonne von außen abgekühlt, und infolgedessen werden nur die die Wände berührenden Dämpfe kondensiert, in diesen aber nicht nur die weniger flüchtigen, sondern auch die flüchtigeren Bestandteile, während in der Mitte keine Kondensation stattfindet. Auch ist die Waschung der Dämpfe durch die herunterrieselnde Flüssigkeit selbst bei durchlochten Abteilungen infolge der geringen Oberflächenberührung sehr unvollkommen. Diese Übelstände werden bei dem vorliegenden Verfahren, zu dessen Ausführung ein in der Patentschrift beschriebener Apparat dienen kann, vermieden. Bedingung ist die sehr feine Verteilung der eingeführten Flüssigkeit. Das Verfahren ergibt eine große Wärmeersparnis bei erhöhter Wirksamkeit und entsprechend größere Ausbeute, und zwar unter Anwendung sehr einfacher Apparate. *Karsten.*

Verfahren zur Beseitigung von Kondensationsnebeln. (Nr. 163 370. Kl. 12*a*. Vom 10./11. 1903 ab. Dr. Julius Ephraim in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Beseitigung von Kondensationsnebeln, dadurch gekennzeichnet, daß man das den Nebel enthaltende Gemenge so lange erwärmt, bis ein Klarerwerden des Nebels bemerkbar wird, aber noch kein völliges Verschwinden desselben eintritt, und hierauf wieder abkühlt. —

Die Verdichtung von Flüssigkeiten, die sich aus Gasen oder Dämpfen in Nebelform, d. h. in feinen Tröpfchen abscheiden, macht oft Schwierigkeiten, da der feine Nebel zum großen Teil durch die Sammelvorrichtungen, ohne festgehalten zu werden, hindurchgeht. Nach vorliegendem Verfahren soll das nebelhaltige Gemenge zunächst so weit erwärmt werden, daß die kleinsten Tröpfchen in Dampf übergehen. Dann kühlt man wieder ab, wobei der eben entstandene Dampf sich an den größeren Tropfen verdichtet. Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden. Das Erwärmen darf nicht zu stark sein, weil sonst nicht nur die feinen Nebeltröpfchen, sondern auch die größeren Tropfen verschwinden, und beim nachfolgenden Abkühlen wieder Nebel entstehen. *Wiegand.*

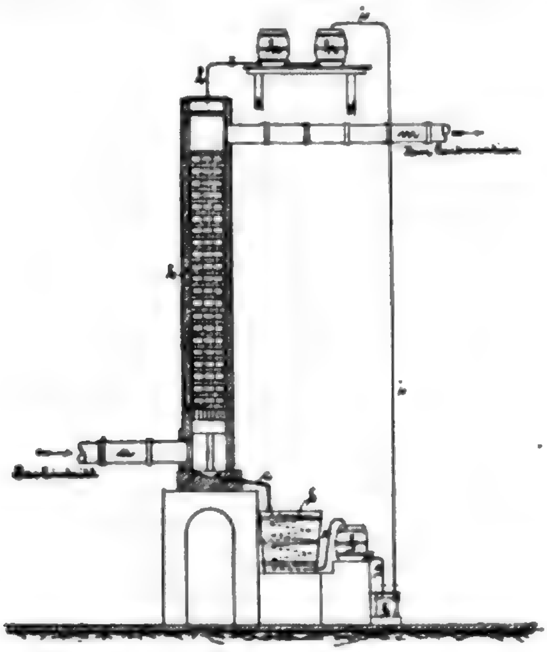
Verfahren zum Abkühlen von Gasen. (Nr. 163 371. Kl. 12*e*. Vom 26./2. 1903 ab. Deutsche Solvay-Werke Aktiengesellschaft in Bernburg.)

Patentanspruch: Verfahren, hocherhitzte Mischungen von Wasserdämpfen und Gasen, deren verdünnte, wässerige Lösungen sich beim Sieden an gelösten Gasen anreichern, auf eine ihrem Kondensationspunkte naheliegende Temperatur abzukühlen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen der Dämpfe und Gase dem Strome einer gekühlten, nach Gebrauch in den Kühlapparat zurückgeführten Lösung der Gase in Wasser oder Salzlösungen entgegengeleitet werden. —

Das Verfahren dient für die Fälle, wo hoch über ihren Kondensationspunkt erhitzte Gase kondensiert werden sollen, und wo die entstehenden Produkte ein Abkühlen in metallischen Apparaten nicht zulassen, während Kühlvorrichtungen aus Glas, Ton

Digitized by Google

o. dgl. infolge der Temperaturschwankungen wenig haltbar sind. Durch das vorliegende Kreislaufverfahren wird die Kondensation ohne Schwierigkeiten ermöglicht. Das Verfahren ist nicht für solche Gase



bestimmt, die aus ihren Lösungen durch Sieden ausgetrieben werden können. Es ist besonders dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in zwei Phasen, nämlich in das Abkühlen durch direkte Berieselung nach der vorliegenden Erfindung und in die eigentliche Kondensation, zerlegt ist. Die Wirkung ist infolge der direkten Berührung eine sehr intensive bei geringer Größe der Apparate, und die hinter den in der Abbildung dargestellten Apparat geschaltete Kondensationsvorrichtung bleibt haltbarer, weil die Gase mit konstanter Temperatur in sie eintreten. Das Verfahren ist nicht mit den bekannten Waschverfahren durch Berieselung zu verwechseln. *Karsten.*

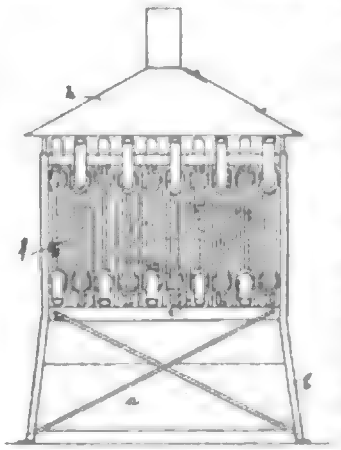
Rührwerk für Röstöfen, Glühöfen u. dgl. mit hohler, von einem Kühlmittel durchflossener Rührwelle. (Nr. 163 914. Kl. 40*a*. Vom 21./6. 1904 ab. E. Wilhelm Kauffmann in Kalk b. Köln. Zusatz zum Patente 161 200 vom 17./2. 1903; s. diese Z. **18**, 1709. [1905].)

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des Rührwerkes für Röstöfen, Glühöfen u. dgl. mit hohler, von einem Kühlmittel durchflossener Rührwelle nach Patent 161 200, dadurch gekennzeichnet, daß

die Bodenfläche der Durchdringung der Welle so weit durchbrochen ist, daß die Auflagerung des Rührarmes nur noch auf einer abdichtenden Randleiste stattfindet, der größte Teil der Auflagefläche des Rührarmes aber unmittelbar der Wirkung des Kühlmittels ausgesetzt ist.

Vorrichtung zur Desinfektion von Räumen. (Nr. 163 189. Kl. 30*i*. Vom 27./6. 1903 ab. Stanislaus von Kosinski in Charlottenburg.)

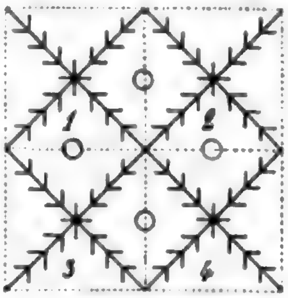
Patentanspruch: Vorrichtung zur Desinfektion von Räumen, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Ofen beiderseits offene, schräg gestellte, sich kreuzende Röhren angebracht sind, durch welche die Luft der zu desinfizierenden Räume oder von außen zugeleitete Luft streichen kann. —



Die Vorrichtung erlaubt infolge der ununterbrochenen Zirkulation der Zimmerluft durch die glühenden Röhren, eine Temperatur von gegen 150 bis 200° zu erhalten, die alle Mikroorganismen usw. unbedingt unschädlich macht. Man kann mit dieser Erhitzung eine Ventilation verbinden, indem man frische Luft von außen zu den unteren Enden der geneigten Röhren zuführt. Hierdurch wird gleichzeitig eine Austrocknung erzielt. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. (Nr. 162 947. Kl. 21*b*. Vom 6./5. 1903 ab. Constantin de Sedneff in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden aus einer Anzahl gleich schwerer Elemente von prismatischer Form und quadratischem Querschnitt derart zusammengesetzt werden, daß die je nach dem Verwendungszweck des Sammlers und der Polarität der Elektrode erforderliche wirksame Oberfläche erhalten wird. —



Man kann die Einzelelemente 1, 2, 3, 4 usw. in beliebiger Weise zusammenstellen, um für Sammler für rasche Ladung und langsame Entladung den positiven Polelektroden eine große, den negativen Polelektroden eine kleine Oberfläche zu verleihen. Das umgekehrte Verhältnis wird innegehalten, wenn der Sammler für langsame Ladung und schnelle Entladung benutzt werden soll. *Wiegand.*

II. 11. Ätherische Öle und Riechstoffe.

Schimmel & Co. Neue Bestandteile des Kümmelöls. (Bericht April 1905, 50. Miltitz bei Leipzig.) Außer geringen Mengen einer narkotisch riechenden Base wurden l-Dihydrocarvon und l-Dihydrocarveol im Kümmelöl aufgefunden. *Rochussen.*

Gustave Litterer. Über das Öl aus den Zweigen und Blättern der süßen Orange. (Bull. soc. chim. III, **33**, 1079. 5./10. 1905.)

Digitized by Google

Dieses Öl, unter dem Namen Orangenpetitgrainöl bekannt, ist bisher noch nicht untersucht worden. Seine Konstanten waren: D_{15}0,8603; $\alpha_{D_{20}}$ + 56° 46'; $n_{D_{20}}$ 1,472. Durch Schütteln mit Natriumsulfitbicarbonatmischung ließen sich dem Öl 4% Citral entziehen (Naphtocinchoninsäureverbindung, F. 197°; Semicarbazon, F. 163°). Das übrigbleibende Öl, dessen Konstanten nur wenig verändert waren, hatte einen Gehalt von 4,1% Estern (ber. als $C_{10}H_{17}OCOCH_3$), 19,7% an Alkoholen ($C_{10}H_{18}O$), von denen durch das Phthalsäureanhydridverfahren 12,7% als Geraniol identifiziert wurden. In den übrigen 7% ist d-Linalool mit großer Wahrscheinlichkeit enthalten. Die niedrigsiedenden Anteile des citralfreien Öls (60% siedeten bei 10 mm Druck zwischen 60 und 84°) enthielten d-Kampfen (Isoborneol, F. 212°) und Limonen (Tetrabromid, F. 104°). In allen höhersiedenden Fraktionen wurden die genannten beiden Alkohole gefunden. *Rochussen.*

Gustave Litterer. Über das Öl aus den Zweigen und Blättern der Zitronen. (Bull. soc. chim. III, **33**, 1081. 5./10. 1905.)

Die Untersuchung des Citronenpetitgrainöls, von dessen Bestandteilen bisher nur Citral bekannt ist, lehnt sich eng an die im voraufgehenden Referat wiedergegebene Untersuchung an. Die Konstanten des Öls waren: D_{15}0,8824; $\alpha_{D_{20}}$ + 21°8'; $n_{D_{20}}$ 1,4725. Nachgewiesen wurden: Citral 24%; im citralfreien Öl 10,5% Ester, 11,2% Alkohole; letztere ausschließlich Geraniol, während Linalool als Ester vorzuliegen schien. In der Terpenfraktion (50% des citralfreien Öls) wurden ebenfalls Kampfen und Limonen gefunden. *Rochussen.*

H. v. Soden und Fr. Elze. Über die Auffindung eines neuen Terpenalkohols im ätherischen Myrtenöl. (Vorläufige Mitteilung aus dem Laboratorium von Heine & Co., Leipzig. 30./9. 1905.)

Bei der Gewinnung des Myrtols, der Terpen- und Cineolfraktion des Myrtenöls hinterblieben höhersiedende Fraktionen, die den spezifischen Gewichtsträger des Öls enthalten. Bei deren Aufarbeitung fanden die Verff., daß diese Nachläufe hauptsächlich aus Estern (Essigsäureester) eines Terpenalkohols $C_{10}H_{16}O$ bestehen; die Hauptfraktion, 60% des Ganzen, hatte D_{15}0,975, $\alpha_{D_{100}}$ + 28° und einen Estergehalt ($C_{10}H_{17}OCOCH_3$) von rund 80%. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali und nachfolgende Reinigung durch den sauren Phtalsäureester hindurch resultierte der neue Terpenalkohol Myrtenol als dickflüssiges, farbloses Öl von eigentümlichem Myrtengeruch und mit folgenden Kennzahlen: Kp_{751}. 220—221°, $Kp_{3,5}$. 79,5—80°, D_{15}0,985, $\alpha_{D_{100}}$ + 49°25', F. des sauren Phthalats 116°. Durch Acetanhydrid wird der Alkohol quantitativ acetyliert. *Rochussen.*

J. Kondakow. Stereoisomere Menthole. (Journ. prakt. Chem. **72**, 185. 13./6. 1905. Jurjew.)

Von den theoretisch möglichen acht isomeren Mentholen sind gegenwärtig fünf bekannt; das am besten erforschte unter diesen ist das gewöhnliche Linksmenthol des Pfefferminzöls. Die bei der Umwandlung desselben in bestimmte Derivate beobachteten stereochemischen und chemischen Isomerisationen, über die noch keine Klarheit herrscht, ließen ein genaues Studium des entsprechenden optischen Antipoden, des d-Menthols, wünschenswert erscheinen. Letzteres wurde vom Verf. neuerdings aus dem im Öl von Barosma serratifolia vorkommenden linksdrehenden Keton (Kp. 10 mm: 86°) durch Reduktion mit Na und CH_3OH gewonnen. Verf. vergleicht dieses d-Menthol in seinen Eigenschaften und denen seiner hauptsächlichsten Derivate mit dem d-Isomenthol von Beckmann und den optisch inaktiven Mentholen von Kremers, Beckmann, Baehr und den beiden Thymomentholen von Brunel und diskutiert weiterhin die für die einzelnen Isomeren wahrscheinlichsten Ausdrücke. *Rochussen.*

L. Rosenthaler. Ein Beitrag zur Vanillin-Salzsäurereaktion. (Z. anal. Chem. **44**, 292—301. Mai. 1905. Straßburg.)

Der Verf. hat eine große Anzahl von Ketonen auf ihr Verhalten gegen das Vanillin-Salzsäurereagens geprüft. Alle untersuchten aliphatischen Ketone gaben mit dem Reagens Farbenreaktionen; die ähnlich konstituierten ähnliche. Aceton gibt eine besonders scharfe Reaktion. Auch zum Nachweis von Fettsäuren, welche beim Erhitzen ihrer Kalksalze Ketone liefern, kann das Reagens dienen. Der größte Teil der untersuchten aromatischen Ketone gab keine Reaktion. Der größte Teil der untersuchten ätherischen Öle zeigte charakteristische Reaktionen, darunter auch solche, die nach heutiger Annahme weder Phenole, noch Ketone enthalten. Diese Farbenreaktionen sind in einer Tabelle zusammengestellt. *V.*

J. Kondakow und J. Schindelmeiser. Synthetisches und natürliches Phellandren. (Journ. prakt. Chem. **72**, 193. 15./6. 1905. Jurjew.)

Durch Umsetzung von Carvomenthendibromid (aus tertiärem Carvomenthen) mit alkoholischem Kali erhielten die Verff. ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen, die vom natürlichen Phellandren (aus Wasserfenchelöl) und von dem von Harries synthetisch dargestellten Phellandren verschieden waren. Die Aufklärung über den Grund dieses Unterschiedes stellen die Verff. in einer späteren Arbeit in Aussicht, und es ist dann wohl zu erwarten, daß bei dieser Gelegenheit auch der vor dieser Mitteilung veröffentlichten grundlegenden Arbeiten Wallachs auf diesem Gebiete gedacht wird. *Rochussen.*

Schimmel & Co. Verfälschungen ätherischer Öle und Riechstoffe. (Bericht April 1905. Miltitz bei Leipzig.)

Bergamottöl. Die hohen Preise dieses Öls haben zahlreiche Verfälschungen im Gefolge gehabt; meist dienten zu diesem Zweck Zitronenöl und dessen Terpen. Derartige Zusätze geben sich durch die Erhöhung der Drehung, die bei normalem Öl zwischen +8 und +24° schwankt, zu erkennen. In anderen Fällen wo das Fälschungsmittel nicht direkt nachweisbar war, lag Verfälschung mit dem Öl aus unreifen, durch Sturm abgeschlagenen Früchten nahe. Eine Tabelle ermöglicht eine bequeme Übersicht über die Konstanten von zehn verfälschten Ölen.

Canangaöl. Neuerdings wurden 2 Proben dieses Öls mit Kokosfett und mit Harz ver-

Digitized by Google

fälscht befunden. Verdächtig waren die Abweichungen der Konstanten, wie aus folgender Gegenüberstellung hervorgeht:

Muster	D_{15}	α_D	Verseif.-Z.
reines Öl	0,91—0,95	—17 bis —55°	10—36
+ Kokosfett	0,9256	—3°50′	200,4
+ Harz	0,9716	—11°40′	43,1

Die eingehende Prüfung ergab in erstem Falle einen Zusatz von rund 50% Kokosfett (F. 28°, Verseifungszahl 232, F. der Fettsäuren 24—25°), im anderen 20% Harz.

H o p f e n ö l. Ein Hopfenöl, das von normalem Öl (D^{15} 0,855 bis 0,880, α_D fast inaktiv) sich durch die abweichenden Konstanten D^{15} 0,9189, α_D —40°40′ und die grüne Fluoreszenz unterscheidet, und beim Fraktionieren Anteile von einer Drehung α_D bis —86°50′ lieferte, erwies sich als erheblich mit G u r j u n b a l s a m verfälscht.

L a v e n d e l ö l. Die Knappheit dieses Öls und die dadurch bedingten hohen Preise haben neuerdings zahlreiche Verfälschungen gezeitigt, von denen die mit T e r p e n t i n -, R o s m a r i n -, S p i k - und sogen. s p a n i s c h e m L a v e n d e l ö l (einer Art Spiköl) vorgenommenen die häufigsten waren. Derartige Zusätze pflegen sich stets durch Beeinflussung der Konstanten des reinen Lavendelöls kundzugeben, die für ein Öl französischen Ursprungs wie folgt sind: D^{15} 0,882—0,885; α_D —3° bis —9°; Estergehalt auf Linalylacetat $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ berechnet; 30—40% und darüber; löslich in 2—3 Volumen 70%igen Alkohols, esterreichere Öle eventuell unter geringer Opaleszenz. Der Einfluß der verschiedenen Zusätze, der sich aus einer vergleichenden tabellarischen Zusammenstellung der Konstanten der Öle und der Falsifikate sehr übersichtlich ergibt, äußerst sich bei den einzelnen Surrogaten verschieden. Terpentinöl erniedrigt das spez. Gew. und die Löslichkeit; ferner wird je nach dem Ursprung des Terpentinöls die Drehung beeinflußt, die bei amerikanischem Öle vermindert, bei französischem erhöht wird. Spiköl erhöht das spez. Gew. und erniedrigt die Drehung, hat aber wenig Einfluß auf die Löslichkeit. Ähnlich verhält sich spanisches Lavendelöl, sowie Rosmarinöl, das die Löslichkeit herabsetzt. In allen Fällen ist der Estergehalt erheblich vermindert. Zwei mit spanischem Lavendelöl verfälschte Öle waren zur Erhöhung des Estergehalts und zur Verdeckung der Fälschung mit B e r n s t e i n s ä u r e ä t h y l e s t e r versetzt; Säure, wie auch Äthylalkohol, waren ohne Schwierigkeit nachzuweisen.

R o s m a r i n ö l. Bei diesem Öl wurden mehrfach Zusätze von Fraktionen des K a m p f e r ö l s beobachtet, die sich teils schon durch den Geruch, besonders aber durch die abweichenden Konstanten verrieten:

	$D^{15°}$	α_D	Löslichkeit in 90% Alkohol
Reines Öl	0,900—0,920	bis +15°	0,5 Volum
Verfälschte Öle	0,8860	+ 4°22′	4—5 „
	0,8869	+25°30′	0,4 „
	0,9053	+24°18′	0,5 „

S a n d e l h o l z ö l. Das zu den bekannten Kapseln verwendete Sandelöl erwies sich wiederum in zwei Fällen verfälscht. In einem Fall gelang es, durch öftere Behandlung des Öls mit 70%igem Alkohol, in dem es unlöslich war, R i z i n u s ö l durch seine hohe Verseifungszahl 149,1, seine Löslichkeit in 1—2 Volumen 90%igem Alkohol und seine Unlöslichkeit in Petroläther nachzuweisen. Andere Anzeichen sprachen dafür, daß außer Rizinusöl andere fremde Bestandteile zugesetzt waren. Durch Vergleich mit künstlichen Gemischen ergab sich, daß etwa 25% des fetten Öls im fraglichen Sandelöl enthalten waren. Zur Erkennung derartiger Zusätze dient vorzugsweise die Wasserdampfdestillation; reines Sandelöl lieferte nach 10stündiger Destillation 8,6% Rückstand, während ein mit 25% Rizinusöl versetztes Öl 26,8% Rückstand hinterließ.

V a n i l l i n. Ein durch seine eigentümliche Kristallform verdächtiges Muster zeigte nach dem Trocknen über H_2SO_4 keinen scharfen F., sondern sinterte schon bei 67° zusammen, schmolz jedoch erst vollständig bei 95°—100°. Die Untersuchung ergab die Anwesenheit von über 50% T e r p i n h y d r a t, das durch seinen F. 116° und den F. 104° des durch Vakuumtrocknung über H_2SO_4 daraus dargestellten Cisterpins identifiziert wurde.

Rochussen.

Schimmel & Co. Verfälschungen ätherischer Öle und Riechstoffe. (Aus dem Bericht Oktober 1905. Miltitz b. Leipzig.)

A n e t h o l. Ein Präparat, das den abnorm niedrigen Erstarrungspunkt 16,8° besaß und demgemäß nicht einmal den Anforderungen für Anisöl entsprach, enthielt, wie aus der Drehung α_D = +1° 7′ erkannt wurde, F e n c h e l ö l.

B a y ö l. Von diesem Öle wurde eine sehr grobe Verfälschung beobachtet, wie sich aus dem Vergleich der Konstanten ergab: Phenolgehalt des reinen Öls 59—65%, des verfälschten Öls 15,5%; D_{15}. 0,965—0,985 bzw. 0,8857.

C a r v o n. Von den wiederholt beobachteten Verfälschungen dieser Produktes fiel besonders ein Carvon auf, das das auffallend niedrige spez. Gew. 0,934 hatte und zudem erst in 30 Teilen 50%igen Alkohols löslich war. Die Untersuchung ergab die Anwesenheit von etwa 15% A l k o h o l, trotz der schlechten Löslichkeit des Carvons.

C a s s i a ö l. Aus der Säurezahl, dem geringen Aldehydgehalt (72%) und der Fällung mit Bleiacetat konnte in einem aus London stammenden Öle K o l o p h o n i u m nachgewiesen werden.

C i t r o n e l l ö l. Für die Beurteilung dieses Öls ist seine Löslichkeit in 80%igem Alkohol („Schimmels Test") und der durch Acetylieren bestimmte Gehalt an Geraniol + Citronellal maßgebend. Ein Öl, dessen Konstanten mit dem durch die Acetylzahl ermittelten Gehalt an Geraniol nicht übereinstimmten, zeigte sich ebenfalls mit über 11% A l k o h o l verfälscht, der durch Ausschütteln des Öls mit Kochsalzlösung herausgearbeitet wurde.

G e r a n i u m ö l. Zur scheinbaren Erhöhung des Gehaltes an Geranyltiglinat war in zwei Fällen B e n z o e s ä u r e zugesetzt (F. der isolierten Säure 121—122°), wahrscheinlich in Form eines Esters.

L a t s c h e n k i e f e r ö l war mit a m e r i k a n i s c h e m T e r p e n t i n ö l vermischt, dessen

Digitized by Google

Anwesenheit durch fraktionierte Destillation nachgewiesen wurde. Reines Öl enthält keine bis 160° übergehenden Anteile, während das fragliche Öl 34% bis 160° siedender Kohlenwasserstoffe enthielt.

Lavendelöl. Bei diesem Öl begegneten die Verff. wieder den bekannten Fälschungsmitteln Terpentin-, Rosmarin- und Spiköl. Ein Muster Lavendelöl bestand nur aus Spiköl (hohes spez. Gew., geringe Esterzahl).

Lemongrasöl erfuhr bei den hohen Preisen Verfälschungen mit 11—15% Kokosfett, das bei der Wasserdampfdestillation im Rückstand als feste, bei 26—27° schmelzende Masse von hoher Verseifungszahl (255,4) nachgewiesen wurde.

Moschus, künstlicher, der in mehreren Fällen durch seinen unregelmäßigen F. Verdacht erregte, war mit Acetanilid (Antifebrin) und mit Acetanilid und Zimtsäure verfälscht.

Palmarosaöl. Mehrmals erweckte dieses Öl durch seine hohe Drehung Verdacht, ohne daß eine Verfälschung nachweisbar war; in einem Fall verriet die schlechte Löslichkeit einen Zusatz von 1,5% Fett oder fetten Öls.

Pomeranzenöl, bitteres, Londoner Provenienz, das durch die Menge des Abdampfrückstandes und das hohe spez. Gew. auffiel, war mit reichlichen Mengen Harz versetzt.

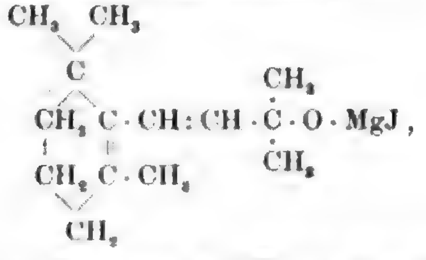
Rochussen.

Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Cyklocitrylidenreihe. (Nr. 160 834. Kl. 12*o*. Vom 23./11. 1902 ab. A. Verley in Neuilly sur Seine.)

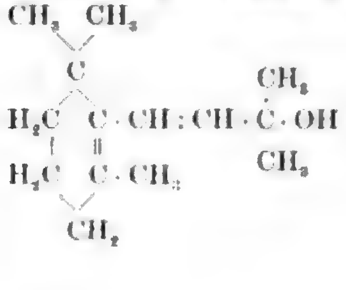
Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Cyklocitrylidenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Cyklocitrylidenessigsäure oder Jonon mit Magnesiumjodalkyl behandelt und die Additionsprodukte mit Wasser zerlegt werden.

2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Citrylindenessigsäure mit Magnesiumjodalkyl behandelt, die entstehenden Additionsprodukte mit Wasser zerlegt und der so gewonnene Alkohol mit Säuren in die cyklische Verbindung umgewandelt wird. —

Die cyklischen Ester oder das Jonon liefern zunächst die Magnesiumverbindung



die bei der Zersetzung mit Wasser den Alkohol



liefert, der bei 131° unter 16 mm Druck siedet. Die aus den acyklischen Estern entstehende Magnesiumverbindung liefert bei der Zersetzung mit Wasser einen Alkohol, der durch Einwirkung verdünnter Säure in ein cyklisches Isomeres von analogen Eigenschaften wie der vorstehend beschriebene Alkohol übergeht. Dieser, der als Cyklocitrylindentertiärbutylalkohol anzusehen ist, zeichnet sich ebenso wie seine Derivate durch einen lebhaften und frischen Veilchengeruch aus. Durch dieses Resultat der Veränderung des Geruchs der Ausgangsmaterialien unterscheidet sich der vorliegende Fall der Anwendung der Grignardschen Reaktion von anderen, bei denen ebenfalls tertiäre Alkohole aus Ketonen oder Säureestern dargestellt worden sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Hydraten des Pseudojonons und seiner Homologen. (Nr. 164 366. Kl. 12*o*. Vom 19./5. 1904 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Hydraten des Pseudojonons und seiner Homologen, darin bestehend, daß man Pseudojonon oder dessen Homologe nach ihrer Auflösung zu Schwefligsäureverbindungen in Wasser nacheinander mit sauren und alkalischen Mitteln behandelt. —

Bei der Behandlung mit sauren Mitteln, wie z. B. Schwefelsäure, Oxalsäure, Alkalibisulfat usw., bilden sich zunächst allmählich die Hydrate der Schwefligsäureverbindungen, indem eine der Doppelbindungen, an welche keine Addition von schwefliger Säure stattgefunden hat, die Bestandteile des Wassers aufnimmt. Durch die Behandlung mit Alkali werden diese Verbindungen in Sulfit und das Hydrat des Pseudojonons oder seiner Homologen gespalten. Die Produkte sollen zur Herstellung von Riechstoffen dienen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen. (Nr. 165 726. Kl. 12*o*. Vom 12./8. 1904 ab. Dieselben. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 164 366 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Pseudojonon und dessen Homologen andere ungesättigte organische Verbindungen nach ihrer Auflösung zu Schwefelsäureverbindungen in Wasser nacheinander mit sauren und alkalischen Mitteln behandelt. —

Das Verfahren des Hauptpatents wird ausgedehnt auf alle diejenigen Fälle, wo Körper mit Kohlenstoffdoppelbindungen mit Hilfe ihrer schwefligsauren Verbindungen in Gegenwart saurer Mittel in Wasser in Lösung gehalten werden können und noch wenigstens eine Doppelbindung vorhanden bleibt. Die zunächst entstehenden Hydrate der schwefligsauren Verbindungen werden durch alkalische Mittel in Sulfite und Hydrate ungesättigter Kohlenstoffverbindungen gespalten. Als Beispiele sind angeführt Citronellidenacetonhydrat, Carvonhydrat, Citrylidenmalonesterhydrat. Die Körper sollen als Zwischenprodukte für Riechstoffe, teils auch für andere Zwecke Verwendung finden.

Karsten.

Digitized by Google

II. 15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

Die neueste Textilfaser. (Textil- u. Färbereizeitung **3**, 185.)
In Yucatan (Mexiko) hat man vor kurzem eine neue Textilpflanze entdeckt, die von den Eingeborenen Chivinilla genannt wird und Blätter von hellgrüner Farbe und weiße Blüten besitzt. Die Höhe beträgt nach 12monatlichem Wachstum 1 m. Aus 1000 Blättern werden etwa 10 Pfund reine Fasern erhalten, ein Versuchsfeld von 4 qm lieferte 600 Blätter. In ihren technischen Eigenschaften steht die Faser der Sisalfaser nahe. Die Pflanze hat den Vorzug schneller und billiger Erzeugung. *Massot.*

Drahtgras. (Zeitschrift f. d. ges. Textilind. **7**, 533.)
Das der großen Gattung Carex angehörende Drahtgras erscheint geeignet, die erhebliche Zahl der in Flecht- und Seilerarbeiten benutzten Pflanzenfasern zu vermehren. Es dürfte außerdem denselben Zwecken dienen können wie Halfa und Espartogras in Spanien und Nordafrika. Die Verspinnung dürfte jedoch schwierig sein. Immerhin könnte es sich empfehlen, Flachs-, Werg- und Hedespinnereien auf das Material aufmerksam zu machen, zumal in Amerika die Fabrikation von Stricken, Flechtwerken und Geweben aus diesem Grase bereits im Großen betrieben wird. Der rationelle Anbau der Pflanze setzt ausgedehnte, sumpfige Flächen voraus. *Massot.*

Kapok, ein exotisches Faserprodukt zu prophylaktischen Zwecken. (Österreichs Wollen- u. Leinenindustie **25**, 229.)
In den Niederlanden kommen jährlich ca. 1000 Pfund eines sonderbaren Pflanzenproduktes, Kapok genannt, von der Insel Java an, welches man zum Ausfüllen von Polstern, Unterlagen usw. benutzt, und das sich dazu sehr gut bewährt. Die Faser bildet eine gelbliche Watte von kurzem, höchstens zolllangem Stapel und ist das vegetabilische Haar der Früchte verschiedener Tropenbäume. Das Material läßt sich nicht verspinnen. Bemerkenswert ist die große Schwimmfähigkeit auf Wasser, $^1/_3$ Kilo genügt, eine erwachsene Person geraume Zeit über Wasser zu halten. Auch nach vielstündigem Liegen im Wasser tritt keine Veränderung seines tragfähigen Zustandes ein. Das Material soll daher namentlich zur Herstellung von Artikeln dienen, welche als Rettungsmittel in Wassergefahr Anwendung finden. Unter Kapok versteht man außerdem die verspinnbaren Seidenwollen Ostindiens und Amerikas. Das obige, näher beschriebene Material ist eine nicht verspinnbare Abart von diesen. *Massot.*

Textilpflanzen. (Zeitschrift f. d. ges. Textilindustrie **8**, 172.)
In den Landschaften, die vom Chaco in der Osthälfte Paraguays bis nach Venezuela reichen, finden sich zahlreiche Textilpflanzen, von welchen die sogenannten Caraguota und Ibira am häufigsten anzutreffen sind. Die Pflanzen haben dornige Blätter und erreichen eine Höhe von 2—$2^1/_2$ Yards. Ihre Fasern sind außerordentlich stark und undurchlässig gegen Feuchtigkeit, man benutzt sie an Ort und Stelle zu Fischnetzen und zu Bogensehnen. Zur Nutzbarmachung der Fasern in großem Stile ist ein Patent von einem französischen Forscher, namens Fary, in Paraguay, Argentinien und Brasilien aufgenommen. — Mißerfolge in der Ausbeutung der südbrasilianischen Textilpflanze Aramina werden nicht der technischen Mangelhaftigkeit dieser Pflanze, sondern dem Umstande zugeschrieben, daß man es unterließ, für eine Produktionsmenge zu sorgen, die den Bedürfnissen einer im großen Stile geführten Verspinnung entsprach. Aramina zeigt chemisch mit der Jute viel Ähnlichkeit. *Massot.*

Das Blatt der Schwarzwurzel in der Seidenzucht. (Zeitschrift f. die ges. Textilindustrie **8**, 363.)
Auf der Suche nach einem geeigneten Ersatz für das Maulbeerblatt beim Züchten der Seidenraupen ist man nach vielen Versuchen bei der Schwarzwurzel angelangt und hat festgestellt, daß die Blätter derselben zahlreiche Stoffe enthalten, die das Maulbeerblatt für die Zucht der Seidenraupe so unschätzbar machen. An der Krefelder Webeschule wurden in diesem Sinne auf Anregung der Regierung Versuche angestellt. Die Ergebnisse sind folgende: Der Durchmesser eines von fünf Kokons abgehaspelten Fadens ist einem entsprechenden Faden Maulbeerseide fast gleich. An Dehnbarkeit übertrifft die Schwarzwurzelseide die Maulbeerseide. Die erstere hält bei 1 m Fadenlänge und 185 mm Dehnbarkeit eine Belastung von 41 g aus, der Maulbeerseidenfaden von gleicher Länge und 179 mm Dehnbarkeit nur 36 g. Der Bastgehalt der Schwarzwurzelseide ist um 3% geringer wie der der Maulbeerseide. Schließlich wird behauptet, daß der Glanz der Versuchsseide ein sehr beträchtlicher ist. Es bleibt abzuwarten, ob diese Ergebnisse wirklich für die Zukunft erfolgreich sein werden. *Massot.*

A. H. Weber. Über die technische Möglichkeit der Unterscheidungen von Standardqualitäten bei Seidenwaren durch Verschiedenheit der Kanten. (Zeitschrift f. Farb.- u. Textilind. **4**, 457.)
Verf. beschäftigt sich mit der Frage, wie es gelingen dürfte, nieder-, mittel- und hochbeschwerte Seide in einer auch für das Laienpublikum leicht zu beurteilenden Weise zu unterscheiden, und ist der Ansicht, daß dies entweder durch Unterschiede in der Farbe oder in der Webart der Kanten zu erreichen sei. Dem letztgenannten Modus müsse aus technischen und praktischen Gründen der Vorzug gegeben werden. *Massot.*

Giuseppe Gianoli. Über die rötlichen Flecken auf mit Zinn beschwerten Seidenstoffen. (Aus dem chem. Lab. d. Seidentrocknungsanstalt Mailand. Chem.-Ztg. **29**, 1083—1084.)
Der Verf. wendet sich gegen die Behauptung von Meister (s. Ref.: Die spontanen rötlichen Flecken auf chargierter Seide, diese Zeitschrift **18**, 1986 [1905]), daß die Gegenwart von Kupferverbindungen im Verein mit Chlornatrium die Ursache der bekannten Fleckenbildung und ihre Folgen abgebe. Er weist darauf hin, daß schon im Jahre 1899 konstatiert wurde, daß die Seide in den zerfressenen Punkten die Reaktion der Zinnoxydulsalze zeigte, und daß sie Chlorüre in größerer Menge enthielt, so daß es nicht nötig erscheint, spezielle Phänomene zu Hilfe zu rufen, um die erwiesene Veränderung zu erklären, wenn man

Digitized by Google

nicht die eventuelle Verantwortlichkeit des Färbers ausschließen wolle. Eine Prädisponierung der Seide, fleckig zu werden, müsse außerhalb der Farbstoffe, des Schweißes und des Kupfers gesucht werden. Spuren von Kupfer seien jederzeit auch in der Rohseide angetroffen worden. Der Verf. hat außerdem durch Versuche festgestellt, daß die Anwesenheit von Kupfersalzen die Seide in ihren Eigenschaften nicht ungünstig beeinflußt, auch die Farben nicht verändert. Weiter wurde beobachtet, daß die Gegenwart von Eisenverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Kochsalz Zerstörung von Farbstoff und Morschwerden der Seidenfaser bewirkt. Der Verf. sieht daher in der Fixierung von Eisen auf der mit Zinnphosphatsilikat erschwerten Seide die Ursache der Erscheinung. Da, wo es sich um einzelne, bis tief hinein veränderte Fäden handelt, müssen die durch zufällige Berührung während der Färberei der Seide mit metallischen Objekten gebildeten Zinnoxydulverbindungen mitwirken. — In der Überzeugung, daß die Verminderung der Widerstandsfähigkeit der erschwerten Seide z. T. durch außerordentliche Erscheinungen von Oxydation und Reduktion unter der Einwirkung des Lichtes entsteht, wurde von seiten des Verf. eine planmäßige Untersuchung begonnen, um die Schäden der Seidenerschwerung zu beseitigen. Die erzielten Resultate bilden den Gegenstand der Patentanmeldung der Società Anonima Cooperativa per la Stagionatura e l'Assagio delle Sete ed Affini di Milano, mit dem Titel: Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit zinnbeschwerter Seide vom 8. Juni 1904.

Massot.

Fabrikation künstlichen Roßhaares. (Österreichs Wollen- und Leinenindustrie 25, 906.)

Die Imitation von Roßhaar wurde seither nur von den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a./M. betrieben und ein Produkt unter dem Namen Meteor in den Handel gebracht. Hauptabnehmer sind die vereinigten Staaten in Amerika, wo das Fabrikat zu schwarzen Damenhüten verarbeitet wird. Jetzt hat sich auch „la société de la Soie Artificielle de Tubize" in Belgien in größerem Maßstabe auf die Fabrikation von künstlichem Roßhaar eingerichtet. Es scheint überhaupt, als ob Belgien zum Zentrum der Kunstseidefabrikation ausersehen sei, da gegenwärtig dort wiederum 10 neue Kunstseidefabriken projektiert sind.

Massot.

Verfahren zur Acetylierung von Zellulose. (Nr. 163 316. Kl. 12*o*. Vom 4./9. 1901 ab. Dr. L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Acetylierung von Zellulose, darin bestehend, daß man Zellulose oder zellulosehaltige Substanzen zuerst mit schwefelsäurehaltigem Eisessig allein und dann unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. —

Gegenüber anderen Verfahren zur Hydrolysierung und Acetylierung der Zellulose hat das vorliegende den Vorteil, die beiden Reaktionen in einem Zuge ausführen zu lassen, und keine Schwierigkeiten bei der Einhaltung der Temperaturgrenzen zu bieten. Auch erlaubt es die Verwendung geringwertiger Abfallprodukte und nicht nur reiner Zellulose. Die erhaltenen Produkte sind je nach der Temperatur und der Einwirkungsdauer verschiedenartig. Bei Temperaturen unter 30° erhält man ein Acetat, das verspinnbare Lösungen liefert und beim Verseifen reine Zellulose ergibt. Bei 70° erhält man ein weniger zähes Produkt, das auch beim Verseifen Zellulose nur in fragmentarer Form liefert. Bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur erhält man Spaltungsprodukte bzw. deren Acetate, wie sich aus dem Verhalten der Verseifungsprodukte gegenüber Fehlingscher Lösung ergibt.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen. (Nr. 163 668. Kl. 39*b*. Vom 8./6. 1904 ab. Dr. Claessen in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine in 96%igem Alkohol ohne Zusatz anderer Lösungsmittel völlig lösliche Nitrozellulose in Verbindung mit leicht schmelzbaren Harzen oder Ceresin und etwa 96%igem Alkohol verarbeitet.

96%iger Spiritus hat bisher als Lösungs- bzw. Gelatinierungsmittel für Nitrozellulose nicht verwendet werden können, weil keine der bisher bekannten Nitrozellulosen in solchem wasserhaltigen Alkohol gelatinierbar war. Eine solche Nitrozellulose wird in folgender Weise erhalten:

100 g Baumwolle, wie sie für die Herstellung von Zellulosenitraten gebräuchlich ist, werden in 3 kg Salpeterschwefelsäure bei einer Temperatur von 40—50° eingetragen.

Die Zusammensetzung der Salpeterschwefelsäure muß folgende sein:

H_2O	18—20%
H_2SO_4	35—46%
NHO_3	35—45%

Man nitriert 2 Std. unter häufigem Umrühren und sorgt dafür, daß die Temperatur des Säuregemisches 50° nicht übersteigt. Nach beendeter Nitrierung nimmt man das Nitriergut aus der Säure heraus und zentrifugiert es so lange, als noch anhaftende Säure abfließt. Hierauf wird es zunächst mit kaltem Wasser, dann mit einer schwachen Sodalösung und endlich wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Behufs Weiterverarbeitung trocknet man es bei gelinder Wärme oder entfernt die Feuchtigkeit auf dem bekannten Wege durch Verdrängen mit Alkohol von geeigneter Konzentration.

Durch Verwendung dieser Zellulose erhält man den Vorteil, daß die Auswahl an Zusätzen, die die nötige Plastizität zur Herstellung zelluloidartiger Massen geben sollen, sehr erweitert wird, da nicht nur gelatinierend wirkende Zusätze, wie Kampfer, sondern auch andere verwendet werden können. Ein geeignetes Gemisch ist z. B.

100 kg Nitrozellulose,
30 kg Kolophonium,
60 kg Spiritus von 96 Vol.-Proz.

Mit solchen Zusätzen konnten mittels der bisher verwendeten Nitrozellulosen, obwohl ein solches Verfahren vorgeschlagen war (amerikanisches Patent 366 231) nur spröde, unelastische und nicht durchsichtige Massen erhalten werden. *Karsten.*

Verfahren zum Glänzendmachen von Zelluloidgegenständen. (Nr. 163 912. Kl. 39*b*. Vom 9./8. 1904 ab. Willy Homberger in Brugg [Schweiz].)

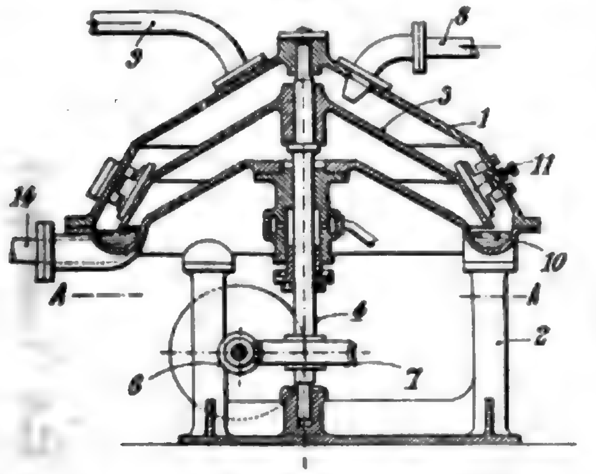
Digitized by Google

Patentanspruch: Verfahren zum Glänzendmachen von Zelluloidgegenständen, gekennzeichnet durch die Verwendung eines aus Essigsäureanhydrid und gegebenenfalls Benzol, Essigäther und dgl. bestehenden Bades, dessen Wirkung in an sich bekannter Weise durch einen Zusatz von Eisessig unterstützt werden kann, zum Zweck, die so behandelten Zelluloidgegenstände auch an feuchter Luft trocknen zu können. —

Die durch vorliegendes Verfahren ermöglichte Behandlung an feuchter Luft ist bei dem bisher üblichen Eintauchen in Eisessig und Trocknenlassen an der Luft nicht durchführbar, weil sich bei dieser bei feuchter Luft eine weiße, fleckige, festhaftende Schicht bildet, während das Arbeiten mit Eisessig in geschlossenem Raum wegen der ätzenden Dämpfe bedenklich ist. *Karsten.*

Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes. (Nr. 163 661. Kl. 29*b*. Vom 2./3. 1904 ab. Société Française de la Viscose in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskose unter gleichzeitiger Einwirkung des Vakuums in dünner Schicht über einen innerhalb eines zweckmäßig konisch ausgebildeten Behälters sich drehenden Kegel fließen läßt und dabei der knetenden Einwirkung von Spateln aussetzt. —



Die Entfernung der Luft und des Schwefelkohlenstoffs ist erforderlich, weil sonst beim Spinnen der Viskose der Faden am Rand der Spinndüse beim Austritt von Luftblasen oder Blasen von sulfokohlensaurem Gas abreißt. Die bloße Absaugung der Luft im Vakuum ist infolge der Zähigkeit der Viskose nicht ausreichend, vielmehr ist eine Durchknetung erforderlich. Diese geschieht in dem dargestellten Apparat durch die einstellbaren Spatel 11, welche die über den Kegel 3 aus poliertem Stahl in dünner Schicht hinüberfließende Masse gegen den Kegel pressen. Der Kegel dreht sich mit etwa sechs Umdrehungen in der Minute. *Karsten.*

Vorrichtung zur Gewinnung von Kunstfäden, speziell von künstlicher Seide durch Lösen von Zellulose in alkalischer Kupferoxydlösung. (Belg. Pat. 183 198. Vom 18./3. 1905. Linkmeyer, Ixelles.)

Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch eine sich drehende Leitwalze, welche die Fäden aus dem Spinnbade zieht und diese, ohne sie aufzuwickeln, einem leicht auswechselbaren Spinntopf zuführt, auf dessen Boden die Fäden in sich kreuzenden Lagen aufgeschichtet werden. Der Spinntopf soll mit nicht größerer Anfangsgeschwindigkeit in Drehung versetzt werden, als die des hineinfallenden Fadens. Außer dieser Drehbewegung soll er auch noch eine seitlich hin- und hergehende Bewegung erhalten. *Cl.*

R. Linkmeyer. Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen. (Amer. Pat. Nr. 795 526. Vom 4./4. 1905.)

Die Zellulose soll in Kupferoxydammonium in der Weise gelöst werden, daß sie zuerst mit einer schwachen und dann mit einer konz. Kupferoxydammoniumlösung behandelt wird. Der schwachen Lösung kann auch ev. noch Ätznatron zugesetzt werden. *Cl.*

Herstellung von Fäden aus Zelluloselösungen. (Amer. Pat. Nr. 806 533. Vom 5./12. 1905. M. Fremery, Oderbruch, E. Bronnert, Mülhausen und J. Urban, St. Pölten.)

Zur Herstellung der Fäden, Films usw. aus Zellulose wird eine kupferhaltige, ammoniakalische Zelluloselösung in Schwefelsäure eingebracht. Die so gebildete Zelluloseform wird auf einen Zylinder gewickelt, der in einer konz. Ätzalkalilösung rotiert. Die fertigen Fäden werden mit Wasser und verdünnter Säure gewaschen und getrocknet. *Cl.*

Verfahren zum Bleichen von Kunstseide. (Amer. Nr. 805 456. Vom 28./11. 1905. Ch. A. Ernst, Lansdowne.)

Die Kunstfäden werden nach dem Anfeuchten mit Wasser bei 40° in eine neutrale 5%ige Lösung von Türkischrotöl eingebracht, um die vorhandenen Schwefelverunreinigungen zu entfernen. Die Fäden werden hierauf von dem anhaftenden Öl durch Waschen mit warmem Wasser befreit und dann in ein Bleichbad bestehend aus einer schwachen Lösung von Natriumhypochlorid und Essigsäure eingebracht. Nach beendetem Bleichprozeß werden die Fäden sorgfältig gewaschen und getrocknet. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Seide, Haare und Gewebe. (Belg. Pat. 185 997. Vom 28./7. 1905. F. Todtenhaupt, Köln-Ehrenfeld.)

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare, Seide und Gewebe aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß letzteres in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst und dann in Form dünner Fäden in ein Säurebad gepreßt oder in ein solches Bad fallen gelassen wird. *Cl.*

Verfahren zum Komprimieren von Kollodium bei der Herstellung künstlicher Seide. (D. R. P. 168 173 vom 30./4. 1905 ab. Société Anonyme des Plaques u. Papiers Photographiques A. Lumière & ses fils, Lyon.)

Das Verfahren besteht darin, daß als Druckmittel an Stelle von Wasser ein beliebiges Lösungsmittel für Nitrozellulose, vornehmlich Amylacetat verwendet wird. *Cl.*

Garnwinde für Kunstseide. (D. R. P. 168 171, vom 10./8. 1904 ab. Société Française de la Viscose, Paris.)

Digitized by Google

Die Garnwinde ist dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei Weifkronen nebeneinander besitzt, denen der Faden wechselweise zugeführt wird. Die Zuführung des Fadens zu den Weifkronen geschieht selbsttätig. *Cl.*

II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung.

Th. Körner. Studien auf dem Gebiete der vegetabilischen Gerbstoffe. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 115, 116, 117 120, 122, 123, 125, 126, 129. Deutsche Gerberschule zu Freiberg i. S.)

1. Über die Darstellung und elementare Zusammensetzung einiger technisch wichtiger Gerbstoffe. Von Th. Körner und A. Petermann. Um unsere leider noch recht mangelhaften Kenntnisse über die Zusammensetzung der vegetabilischen Gerbstoffe zu erweitern, haben die beiden Autoren eine Reihe höchst mühsamer Versuche unternommen, die als die Fortsetzung einer bereits früher auszugsweise veröffentlichten Experimentaluntersuchung zu gelten haben. Zur Darstellung der Gerbstoffe wurden die Gerbmaterialien mit heißem Alkohol extrahiert und nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung mit Äther gefällt. Da sich die Reinheit von Gerbstoffen nicht durch Bestimmung des Schmelzpunktes, Siedepunktes oder der Kristallform nachweisen läßt, konnte nur die Elementaranalyse als Prüfungsmethode angewendet werden. Zunächst wurden nach der angegebenen Methode aus Eichenrinde, Eichenholz, Fichtenrinde, Mimosarinde, Kastanienholz, Valonea, Myrobalanen und Quebrachoholz die Gerbstoffe dargestellt und mehr oder weniger rötlich gefärbte Pulver erhalten. Wenn auch diese Präparate noch nicht als vollständig rein anzusehen sind, so zeigte doch die Elementaranalyse so deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung, daß die Präparate als wirklich verschiedene Produkte gelten müssen. Unterwirft man die alkoholischen Lösungen der Gerbstoffe der fraktionierten Fällung mit Äther, so zeigen die einzelnen Fraktionen desselben Gerbstoffes Unterschiede in der Zusammensetzung, die bei den zuletzt erhaltenen Fraktionen immer geringer werden. Am größten sind diese Unterschiede bei den Fraktionen des Mimosarindengerbstoffes. Der Quebrachogerbstoff zeichnet sich durch einen wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt (ca. +13%) im Vergleich zu den übrigen untersuchten Gerbstoffen aus. Infolgedessen gelingt es, Fälschungen anderer Gerbstoffe mit Quebrachoextrakt nachzuweisen. Man schüttelt mit Essigäther aus, wobei nur Quebrachogerbstoff in Lösung geht, die übrigen so gut wie gar nicht; beim Fällen mit Äther wird der Gerbstoff wieder abgeschieden und kann mit Hilfe der Elementaranalyse infolge seines hohen Kohlenstoffgehalts nachgewiesen werden. Die Abwesenheit von Katechu und Gambir, die beide den gleichen hohen Kohlenstoffgehalt wie Quebracho haben, muß gleichzeitig dadurch nachgewiesen werden, daß man das in beiden enthaltene gut kristallisierende Katechin zu isolieren sucht.

2. Über den Nachweis von Verfälschungen von Quebrachoextrakt von Th. Körner und Paul Düllberg. Von größerer praktischer Bedeutung ist infolge der Preisverhältnisse der Nachweis anderer Gerbstoffe im Quebrachogerbstoff, namentlich kommt Mangrovenextrakt in Frage. Diesen weist man dadurch nach, daß man zunächst die zu untersuchende Lösung mit Alkohol versetzt, bis nichts mehr abgeschieden wird. Danach werden aus der alkoholischen Lösung durch Äther 4 Fraktionen abgeschieden. Die erste Fraktion besteht im wesentlichen aus Mangrovengerbstoff, was aus dem Kohlenstoffgehalt von 58,9% hervorgeht. Der Kohlenstoffgehalt der letzten Fraktion von 62,36% kommt dem des Quebrachogerbstoffs (= 63,35%C) nahe. Andere Extrakte im Quebracho weist man so nach, daß man zur Lösung des Extraktes in wenig heißem Wasser Alkohol zugibt, bis nichts mehr ausfällt. Die alkoholische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, vom Niederschlag (= Fraktion a) abgegossen und die Flüssigkeit wiederum mit Äther gefällt (= Fraktion b). Beide Fraktionen werden in Alkohol gelöst und aus jeder Lösung durch Äther zwei Fraktionen abgeschieden. Die beiden letzten Fraktionen werden analysiert. Bei reinem Quebrachoextrakt haben beide Fraktionen einen Kohlenstoffgehalt von 62—63%, bei Anwesenheit fremder Extrakte hat die eine Fraktion unter 60% Kohlenstoff. Um die Konstitution der Gerbstoffe aufzuklären, ist die Methode von Zeisel angewandt worden, die darauf beruht, daß durch siedenden Jodwasserstoff aus Alkyläthern Jodalkyl abgespalten und durch Einleiten in alkoholische Silbernitratlösung in Jodsilber übergeführt wird; leider sind bis jetzt noch keine brauchbaren Resultate erhalten worden, dagegen lassen Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode erkennen, daß das Molekulargewicht der Gerbstoffe in Eisessig- und Phenollösung der aus der Elementaranalyse sich ableitenden einfachen Bruttoformel entspricht. In wässeriger und alkoholischer Lösung ist das Molekulargewicht viel größer, d. h. es liegen dann kolloidale Lösungen vor. *Schröder.*

Johannes Paeßler. Über die Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbeextrakten hergestellten Brühen. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 60, 61, 62, 63, 64. Vers.-Anst. f. Lederind. zu Freiberg i. S.)

In einer früheren Arbeit hat der Autor nachgewiesen, daß aus schwachen Myrobalanenbrühen beim Stehen in kurzer Zeit beträchtliche Gerbstoffausscheidungen stattfinden, daß dagegen beim Lagern von Myrobalanenextrakten beträchtliche Verluste von Gerbstoffen durch Ausscheidung im allgemeinen nicht zu befürchten sind. Neuerdings sind die Versuche über die Abnahme des Gerbstoffgehaltes beim Stehen der Lösungen auf die gebräuchlichsten Gerbstoffe ausgedehnt worden. Bei Verwendung von Brühen von 2° Bé. und 60tägigem Stehen erleiden Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Sumach, Quebrachoholz und -extrakt und Gambir keine oder keine merkliche Abnahme an Gerbstoff. Eine mittlere Abnahme (von 8—16%) weisen Eichenrinde, Fichtenrinde, Eichenholz, Kastanienholzextrakt und Knoppern auf. Bei Trillo, Myrobalanen, Valonea und Dividivi tritt eine beträcht-

Digitized by Google

liche Verminderung (23—29%) ein. Der lediglich durch Diffusionsvorgänge bedingte Gerbeprozeß wird durch die Ausscheidung unlöslicher Gerbstoffe insofern benachteiligt, als die Ausscheidung einen direkten Verlust an Gerbstoff bedeutet, und durch die ausgeschiedenen Stoffe die Diffussion erschwert und somit der Gerbprozeß verlangsamt wird. *Schröder.*

Ed. Nihoul und **L. Van de Putte. Über den Einfluß der in natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate bei der Extraktion der Gerbstoffe.** (Collegium 1904, Nr. 92—99.)

In einer früheren Arbeit hat Nihoul nachgewiesen, daß durch den Gehalt des Wassers an Mineralstoffen ein Verlust an Gerbstoffen verursacht wird beim Auslaugen von Gerbmaterialien. Da die durch Paeßler erhaltenen Resultate im Widerspruch mit diesem Ergebnis stehen, haben die Verff. diese Untersuchungen wieder aufgenommen. Sie haben verschieden konzentrierte Lösungen sowohl der Chloride als auch der Sulfate von Natrium, Calcium und Magnesium verwendet, damit Gerbstofflösungen von Eichenrinde, Fichtenrinde und Sumach hergestellt, und vergleichen die Analysenresultate der gewonnenen Extrakte mit den Resultaten, die mittels destilliertem Wasser erhaltene Extrakte liefern. Die aufs neue erwiesenen Verluste an Gerbstoff beim Auslaugen mit mineralstoffhaltigem Wasser sind bei den Sulfaten größer als bei den Chloriden, hängen aber auch von der Natur des Kations ab bei gleichem Anion und sind außerdem verschieden bei den verschiedenen Gerbmaterialien. In der Praxis ist es nicht angängig, hartes Wasser durch Behandlung mit Natriumcarbonat weich zu machen, da an Stelle der ausfallenden Carbonate von Calcium und Magnesium entsprechende Mengen von Natriumchlorid und Natriumsulfat in das Wasser gelangen, die ebenfalls schädlich sind, vielmehr muß das ungeeignete harte Wasser durch ein möglichst reines ersetzt werden (eventuell Regenwasser sammeln). Ferner ist gezeigt, daß die Menge der vom Hautpulver absorbierten mineralischen Bestandteile zunimmt, und zwar ist deren Menge sowohl von dem Salz als auch von dem Gerbstoff abhängig. Bei dem Aschengehalt von fertigem Leder ist das zu beachten. Die Verff. erklären die Vorgänge mit Hilfe der Dissoziationserscheinungen, was in Anbetracht der Tatsache, daß die Wirkung der Salze der Molekulargröße entspricht, einleuchtet. *Schröder.*

Johannes Paeßler. Über den Einfluß der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmaterialien. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 66 und 67. Vers.-Anst. f. Lederind. zu Freiberg i. S.)

Im Gegensatz zu den Resultaten von Nihoul und Martinez hat Paeßler schon früher gefunden, daß die in natürlichen Wässern gelösten Kalk- und Magnesiasalze beim Auslaugen von Gerbmaterialien keine wesentlichen Gerbstoffverluste bewirken. Durch eine neuerdings veröffentlichte Arbeit von Nihoul, deren Ergebnisse wiederum das Eintreten von Gerbstoffverlusten beim Auslaugen mit chlorid- und sulfathaltigem Wasser beweisen, hat sich Paeßler veranlaßt gesehen, den Einfluß von Lösungen mit einem Gehalt von ein Promille an Kochsalz, Chlorcalcium und Chlormagnesium beim Auslaugen von Gerbmaterialien zu studieren. Er hat die gleichen Gerbmaterialien wie Nihoul untersucht und wiederum gefunden, daß bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Sumach und Myrobalanen keine oder nur ganz geringe Verluste an Gerbstoff eintreten. Dagegen hat er bei Trillo einen Verlust bis zu 10% Gerbstoff nachgewiesen. Wenn auch in der gerberischen Praxis so große Verluste wie hier beim Laboratoriumsversuch nicht eintreten werden, so ist der Verf. doch der Meinung, daß zur Extraktion am besten ein möglichst weiches und an Mineralstoffen armes Wasser zu verwenden sei. Besonders ist das bei der Herstellung von Handelsextrakten zu berücksichtigen, da die Untersuchung gleichzeitig ergeben hat, daß Chlornatrium, Chlorcalcium und besonders Chlormagnesium die Lösung von organischen Nichtgerbstoffen bewirken. Das hat zur Folge, daß zwar ein höheres Rendement an Extrakt erhalten wird, aber die Qualität leidet darunter, weil das Verhältnis von Gerbstoff zu Nichtgerbstoff zu ungunsten des ersteren verschoben ist. *Schröder.*

Johannes Paeßler. Über die Ergebnisse von vergleichenden Gerbeextraktanalysen. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 81, 82, 84, 85—87.)

Nach Vereinbarung einer möglichst eng gefaßten und streng einzuhaltenden Untersuchungsmethode sind im Laboratorium der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. S. von Sluyter und Du Bois-Reymond, in den Gerb- und Farbstoffwerken H. Renner & Co., Hamburg von Klenk, zum Teil auch in den Fabriken von Dörr & Reinhart in Worms von Kathreiner 15 flüssige und 4 feste Extrakte untersucht worden. Die Differenzen im Gerbstoffgehalt bei den flüssigen Extrakten liegen zwischen 0,4 und 1,3% (im Mittel 0,9%). Bei den unvermeidlichen Fehlerquellen der Gerbstoffanalyse wird man mit derartigen Differenzen wohl immer rechnen müssen. Die etwas größeren Differenzen bei den festen Extrakten sind zum Teil auf nicht vollständig gleiche Analysenmuster zurückzuführen, zum Teil sind sie auch darauf zurückzuführen, daß von festen Extrakten infolge ihres höheren Gerbstoffgehaltes geringere Mengen zur Analyse verwendet werden, und sich dann die Analysenfehler in höherem Maße geltend machen. Ferner hat sich gezeigt, daß die direkte Wasserbestimmung Werte von größerer Übereinstimmung als die indirekte Methode ergibt. Diejenigen Punkte der Analysenmethode, die eine gegen früher etwas abweichende bzw. engere Fassung erhalten haben, sollen auf der nächsten Konferenz zu Beschlüssen erhoben werden, es sind die folgenden: 1. Die Wasserbestimmung hat auf direktem Wege zu erfolgen. 2. Das Trocknen kann auch im Möslingerschen Trockenschrank geschehen. 3. Alle Lösungen sind durch Filter von Schleicher & Schüll, Nr. 605, extrahart, 18,5 cm Durchmesser zu filtrieren und die ersten 300 ccm zu verwerfen. *Schröder.*

J. Gordon Parker und **E. Munro Payne. Eine neue Methode der Gerbstoffanalyse und von Gerbmaterialien. Diskussion über die „Totalleimabsorption".** (J. Soc. Chem. Ind. 1904, 1074.)

Trotman hat beobachtet, daß die Absorption

Digitized by Google

durch Leimlösung dann größer ist, wenn man nach dem Umschütteln mit der Leimlösung sofort analysiert, nach einiger Zeit erscheint die Absorption dagegen geringer. Er hat Differenzen bis zu 5% festgestellt. Zur Erklärung berichtet Parker, daß namentlich beim Versetzen von Sumachlösungen mit Leimlösung anfangs ein Niederschlag von basisch gallussauren Salzen entsteht, der später wieder verschwindet. *Schröder.*

J. T. Wood und **S. R. Trotman. Über Collin.** (J. Soc. Chem. Ind. 1904, Nr. 22.)
In einer Arbeit von Parker und Payne über eine neue Gerbstoffbestimmungsmethode mit Hilfe von besonders präparierter Gelatine ist die Behauptung aufgestellt, daß dieses Gelatinepräparat, dem der Name Collin gegeben ist, ein reines, vollständig von Calcium befreites Kollagen darstellt. Bei einer Nachprüfung der Arbeit durch die Verff. hat sich gezeigt, daß das Collin aus einem Gemisch von hydrolysierter Gelatine und Gelatosen besteht. Das Verhältnis beider hängt von der Temperatur und Länge des Erhitzens ab. In einer guten Handelsgelatine wurde der Gesamtstickstoff und der durch Zinksulfat fällbare Stickstoff bestimmt und der Gehalt an reiner Gelatine berechnet. Aus dieser Gelatine wurden zwei Collinlösungen hergestellt, die eine genau nach der Vorschrift von Parker und Payne, die andere wurde 20 Minuten länger auf dem Wasserbad erhitzt. Die erstere Lösung erhielt außer unveränderter Gelatine nur noch Pepton, und zwar entsprach die Gesamtmenge beider dem ursprünglich ermittelten Stickstoffgehalt. Die andere Lösung enthielt Gelatine und Pepton in einem anderen Verhältnis und auch noch niedere stickstoffhaltige Körper. Da alle diese in der Lösung vorhandenen Substanzen ein verschiedenes Fällungsvermögen gegen Tannin haben und man Lösungen von konstanter Zusammenstellung nicht herzustellen vermag, ist dadurch eine bedenkliche Fehlerquelle gegeben. In einer Debatte weist Parker darauf hin, daß die Verff. nicht, wie er, Hautgelatine, sondern Knochengelatine verwendet haben, die einen beträchtlichen Gehalt an Chondrin aufweist. *Schröder.*

Johannes Paeßler. Zur Gerbmaterialverfälschung. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 56—57. Vers.-Anst. f. Lederind. zu Freiberg i. S.)
Durch die Mitteilung einer ausländischen Gerbmaterialimportfirma, daß in Smyrna seit einiger Zeit Verfälschungen der Valonea durch Zusatz geringwertiger bzw. wertloser Materialien vorgenommen werden, hat sich Paeßler veranlaßt gesehen, die von dieser Firma übersandten Muster zu untersuchen. Er hat gefunden, daß die Muster im wesentlichen aus gemahlenen Eicheln mit mehr oder weniger großen Beimengungen von Sand, Steinchen, Erde, Blattresten usw. bestehen, mithin hat tatsächlich eine Fälschung stattgefunden. Die im ersten Vierteljahr 1904 von der Versuchsanstalt für Lederindustrie untersuchten 10 Valonen- und Trillomuster zeigen dagegen normale Werte für Gerbstoffgehalt, sind also nicht gefälscht. *Schröder.*

Howard Priestman. Die mikroskopische Untersuchung von Sumachverfälschungen. (J. Soc. Chem. Ind. 1905, 231—234. 23./8. Leeds.)
Um Verfälschungen des Sumachs durch andere pflanzliche Materialien auf mikroskopischem Wege nachzuweisen, hat der Verf. eine Anzahl Salpetersäurepräparate hergestellt und beschreibt an der Hand von 24 Abbildungen den anatomischen Bau und das Verhalten derselben. Es handelt sich um Rhus Coriaria, Pistacia lentiscus, Rhus Metopium, Coriaria myrtifolia, Rhus glabra, Colpoon compressa, Ailanthus glandulosa, Tamarix africana, Rhus Cotinus, Vitis vinifera, Ceratonia siliqua Arbutus unedo. *Schröder.*

L. Manstetten. Natronalaun in der Gerberei. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 108 u. 109. Deutsche Gerberschule zu Freiberg i. S.)
Neuerdings ist Natronalaun in einem hohen Grad von Reinheit und zu einem wesentlich billigeren Preise als Kalialaun im Handel zu haben. Da sich der Natronalaun durch einen größeren Gehalt an Aluminium auszeichnet und leichter löslich ist als Kalialaun, so wird er mit Vorteil an Stelle des letzteren verwendet. Durch Versuche in der Lehrgerberei der deutschen Gerberschule ist festgestellt, daß unangenehme Nebenwirkungen bei der Benutzung nicht zutage treten, wohl aber wird durch Natronalaun bei mindestens gleicher Qualität des erzeugten Leders ein wesentlich günstigeres Rendement als bei Kalialaun erzielt. *Schröder.*

Alan A. Claflin. Schnellgerbeprozeß für Sohlleder. (J. Soc. Chem. Ind. 1905, 387. 29./4.)
Der Verf. weist zunächst auf die bedeutenden Umwälzungen hin, die seit Einführung der Chromgerbung und der Verwendung von Gerbeextrakten in der Gerberei eingetreten sind, und betrachtet die pekuniären Vorteile, die die Schnellgerbmethoden mit sich bringen. Er kritisiert dann die verschiedenen Schnellgerbverfahren, die bis zum Jahre 1880 zurückreichen, bespricht eingehend die ihm näher bekannten Verfahren und empfiehlt Verbesserungen. Aus Untersuchungsergebnissen von nach alter und neuer Methode hergestellten Ledern kann man ersehen, daß beide Methoden gleich gutes Leder liefern. Die jetzt zur Erzeugung eines guten Sohlleders erforderliche Zeit von 30 Tagen hofft der Autor noch etwas verkürzen zu können und ist überzeugt, daß in Zukunft alles Sohlleder durch Schnellgerbung hergestellt werden wird. *Schröder.*

Henri de Marneffe. Verfahren und Vorrichtung zum Schnellgerben von Häuten. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 150. Lüttich.)
Die zu gerbenden Häute werden auf einen Rahmen von der Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipedons so aufgespannt, daß der Innenraum des gebildeten Körpers vollkommen dicht gegen außen abgeschlossen ist. Gitterförmige, verschiebbare Rahmen unterstützen die Häute von innen. Die bespannten Rahmen werden in ein dicht verschließbares Gefäß gebracht und da hinein Gerbebrühe gepumpt. Alsdann wird die Gerbstofflösung durch die Häute gepreßt und fließt in einem durch den Behälter durch nach außen führenden Rohr ab. Unter Aufnahme von Gerbstoff wandelt sich die Haut in Leder um. Anstatt die Lösung durchzupressen, kann man sie auch durchsaugen. Der Apparat, der in Deutschland patentiert ist, kann auch dazu dienen, Haut zu trocknen oder zu ölen; in diesem Falle preßt man Luft bzw. Öl durch. *Schröder.*

Digitized by Google

Henri de Marneffe. Vergleich zwischen der Gerbung durch hydrodynamischen Druck und den jetzigen Gerbesystemen. (Günthers Gerber-Ztg. 1905, Nr. 6. Lüttich.)

Der Vergleich der bisherigen Gerbemethoden mit der Gerbung durch hydrodynamischen Druck fällt sehr zugunsten der letzteren aus. Der von dem Verf. schon in einer früheren Veröffentlichung beschriebene Apparat (vgl. das vorstehende Referat) gestattet, dem Verlauf der Gerbung jeden Augenblick zu folgen. Die Gerbebrühen beanspruchen beim Durchdringen der Haut den Zerreißungskoeffizienten nicht mehr als ein Dreißigstel. Die bisher notwendigen Operationen des Äscherns, Schwellens und Enthaarens, bei denen beträchtliche Mengen Hautsubstanz zerstört werden, sind vollständig ausgeschaltet, und das erzeugte Leder ist im Vergleich zu dem nach alter Methode hergestellten viel dichter. Dabei ist die Schnelligkeit der Gerbung die höchste bisher erreichte und der Verbrauch an Gerbmaterial ein minimaler. Leider sind die Ausführungen des Verf. nicht durch zahlenmäßige Belege gestützt. *Schröder.*

Ed. Nihoul. Über die Möglichkeit der Gerbung mittels hydrodynamischen Druckes. (Günthers Gerber-Ztg. 1905, Nr. 12. Industriechemisches Laboratorium der Universität Lüttich.)

Es sind eine Anzahl Lederproben, die durch Gerbung mittels hydrodynamischen Druckes erzeugt waren, untersucht worden. Das Leder zeichnet sich durch eine hohe Zerreißfestigkeit (bis zu 500 kg pro qcm) aus. Die Rendementszahlen von 193,7, 215 und 235,1 wurden bei einer Gerbdauer von 60 Stunden bzw. 46 Stunden und 72 Stunden erhalten, und dabei war angewendet worden Eichenbrühe von 1°, bzw. Mimoserextrakt mit 1% Tannin bzw. Eichenlohbrühe von 1°. Bemerkenswert ist, daß zehn der untersuchten Proben einer Gerberei in Waremme, die bereits mit hydrodynamischem Druck arbeitet, entstammen. *Schröder.*

Henri de Marneffe. Welche Schlüsse lassen sich aus dem Artikel von Dr. Ed. Nihoul: „Über die Gerbung mittels hydrodynamischen Druckes," ziehen? (Günthers Gerber-Ztg. 1905, Nr. 23 und 24. Lüttich.)

Es sind eine Anzahl mittels hydrodynamischen Druckes gegerbte Leder von Paeßler, Freiberg, Krutwig, Lüttich und Youl und Griffitt, London, untersucht worden. Die Resultate werden mit denen von Nihoul erhaltenen und den mittleren Werten für auf gewöhnlichem Wege erhaltenem, belgischem Leder verglichen. Während Nihoul den Schluß zog, daß durch die neue Methode Produkte von zufriedenstellender Qualität sowohl in bezug auf Gerbung als auch auf Widerstandsfähigkeit und Solidität erzeugt werden, folgert Marneffe aus den Ergebnissen der genannten Analytiker (höchste Werte für Durchgerbungszahl = 58,9, Rendementszahl = 244,5 und Zerreißfestigkeit pro qcm = 500 kg), daß Produkte von durchaus vortrefflicher Qualität in bezug auf Gerbung erzielt wurden, die eine unvergleichliche Zähigkeit besitzen. *Schröder.*

H. Chas. Lamb und J. W. Lamb. Die Bestimmung der Schwefelsäure im Leder. (Collegium 1904, Nr. 93.)

Da die Buchbinder von dem von ihnen verarbeiteten Leder fordern, daß dieses keine freie Schwefelsäure enthält, ist die Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure für den Lederchemiker von Wichtigkeit geworden. Die Verff. haben Versuche über diesen Gegenstand angestellt und schlagen eine Modifikation der von W. T. Muller ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfaten in Wein und dgl. vor. Man erzielt eine Genauigkeit von 0,01—0,02%. 5 g Leder werden mittels 10%iger Natronlauge in Lösung gebracht, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, eventuell organische Substanz abfiltriert, das Filtrat eingedampft, geglüht und der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit salzsaurer Benzidinlösung gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge titriert. Ferner werden 5 g Leder am besten in einer Sauerstoffatmosphäre verascht (zuletzt vor dem Gebläse), die Asche in Salzsäure gelöst und wieder mit Benzidinlösung gefällt und wie oben verfahren. Bei der ersten Filtration erhält man die freie und gebundene Schwefelsäure, bei der letzten nur die gebundene Schwefelsäure. *Schröder.*

W. Appelius. Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern und Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen. (Günthers Gerber-Ztg. 1904, Nr. 28, 29 u. 30. Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. S.)

Wenn es sich darum handelt, Chrombestimmungen von Leder in größerer Anzahl, in kurzer Zeit und möglichst genau auszuführen, so verfährt man nach Appelius, der eine vergleichende Prüfung der bis jetzt üblichen Methoden vorgenommen hat, wie folgt: Nachdem das Leder verascht ist, wird die Asche im Platintiegel mit Soda, Kaliumcarbonat und Kaliumchlorat zusammengeschmolzen und die gebildete Chromsäure mit Natriumthiosulfat titriert. Die quantitative Trennung von Chrom und Aluminium nimmt der Verf. in der Weise vor, daß er die Asche zunächst wieder der Oxydationsschmelze unterwirft. Die Lösung der Schmelze wird mit Alkohol und Salzsäure reduziert, durch Ammoniak das Chrom und Aluminium gefällt und die Summe der Oxyde gewogen. Letztere werden wiederum der Oxydationsschmelze unterworfen und die Chromsäure mit Natriumthiosulfat titriert. *Schröder.*

Verfahren und Vorrichtung zum Schnellgerben von Häuten. (Nr. 155 974. Kl. 28a. Vom 30./12. 1903 ab. Henri de Marneffe in Lüttich.)

Aus den Patentansprüchen: Verfahren zum Schnellgerben von Häuten, die über Rahmen gespannt und einseitig der Wirkung der Gerbbrühe unter Druck unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die auf feste Rahmen gespannten Häute durch verschiebbar angeordnete gitterförmige Rahmen unterstützt, durch deren Verschiebung die jeweiligen Auflageflächen der Häute auf den Stäben der Rahmen verlegt werden, so daß eine vollkommene und gleichmäßige Durchgerbung der Häute erzielt wird. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung pergamentartiger Haut aus Darmoberhaut. (Nr. 163 188. Kl. 28a. Vom 4./10. 1904 ab. Zephyrleder.

Digitized by Google

Fabrik, G. m. b. H. vorm. Trenckmann & Co. in Schöneberg b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von pergamentartiger Haut aus Darmoberhaut, insbesondere derjenigen des Blinddarms, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise entfetteten und in einem Seifenbade aufgeweichten Häutchen mit einer kräftigen Sodalösung behandelt werden, worauf sie, wie üblich, auf Rahmen gespannt, in heißer Luft rasch getrocknet werden. —

Die bisher aus dem Ausgangsmaterial erhaltenen Leder waren nach dem Anfeuchten mehr oder weniger durchscheinend und deshalb für viele Zwecke nicht verwendbar. Das nach vorliegendem Verfahren erhaltene pergamentartige Produkt ist dagegen schneeweiß, außerdem sehr fest und auf beiden Seiten gleichmäßig glatt und weit billiger als sonstiges Pergament. Sehr wichtig ist die rasche Trocknung, da nur in diesem Falle das weiße Produkt erhalten wird. Das Produkt eignet sich wegen seiner geringen Porosität insbesondere zum Verschließen von mit Riechstoffen gefüllten Flaschen. *Karsten.*

Verfahren zum Färben von Leder mit Sulfinfarbstoffen. (Nr. 163 621. Kl. 8*m*. Vom 18./6. 1904 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Leder mit Sulfin-(Schwefel-)farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel dieser Farbstoffe die Formaldehydverbindung der hydroschwefligen Säure (Hyraldit) benutzt. —

Das Verfahren unterscheidet sich von den Färbeverfahren im Schwefelalkalibade unter Zusatz von Schutzmitteln, wie Glykose und Formaldehyd, durch die Abwesenheit des Schwefelalkalis. Infolgedessen kann das Verfahren für Leder jeder Gerbung angewendet werden. Die Benutzung der Verbindungen von Formaldehyd und hydroschwefliger Säure ist auch nicht mit der bei vegetabilischen Fasern anwendbaren Hydrosulfitküpe der Schwefelfarbstoffe vergleichbar, da letztere auf Leder keine genügende Fixierung hervorbringt. *Karsten.*

Verfahren zum Färben von Leder. (Nr. 164 504. Kl. 8*m*. Vom 5./6. 1904 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Leder, darin bestehend, daß man das Leder mit Lösungen der durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzosulfosäure:

$$(NO_2 : SO_3H : Cl = 1 : 3 : 4)$$

und m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin oder Chlor-m-phenylendiamin und darauf folgende Reduktion entstehenden Amidodiphenylaminsulfosäuren bei Gegenwart von Oxydationsmitteln mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Teerfarbstoffen behandelt. —

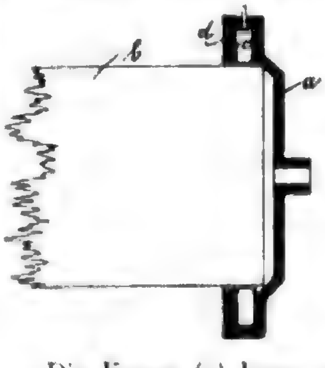
Man erhält auf Chromleder graublaue bis blauschwarze Töne, während auf gewöhnlichem Leder graue bis grauschwarze Färbungen erzeugt werden. Als Oxydationsmittel dienen z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Chromat, Eisensalze. Der Zusatz von Farbstoffen dient zur Nuancierung. Der erhaltene Effekt ist wesentlich verschieden von dem auf Pelzen, Haaren u. dgl. mittels p-Amido-p-oxydiphenylamins erhaltenen Färbungen (Pat. 149 676 s. diese Z. **17**, 474 [1904]). Dieser Körper liefert auf Leder keine brauchbaren Färbungen, während umgekehrt die im vorliegenden Verfahren benutzten Sulfosäuren Haare usw. kaum färben. *Karsten.*

Verfahren zum Behandeln von Korken mit desinfizierend wirkenden Gasen oder Dämpfen. (Nr. 162 836. Kl. 38*h*. Vom 13./8. 1904 ab. Hugo Gronwald in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Behandeln von Korken mit desinfizierend wirkenden Gasen oder Dämpfen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Korke vor, während und nach der Behandlung mit den desinfizierenden Gasen, z. B. Formaldehyd, einer Trockenerwärmung bis zu 100° aussetzt, zum Zweck, eine vollständige Sterilisierung der Korke durch Öffnung der Poren und Verhinderung der Kondensation der mit dem Formaldehyd mitgeführten Wasserdämpfe zu erhalten, nach geschehener Desinfektion den Formaldehyd rasch zu verdrängen und die Korke warm und trocken für die nachfolgende Paraffinierung und dgl. zu erhalten. *Wiegand.*

Vorrichtung zum Imprägnieren und Färben von Holz. (Nr. 162 784. Kl. 38*h*. Vom 15./10. 1903 ab. Georg Kron in Kopenhagen.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Vorrichtung zum Imprägnieren und Färben von Holz, gekennzeichnet



durch einen Schlauch (c) aus elastischem Material, der in dem Raum zwischen dem Holzstamm (b) und der Kappe (a) angeordnet ist und behufs Abdichtung zwischen Kappe (a) und Holzstamm (b) mittels Flüssigkeit, Luft oder Gas aufgepumpt wird.

Die Kappe (a) kann sich so weit über den Baumstamm hin erstrecken, wie dies zweckmäßig oder notwendig erscheint, eventuell auch den Stamm der ganzen Länge nach bedecken, während nur das eine Stirnende behufs Abfluß der Farb- oder Imprägnierungsflüssigkeit frei bleibt. *Wiegand.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Edelmetallproduktion der Welt. Wie in früheren Jahren lassen wir nachstehend eine der „Mineral Industry" (vol. XIII) entnommene Zusammenstellung der Weltproduktion von Gold und Silber während der Jahre 1903 und 1904 folgen. Sie beruht zum größeren Teil auf amtlichen Quellen, die Angaben für die Vereinigten Staaten von Amerika sind diejenigen der Münze in Washington.

Digitized by Google

Produktion von Gold.

	1903 Doll.	1904 Doll.
Nordamerika:		
Vereinigte Staaten .	73 591 700	80 723 200
Kanada	18 843 590	16 400 000
Neufundland	141 477	209
Mexika	11 511 530	12 605 300
Zusammen:	104 088 297	109 728 709
Zentralamerika:	1 875 001	1 120 700
Südamerika:		
Argentinien	30 000	9 200
Bolivien	19 520	3 000
Brasilien	2 274 000	2 032 984
Chile	665 000	636 900
Colombia	2 724 000	2 032 984
Ecuador	275 000	132 900
Guayana (brittisch) .	1 611 000	1 460 580
Guayana (holländisch)	438 564	520 212
Guayana (französisch)	2 101 000	1 788 800
Peru	716 567	399 654
Uruguay	57 800	25 368
Venezuela	300 000	300 000
Zusammen:	11 212 451	9 342 582
Europa:		
Österreich-Ungarn .	2 251 086	2 240 166
Deutschland	1 707 650	1 817 288
Italien	31 663	44 000
Norwegen	7 404	7 234
Portugal	864	827
Rußland	24 980 320	25 075 358
Spanien	5 382	5 312
Schweden	33 900	42 235
Türkei	20 607	29 000
Großbritannien . . .	102 339	102 400
Zusammen:	29 141 215	29 363 820
Afrika:		
Madagaskar	1 139 963	1 345 121
Rhodesia	4 174 513	4 820 223
Transvaal	61 259 281	78 122 701
Westküste	1 239 807	1 500 000
Zusammen:	67 813 564	85 788 045
Asien:		
Borneo (britisch) . .	725 000	723 450
China	6 500 000	4 500 000
Ostindien (holländisch)	501 000	662 500
Indien	11 140 069	11 602 464
Japan	2 086 657	4 500 000
Korea	3 500 000	1 000 000
Malaienhalbinsel . .	325 000	392 522
Zusammen:	24 777 726	23 380 936
Australien einschl. Neuseeland	89 220 102	87 100 852
Nicht speziell aufgeführte Länder . . .	1 500 000	1 500 000
Rekapitulation:		
Nordamerika	104 088 297	109 728 709
Zentralamerika . . .	1 875 001	1 120 700
Südamerika	11 212 451	9 342 582
Europa	29 141 215	29 363 820
Afrika	67 813 564	85 788 045
Asien	24 777 726	23 380 936
Australien	89 220 102	87 100 852
Nicht speziell erwähnte Länder	1 500 000	1 500 000
Gesamtproduktion: . .	329 628 356	347 325 644

Die Entwicklung der Goldproduktion der Welt mag aus folgender Tabelle entnommen werden:

Jahre:	Durchschnittlich Doll.
1851—1855	132 701 302
1856—1860	134 070 945
1861—1865	122 977 779
1866—1870	129 602 578
1871—1875	115 566 164
1876—1880	114 576 000
1881—1885	101 614 811
1886—1890	112 409 599
1891—1895	162 724 688
1896—1900	261 906 948
1901	260 877 429
1902	298 412 993
1903	329 628 356
1904	347 325 644

Abgesehen von der bedeutenden Zunahme der Produktion in Transvaal sind keine sehr bemerkenswerten Veränderungen zu verzeichnen. Australien hat seine leitende Stellung behauptet, was hauptsächlich auf die große Ausbeute aus den Minen in Westaustralien zurückzuführen ist. Die Vereinigten Staaten von Amerika stehen nach wie vor an zweiter Stelle, während das Transvaal trotz der Steigerung der Produktion um 16 863 420 Doll. oder 27,5% dem vorhergehenden Jahre gegenüber, sich noch mit dem dritten Platz begnügen muß. Doch dürfte es in absehbarer Zeit an die zweite, wenn nicht an die erste Stelle rücken. Bemerkenswert ist, daß die russische Produktion trotz der kriegerischen Vorgänge in Sibirien nicht nur nicht zurückgegangen, sondern eine wenn auch nicht erwähnenswerte Zunahme erfahren hat. Der Rückgang der kanadischen Goldproduktion, welche an fünfter Stelle rangiert, um 2 443 390 Doll. oder 13,4% dem Vorjahre gegenüber, erklärt sich durch die geringere Ausbeute in dem Yuker-Territorium. Wie dies regelmäßig bei dem Goldseifenbergbau in anderen Distrikten zu beobachten gewesen ist, so macht auch jene Gegend gegenwärtig, nachdem die ersten reichen Seifen erschöpft sind, eine Zeit der Depression durch, die zweifellos weichen wird, sobald der Abbau in einer mehr systematischen und allgemeinen Weise in Angriff genommen wird.

Produktion von Silber.

	1903 Troy-Unzen[1] Feinsilber	1904 Troy-Unzen Feinsilber
Nordamerika: .		
Vereinigte Staaten .	54 300 000	57 786 100
Kanada	3 198 581	3 718 668
Mexiko	67 832 760	60 808 879
Zusammen:	125 331 341	122 313 647
Zentralamerika:	2 100 000	655 357
Südamerika:		
Argentinien	50 000	66 153
Bolivien	6 614 957	6 083 333
Chile	1 650 000	868 067
Colombia	2 000 000	946 066
Ecuador	40 000	—
Peru	5 491 349	4 667 047
Uruguay	1 000	1 093
Zusammen:	15 847 306	12 631 759

[1]) 1 Troy-Unze = 31,103 g.

Digitized by Google

	1903	1904
Europa:		
Österreich	1 279 972	1 254 888
Ungarn	619 877	643 000
Frankreich	751 890	609 638
Deutschland	5 830 000	12 532 938
Griechenland	1 090 367	895 172
Italien	784 084	757 777
Norwegen	240 898	257 200
Rußland	260 776	172 912
Spanien	4 090 000	4 876 076
Schweden	32 298	20 923
Türkei	486 297	564 685
Großbritannien	174 896	174 517
Zusammen:	15 641 355	22 759 726
Asien:		
Holländ.-Ostindien	124 678	175 479
Japan	1 770 152	3 208 620
Zusammen:	1 894 830	3 384 099
Australien	11 909 040	14 558 892
Afrika	450 000	486 408
Nicht speziell erwähnte Länder	48 216	50 126
Rekapitulation:		
Nordamerika	125 331 341	122 313 647
Zentralamerika	2 100 000	655 357
Südamerika	15 847 306	12 631 759
Europa	15 641 355	22 759726
Asien	1 894 830	3 384 099
Australien	11 909 040	14 558 892
Afrika	450 000	486 408
Nicht speziell erwähnte Länder	48 216	50 126
Gesamtproduktion	173 222 088	176 840 014

Innerhalb der letzten 30 Jahre hat sich die Weltproduktion von Silber folgendermaßen gestaltet:

Jahr	Troy-Unzen Feinsilber
1875	63 317 014
1880	79 731 936
1885	96 250 831
1890	134 404 104
1895	182 220 228
1900	180 093 364
1901	174 851 391
1902	164 560 358
1903	173 222 088
1904	176 840 014

Die letztjährige Produktion weist dem vorhergehenden Jahre gegenüber eine Zunahme um 3 617 926 Troy-Unzen oder 2,1% auf, trotzdem sie in Mexiko, welches Land hier an der Spitze steht, um mehr als 7 Millionen Unzen zurückgegangen ist. Die Vereinigten Staaten von Amerika stehen auch bei diesem Metall an 2. Stelle, und Australien nimmt den 3. Platz ein. Deutschland würde nach der obenstehenden Statistik an 4. Stelle rangieren, indessen schließt die für dieses Land angegebene Produktion nicht nur das aus heimischen, sondern auch aus importierten Erzen gewonnene Silber ein. Hierdurch erklärt sich auch die enorme Zunahme der deutschen Silberproduktion um nahezu 7 Mill. Troy-Unzen oder über 100%. *D.*

Die Konsolidierung der kanadischen Chemikalien- und Drogenindustrie. Wie bereits früher in dieser Zeitschrift (**18**, 677, [1905]) berichtet worden ist, hat sich die konsolidierende Tendenz der Gegenwart nunmehr auch auf die Chemikalien- und Drogenindustrie des „Dominion" erstreckt und das Resultat der hierüber gepflogenen Verhandlungen ist die Bildung der „National Drug and Chemical Co. of Canada" gewesen. Auf einer kürzlich in Toronto abgehaltenen Versammlung haben 20 der bedeutendsten Engroshäuser ihren Beitritt zu derselben erklärt, und am 7. Dezember wird eine allgemeine Aktionärversammlung in Montreal stattfinden, um die Verschmelzung zu ratifizieren. Von der Regierung ist der neuen Gesellschaft bereits ein Privilegium bewilligt worden. Als Mitglieder sind darin benannt: Alfred Bickerton Evans, Charles Lyman, James Wilson Knox, Frederick Gold Lyman, William Simons Kenny, Theophilus Hatton Wardleworth, alle in Montreal; John James Evans in Liverpool; Francis Cook Simpson und James Bayne Hattie in Halifax; James Mattinson in London; Charles Widdrington Turpling, George Rutherford und William Charles Niblett in Hamilton; Henry Ward Barber und Charles Thomas Nevins in St. John, Neubraunschweig; Thomas Morrison Henderson und William Henderson in Vancouver; Peter Lamont in Nelson, Britisch-Columbia; David Wesley Bole und Wm. Walter Bole in Winnipeg; Wm. Scott Elliott und George Hellewell Clarkson in Toronto. Das Syndikat erstreckt sich also über das ganze Gebiet vom atlantischen bis zum stillen Ozean. Das Kapital beträgt 6 Millionen Doll., und zwar bestehen 2 750 000 Doll. in mit 7% verzinsbbaren bevorzugten und der übrige Betrag in gewöhnlichen Aktien. Von ersteren werden $^1/_2$ Million Doll. und ebenso ein größerer Betrag der letzteren in Reserve gehalten werden. Öffentlich aufgelegt werden die Aktien nicht. Der Hauptsitz der Gesellschaft wird sich in Montreal befinden. Neben einer allgemeinen Kontrolle des kanadischen Chemikalien- und Drogenmarktes bezweckt die Verschmelzung auch die Errichtung bedeutender Fabriken für gemeinsame Rechnung. Zum Präsidenten der Gesellschaft wird jedenfalls D. W. Bole M. P. in Winnipeg, Manitoba, erwählt werden; als Sekretär wird James Mattinson, Betriebsleiter der London Drug Co. zu London in Ontario genannt. *D.*

„Gründungen" in Mexiko. Schon vor ungefähr 2 Jahren wurden die amerikanischen investierungslustigen Kapitalisten einmal von dem Generalkonsul der Vereinigten Staaten in Mexiko, Edward M. Conley, davor gewarnt, den verlockenden Prospekten der zahlreichen, im Laufe der letzten beiden Jahre gegründeten Kautschuk-Plantagengesellschaften zu großes Vertrauen zu schenken. Natürlich erhob sich darob ein allgemeiner Entrüstungssturm seitens der dadurch angeblich in ihren Interessen betroffenen Kreise, und man verlangte sogar die Abberufung des betreffenden Konsulatsbeamten seitens der amerikanischen Regierung. Jetzt ist dem Staatsdepartement in Washington abermals von dem Konsulat in Mexiko ein ähnlicher Bericht zugegangen, es heißt darin: „Die Amerikaner sollten sich an mexikanischen Unternehmungen nur nach persönlicher Prüfung oder auf Grund eines vertrauenswürdiger Berichtes beteiligen. Sie sollten nicht den

Digitized by Google

Schluß ziehen, daß, weil angesehene Banken in den Vereinigten Staaten als Vermittler für mexikanische Unternehmungen handeln, die Aktien solcher Gesellschaften Wert haben müssen, da diese Vertrauensstellung in der Regel mit der Gesundheit des Unternehmens oder dem Wert der Aktien, welche absolut wertlos sein können, nichts zu tun hat. Aktieninhaber einer amerikanischen Unternehmung, die in Mexiko operiert, sollten sich auf Berichte von anderen Aktieninhabern, welche sich über die Verhältnisse an Ort und Stelle, angeblich in ihrem Interesse, informiert haben, nicht zu sehr verlassen, da sie oft irreleitend und ungenau sind; auch sollten sie der Tatsache, daß leitende Geschäftsleute ihrer Stadt an solchen Unternehmungen beteiligt sind, keinen Wert beilegen. Häufig werden enorme Summen an Mittelspersonen für Konzessionen bezahlt, welche man sich für 100—1000 Doll. von der Regierung hätte beschaffen können". Das deutsche Kapital hat sich im Laufe des letzten Jahrzehntes gerade der Erschließung von Mexiko in sehr bedeutender Weise zugewandt, und die vorstehende Warnung, die sich insbesondere auf bergbauliche Unternehmungen bezieht, dürfte daher nicht nur für die amerikanischen Geldleute von Interesse sein.

Die Eisenerzlager in Togo. Im Auftrage des Kaiserlichen Gouvernements hat der Bezirksgeologe Dr. Koert das von Hupfeld zuerst bekannt gemachte Eisenerzlager von Banyeli untersucht. Nach seinen Mitteilungen liegt das Haupterzlager beim Dorfe Biagpava frei zu Tage. Im Nordwesten des Lagers ermöglicht ein Wasserriß, die Schichtenfolge festzustellen; dort liegt ein Roteisenlager in einer Mächtigkeit von mindestens zwölf Metern. Es scheint hervorgegangen zu sein aus einer Einwirkung eisenhaltiger Wässer auf ursprünglich vorhandenen Kalk oder Dolomit. Nach einer vorläufigen Schätzung könnten aus dem Haupterzlager etwa zwanzig Millionen Tonnen in einem Tagebau gewonnen werden. Das Erz ist, nach dem Aussehen zu urteilen, von recht gleichmäßigem Charakter, nur in einzelnen Lagen tritt Eisenkiesel auf. Westlich vom Hauptlager steht ebenfalls noch brauchbares Erz an von derselben Beschaffenheit, nämlich: am westlichen Gipfel des Dyole in weniger bedeutendem Vorrate und nördlich vom Dorfe Tabali über eine Fläche von etwa 400 Meter im Geviert, in einem etwa 50 Meter über die Umgebung sich erhebenden Hügel.

Nordwest-Rhodesia. Eine Bekanntmachung des Oberkommissars für Nord-Rhodesia besagt, daß die Zölle auf Sprengstoffe bis zum 30. November 1907 aufgehoben werden. *Cl.*

Kristiania. Die nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde Salpeterstickstoff aus der Luft herstellende Fabrik Norges bringt außer dem basischen Kalksalpeter mit 8—9% Stickstoff, auch ein reicheres Produkt mit 13% in den Handel. Dieses Produkt ist durch Entwässern des kristallisierten Salzes dargestellt und wird in gepulvertem Zustande in papiergefütterten Fässern versandt.

Wien. Die Fabrik für pharmazeutische Bedarfsartikel Hammer & Vorsak, welche vor einigen Jahren eine Filialfabrik in Buchau i. B. gründete, hat neuerdings ihren Betrieb wesentlich vergrößert und errichtete in Szakolcza (Neutraer Komitat), Ungarn, eine dritte Fabrik, die bereits Ende v. J. den Betrieb begonnen hat.

Die **Anglo-Galizian Oil Company** hat den mit der Rohölvereinigung „Petrolea" abgeschlossenen Kommissionsvertrag gekündigt, wodurch auch die übrigen Kommittenten der „Petrolea" zur Kündigung ihrer Verträge berechtigt sind. Diese Eventualität dürfte jedoch den Bestand der „Petrolea" nicht berühren. Diese Aktiengesellschaft verfügt nämlich über große Reservoiranlagen, die es ihr ermöglichen, ein lukratives Magazinierungsgeschäft zu betreiben.

In **Dalmatien** beschäftigt man sich gegenwärtig mit einem Projekt, das die Ausnutzung der Kraft das Wasserfalles bei Almissa zum Gegenstand hat, und zwar ist die Errichtung eines Stahlwerkes geplant. In dieser soll Stahl mittels elektrischer Kraft nach dem System Stassano erzeugt werden. Zu diesem Zwecke soll eine Aktiengesellschaft mit 5 Millionen Kapital gegründet werden.

Vor etwa Jahresfrist ist von einem italienischen Konsortium mit der Zementfabrik in Bergamo an der Spitze in Spalato eine Zementfabrik gegründet worden, die ursprünglich nur für den Export erzeugen sollte, ihre Produktion in den letzten Wochen aber auf sieben Waggons täglich erhöht hat und eine Erweiterung der Produktion auf 13 Waggons im Tage plant. Es ist dieser Gesellschaft auch gelungen, im Zementkartell eine Quote von 1500 Waggons im Jahre zugewiesen zu erhalten.

Eine **Ausstellung der neuesten Erfindungen** in **Olmütz** veranstaltet der Olmützer Gewerbeverein im Jahre 1907. Gegenstände des Patent- und Gebrauchsmusterschutzes sowie Neuheiten auf den verschiedenen fachtechnischen Gebieten sollen dargeboten werden. Die Ausstellung ist international.

In **Budapest** erfolgte die Gründung eines **Vereins zum Schutze des gewerblichen und geistigen Eigentums.** Der Verein stellt sich zur Aufgabe, Interessen allgemeiner Natur auf dem Gebiete des Erfindungs-, Marken- und Musterwesens, des unlauteren Wettbewerbes und des Autorenrechtes zu pflegen. *N.*

Breslau. Die in **Oberschlesien** vorhandenen 20 **Zinkhütten** produzierten i. J. 1905 zusammen 129 916 t. Die größte Produktion weist die A.-G. Hohenlohewerke mit 31 412 t auf. Es folgen die Schlesische Zinkhütten-A.-G. Lipine mit 30 180 t, Georg v. Giesches Erben mit 26 652 t, Graf H. L. A. Henckel v. Donnersmarck mit 20 965 t, die Oberschlesische Zinkhütten-A.-G. Kattowitz (früher Roth und Oberschlesische Eisenbahnbedarfs-A.-G.) mit 10 024 t, die fürstlich v. Donnersmarcksche Bergwerks- und Hüttendirektion mit 8978 t und schließlich die Oberschlesische Eisenindustrie mit 1703 t. Nach der Statistik des Berg- und Hüttenmännischen Vereins betrug im Jahre 1904 die Rohzinkproduktion 126 493 t Rohzink, 3585 t Zinkstaub, 1413 t Blei und 24 745 kg Kadmium.

Essen. Die Kohlenförderung hat sich im Monat Dezember nicht auf der Höhe der Vormonate gehalten. Sie betrug im Deutschen Reiche 10 434 356 t. Dagegen hat die Kokserzeugung infolge der überaus reichlichen Beschäf-

Digitized by Google

tigung der Eisenindustrie noch weitere Fortschritte gemacht. Es wurden 1 576 035 t erzeugt, das sind 640 000 t mehr als im November 1905 und 484 000 t mehr als im Dezember 1904. Die Gesamtjahresförderung an Kohle und Koks in den beiden letzten Jahren ergibt sich aus folgenden Zusammenstellungen.

	Steinkohlenförderung		Kokserzeugung	
	1904	1905	1904	1905
	t	t	t	t
Jan.	9 969 763	7 590 980	987 980	780 461
Febr.	9 718 268	7 795 013	957 473	655 548
März	10 639 803	11 031 059	1 034 130	1 151 610
April	9 393 859	9 564 376	986 974	1 167 348
Mai	9 495 168	11 306 790	1 014 822	1 442 496
Juni	9 608 849	9 342 373	1 018 023	1 357 313
Juli	9 981 593	10 727 812	1 035 837	1 421 389
Aug.	10 371 608	11 024 649	1 041 440	1 458 185
Sept.	9 731 080	10 773 932	1 018 801	1 440 176
Okt.	10 367 196	10 794 176	1 070 874	1 492 154
Nov.	10 355 630	10 721 637	1 077 669	1 511 802
Dez.	10 561 872	10 434 356	1 091 739	1 576 035
zus.	120 694 098	121 190 249	12 331 163	16 358 324

Auch die Braunkohlenförderung ist im Dezember zurückgegangen und zwar um 38 000 t auf 4 950 057 t gegen 4 320 960 t i. V. Die Erzeugung von Braunkohlen, Briketts und Naßpreßsteinen in 1904 und 1905 findet sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	1904	1905	1904	1905
Jan.	4 152 658	4 462 998	945 224	957 592
Febr.	3 932 048	4 279 623	910 373	980 758
März	4 263 505	4 405 759	972 551	1 009 221
April	3 604 434	3 781 582	857 830	940 365
Mai	3 556 503	4 378 124	848 247	1 144 975
Juni	3 742 058	3 635 996	905 243	954 728
Juli	3 776 942	3 773 908	914 654	1 019 496
Aug.	3 949 470	4 260 665	984 511	1 125 591
Sept.	3 960 415	4 391 697	973 258	1 151 119
Okt.	4 548 133	4 867 841	1 049 917	1 161 015
Nov.	4 563 073	4 988 144	1 010 883	1 158 770
Dez.	4 320 960	4 950 057	1 005 286	1 116 856
zus.	48 500 222	52 473 526	11 413 467	13 009 682

Die Braunkohlenförderung hat demnach im verflossenen Jahre um nahezu 4 000 000 t gegen das Vorjahr zugenommen. Während der große Bergarbeiterstreik die Steinkohlenförderung, wie die erste Tabelle zeigt, stark beeinträchtigt hat, ist er der Braunkohlenindustrie sehr von Nutzen gewesen, insofern diese nicht nur während der Streikmonate helfend einspringen konnte, sondern auch in den damals gewonnenen neuen Absatzgebieten weiter festen Fuß zu gewinnen imstande war. Auch die Herstellung von Naßpreßsteinen und Briketts hat eine Steigerung erfahren und zwar um 1,6 Mill. t.

In der am 20./1. abgehaltenen Zechenbesitzerversammlung des Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikats erläutert der Vorstand seinen Bericht über das Jahr 1905, dem wir entnehmen, daß der Ausfall, den der Absatz durch den Kohlenarbeiterstreik in den Monaten Januar und Februar 1905 erlitten hat, sich auf rund 3,6 Mill. Tonnen beziffert. Der Absatzverlust, der dem Syndikat aus dem Wagenmangel erwuchs, wird auf über $1\frac{1}{2}$ Mill. Tonnen geschätzt und betont, daß diese Menge genügt haben würde, um die gesteigerten Anforderungen der Industrie zu befriedigen. So aber sei Kohlenknappheit entstanden, die zu Ankäufen von fremdem Brennmaterial geführt habe. Schließlich nimmt der Vorstand Veranlassung den Vorwurf zurückzuweisen, das Syndikat hätte das Ausland sowie die Absatzgebiete, in denen es mit England in Wettbewerb tritt, besonders bevorzugt. Das Syndikat habe in jenen Gebieten seine Kundschaft veranlaßt, englische Kohle zu kaufen und ihm die betreffenden Mengen zur Versorgung des engeren Marktes zurückgegeben. Außerdem habe es selbst erhebliche Mengen englischer Kohle gekauft, um seinen ausländischen Verpflichtungen nachkommen zu können. Die fortdauernde günstige Entwicklung des einheimischen Erwerbslebens läßt erwarten, daß für die nächste Zeit noch weiter erhöhte Ansprüche an die Lieferungstätigkeit der Zechen gestellt werden. Darum wird für das erste Viertel des laufenden Jahres die volle Beteiligung der Zechen in Anspruch genommen.

Verhandlungen, die die westfälische Kohlenhandelsgesellschaft in Dortmund mit dem Braunkohlenbrikettsverkaufsverein in Köln geführt hat, haben keine Verständigung ergeben. Die westfälische Kohlenhandelsgesellschaft hat infolgedessen an ihre Kunden ein Schreiben gerichtet, wonach sie Absatz 3 ihrer Lieferungsbedingungen ausnahmslos zur Anwendung bringen wird. Nach dieser Abmachung ist es den Abnehmern untersagt, Braunkohlenbriketts weder direkt noch indirekt zu kaufen oder zu vertreiben; widrigenfalls werden die Preise bei sämtlichen Lieferungsverträgen für die ganze Vertragszeit um 50 Pf. pro Tonne erhöht.

Düsseldorf. Die deutsche Roheisenerzeugung erfuhr im Jahre 1905 eine bedeutende Steigerung, die noch dazu durch den Bergarbeiterstreik und die damit zusammenhängende zeitweilige Einschränkung vieler Betriebe eine Einbuße erlitt. Im Dezember wurde der während des Novembers eingetretene Rückgang nicht nur gedeckt, sondern sogar die Oktoberproduktion, die bekanntlich zum ersten Male über eine Million betragen hatte, wesentlich überschritten. Folgende Tabelle zeigt, wie sich die Gesamtproduktion auf die Monate des Jahres verteilt, im Vergleich mit der Erzeugung des vorhergehenden Jahres.

	1904	1905
Januar	831 053	766 209
Februar	780 460	672 473
März	850 340	895 908
April	833 298	894 393
Mai	867 477	951 431
Juni	836 785	918 174
Juli	846 327	942 905
August	851 651	968 323
September	833 578	953 780
Oktober	862 253	1 006 943
November	833 525	988 000
Dezember	871 194	1 029 084
Summa	10 103 941	10 987 623

Von den einzelnen Sorten wurden 1905 und 1904 erzeugt: Gießereiroheisen 1 905 668 t (1904 1 865 599 Tonnen), Bessemerroheisen 427 237 t (392 706 t),

Digitized by Google

Thomasroheisen 7 114 885 t (6 390 047 t), Stahl- und Spiegeleisen 714 335 t (636 350 t) und Puddelroheisen 827 498 t (819 239 t).

Die augenblickliche Knappheit in Siegerländer Eisenstein läßt bei den Hütten wieder den Gedanken aufkommen, durch Erwerb von Gruben sich unabhängig vom Eisensteinsyndikat zu machen; so sucht die Charlottenhütte die Grube Brüderbund, die ihr zur Hälfte bereits gehört, zu erwerben. Auch noch eine andere Hütte soll mit einer benachbarten Grube in Unterhandlungen stehen. Der Aufschlag des Roheisens sowie Knappheit in Eisenstein ließen mit Sicherheit erwarten, daß der Verein zum Verkaufe von Siegerländer Eisenstein sowie die Nassauischen Roheisensteingruben für die nächsten Abschlüsse die Preise wiederum erhöhen werden.

In der letzten Sitzung des Beirates des Stahlwerksverbandes wurden die Beteiligungsziffern für Stabeisen und Bleche um je 5%, die für Walzdraht mit Rücksicht auf den außerordentlich starken Bedarf um 10% erhöht. Es sind demnach seit Beginn des Verbandes die Beteiligungsziffern für Stabeisen zweimal um 5%, die für Walzdraht einmal um 10% und die für Bleche dreimal um 5% erhöht worden. Preisbestimmungen wurden nicht getroffen.

Es werden Verhandlungen eingeleitet, die auf Erneuerung des Roheisensyndikats und auf die Neugestaltung des zwischen diesem und dem Eisenwerk Kraft bestehenden Vertragsverhältnisses hinzielen. Man hofft, zu einem befriedigenden Ergebnis kommen zu können.

Barmen. Die Firmen Dahl & Co., Farbenfabrik in Barmen (gegr. 1842) und Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld (gegr. 1880), welche bisher schon in engsten Beziehungen zueinander stnaden, haben sich zu einer A.-G. unter der Firma Wülfing, Dahl & Co., A.-G.-Barmen vereinigt. Die neue Firma führt die Fabriken in der bisherigen Weise weiter.

Ludwigshafen. In der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik brach ein umfangreicher Streik aus. Veranlassung gaben nicht erfüllte Lohnforderungen, obgleich die Fabrikleitung geneigt ist, Zugeständnisse zu machen.

Berlin. Am 25./1. feierte die landwirtschaftliche Hochschule das Fest ihres 25jährigen Bestehens und zugleich, da sie als Nachfolgerin der landwirtschaftlichen Schule zu Möglin anzusehen ist, das **100jährige Jubiläum.** Bei dem Festaktus, an dem u. a. die Nachkommen von Albrecht Thaer teilnahmen, hielt der Rektor Geheimrat Prof. Dr. Orth eine Festrede über: „Die Landwirtschaft zur Zeit Thaers und im naturwissenschaftlichen Jahrhundert". Der Landwirtschaftsminister v. Podbielski eröffnete dann die Reihe der Glückwunschreden im Namen der preußischen Regierung. Am Abend fand ein Festkommers statt.

Handelsnotizen.

Berlin. Maßgebende deutsche Tonwarenfabriken haben ein Preisabkommen abgeschlossen, das sich im wesentlichen auf die Festsetzung von Minimalverkaufspreisen beschränkt.

Von einigen Firmen der Gasglühlichtindustrie war ein Aufruf erlassen worden, in dem insbesondere unter Hinweis auf die Preispolitik der Thoriumkonvention die Gasglühlichtfabrikanten zu einem Zusammenschluß aufgefordert werden. In einer in Berlin abgehaltenen Versammlung hatten sich 45 Firmen der Gasglühlichtindustrie eingefunden. Die mehrstündigen Verhandlungen führten indes zu keinem Resultate. Die Einberufer der Versammlung hatten es zur ausdrücklichen Bedingung gemacht, daß sämtliche Firmen der Gasglühlichtindustrie sich der Vereinigung anschließen müssen, wenn diese zustande kommen soll. Dies zu erreichen ist aber nicht gelungen. Die Versuche zur Herstellung einer Konvention sollen indes fortgesetzt werden.

Bremen. Einer Anregung einflußreicher Gerberkreise folgend und von diesen unterstützt, ist die Leitung des deutschen Kolonialamts bemüht, auch die Kultur von Gerbstoffpflanzen in den afrikanischen Kolonien zu pflegen. Mit australischen und südamerikanischen Gerbstoffpflanzen sind bereits Anbauversuche gemacht, doch ist deren Ergebnis natürlich erst in einer Reihe von Jahren zu erwarten. Von bereits vorhandenen Pflanzen hat der Vorsteher der Versuchsanstalt für Landeskultur in Viktoria-Kamerun dieser Tage wieder Untersuchungsergebnisse, und zwar von der Mangroverinde, nach Deutschland gelangen lassen. Diese ergaben einen Gerbstoffgehalt bis zu 27%, so daß die Verwendbarkeit zu Gerbereizwecken nachgewiesen erscheint.

Die Ölfabrik Groß-Gerau beruft eine außerordentliche Generalversammlung auf den 8./2. 1906 zur Beschlußfassung über die Herabsetzung des Grundkapitals durch Zusammenlegung von je acht Stammaktien in eine Vorzugsaktie. Die Gesellschaft wurde 1882 gegründet. Das Aktienkapital beträgt jetzt 2 Mill. M. Die Stammaktien betragen noch 100 000 M. Vom ursprünglichen Betrage 150 000 M sind 1888 durch Amortisation 50 000 M getilgt worden. Im Jahre 1903/04 wurde keine Dividende mehr gezahlt.

In den Räumen der Bremer Bank (Filiale der Dresdner Bank) ist die Grohner Wandplattenfabrik A.-G. gegründet worden. Das Aktienkapital beträgt 1 Mill. M. Den Vorstand bilden die Herren O. O. Sabin und Carl Weigelt.

Halle. Der Grubenvorstand der Eisfelder Kupfergewerkschaft zu Glücksbrunn teilt mit, daß die Tiefbohrung I im westlichen Teile der Berechtsame bei 537 m Salz erbohrt hat.

Der Preis für Mansfelder Kupfer zeigt zum ersten Male seit Monaten eine sinkende Tendenz. Er wurde 2 M niedriger, also 173—176 M für 100 kg netto Kasse ab Hettstedt, festgesetzt.

Nach dem Prospekt der Rositzer Braunkohlenwerke A.-G. über 1 001 000 M neue Aktien, haben sich die Erträge der Gesellschaft im laufenden Jahre bisher ohne Berücksichtigung der neu hinzugekommenen Werke ungefähr entsprechend denen der gleichen Periode des Vorjahres gestaltet. Bei den neuen Werken ist der Geschäfts-

Digitized by Google

gang auch dem Vorjahre gegenüber unverändert geblieben.

Am 29./1. fand eine Sitzung des Kalisyndikats statt, in der über die Aufnahme der Gewerkschaft Roßleben und der Alkaliwerke Ronnenberg beraten werden soll.

In der Generalversammlung der Porzellanfabrik Richard Eckert & Co., A.-G. in Volkstedt bei Rudolstadt wurde beschlossen, aus dem nach 55 787 M Abschreibungen verfügbaren Reingewinn von 57 912 M eine Dividende von 7% gleich 35 000 M zu verteilen.

Hamburg. Man nimmt hier bestimmt an, daß der englische Kohlenkurs schon am 1./4. fallen wird.

Hannover. Die Kalibohrgesellschaft Ahausen in Hannover hat von der Nordwestdeutschen Bergwerksgesellschaft, G. m. b. H. in Hannover, die mit Grundbesitzern in den Gemeinden Ahausen, Eversen Helvede und Westerwalsede abgeschlossenen Verträge übernommen. Über die Aussichten des Geländes haben sich die Gutachter sehr günstig ausgesprochen, was durch die inzwischen erfolgten Aufschlüsse der Vörderner Kalibohrgesellschaft bestätigt wird.

Im Interesse der Kaliindustrie des Bezirks Hildesheim hat die Handelskammer zu Hildesheim bei der Königlichen Eisenbahndirektion die Detarifierung von reinem Steinsalz nach den deutschen Küstenplätzen für den Inlandsverbrauch beantragt, um den Wettbewerb mit dem portugiesischen Salz, das bisher ausschließlich von den norddeutschen Fischsalzereien verwandt wurde, zu ermöglichen. Ferner wurde auch eine Ermäßigung der Frachtsätze für rohes minderwertiges Steinsalz zur Ausfuhr nach überseeischen Plätzen befürwortet.

Das Kaliwerk Carlsfund erzielte 1905 einen Reingewinn von 1 132 425 M gegen 991 695 M im Vorjahr.

Die Gewerkschaft Hohenzollern in Freden/Leine erzielte einen Reingewinn von 795 409 M (i. V. 866 423 M), wovon 500 000 M (320 000 M) als Ausbeute gezahlt wurden, während der Rest zu Abschreibungen dient.

Alkaliwerke Sigmundshall in Wunstorf erzielten 1904—1905 einen Gewinn aus dem Verkauf von Salzen in Höhe von 40 419 M. Bei einer Bemessung der Abschreibungen auf 58 991 M ergibt sich ein Fehlbetrag von 359 590 M (i. V. 342 464 M), der auf Schachtbaukonto übertragen wird.

Köln. Die Firmen Hans Schröder in Köln a. Rh. und Leopold Schmidt & Co. Nachfolger in Frankfurt a. M. haben beschlossen, sich zu einer G. m. b. H. zu vereinigen, an welcher sich auch die A.-G. vorm. Georg Wenderoth in Kassel beteiligen wird. Es handelt sich hier um einen Zusammenschluß pharmazeutischer Utensiliengeschäfte zur möglichsten Verbilligung sowie Fabrikation der bisher nur gehandelten Utensilien. Auch sollen die Geschäftsunkosten durch gemeinsamen Ein- und Verkauf und Lagerhaltung in Köln, Offenbach, Stuttgart, Basel und Frankfurt verringert werden. Apothekenbesitzer können sich auf Wunsch an der Gesellschaft, deren Sitz in Frankfurt a. M. ist, beteiligen.

Der Aufsichtsrat der Blei- und Silberhütte Braubach, A.-G., hat beschlossen, zur Vermehrung der Betriebsmittel das Aktienkapital um $^1/_2$ Mill. M auf $2^1/_2$ Mill. M zu erhöhen. Durch Neubauten und Neuanlagen sind die disponiblen Mittel stark aufgezehrt.

Nordhausen. In einer Aufsichtsratssitzung der Deutschen Tiefbohr-A.-G. wurden günstige Mitteilungen über den Geschäftsgang der Gesellschaft und insbesondere über den Stand der Verhältnisse bei den Nordhäuser Kaliwerken gemacht.

Nürnberg. Wie die Direktion der Bronzefarbwerke A.-G. vorm. Carl Schlenk mitteilt, war der Umsatz im Jahre 1905 höher als im Vorjahr, doch ließ sich die starke Erhöhung der Rohkupferpreise in den Verkaufspreisen nicht voll ausgleichen.

Unter Mitwirkung der Bayrischen Bank für Handel und Industrie wurden die im Jahre 1853 gegründeten Spiegel- und Tafelglasfabriken Franz Schrenk in Lohberg-Elisenthal, Andreas Bauer Söhne in Karlbach-Neustadt a. W., sowie deren gemeinschaftliche unter der Firma Vereinigte Bayrische Spiegel- und Glaswerke Schrenk & Co. bestehenden Filialen in Fürth und Hoboken (Neu-Jersey) in eine A.-G. unter der Firma Vereinigte Bayrische Spiegel- und Tafelglaswerke vorm. Schrenk & Co., A.-G. in Neustadt a. W. umgewandelt. Das Aktienkapital beträgt 2 300 000 M und besteht aus 1 000 000 M 6%igen Vorzugsaktien und 1 300 000 M Stammaktien. Der größte Teil der Aktien verbleibt im Besitz der Familie.

Mannheim. In einer Versammlung der Dachpappenfabrikanten Süddeutschlands schlossen sich diese dem bereits von den namhaftesten Firmen Mitteldeutschlands geschlossenen Kartellvertrage zur Regelung der Preise an.

Oppeln. Im Jahre 1905 gestaltete sich der Zementabsatz der Oberschlesischen Portland-Zement-Fabrik größer und zu etwas besseren Preisen als in 1904. Der Bruttogewinn beträgt einschließlich 15 272 M Vortrag 959 304 M (i. V. 816 045 M). Hiervon gehen ab für Abschreibungen 260 000 M (225 000 M), Reparaturen 90 367 M (86 994 M), allgemeine Unkosten 105 500 Mark (101 903 M), so daß ein Reingewinn von 503 437 M (386 944 M) verbleibt, aus dem 14% ($10^1/_2$%) Dividende verteilt werden sollen.

Der Rechenschaftsbericht bemerkt über die Lage der Zementindustrie: Die Lieferungsabschlüsse für das Jahr 1906 stellen sich etwas höher als diejenigen des Vorjahres; es dürfte hiernach eine Zunahme des Versandes zu erwarten sein, ein irgendwie nennenswerter Preisaufschlag ist jedoch nicht erzielt worden, weil die Preisfrage trotz der im Jahre 1905 erfolgten Bildung von Gruppensyndikaten einer allseitig befriedigenden Lösung noch nicht entgegengeführt werden konnte. Wenn nun im allgemeinen die Aussichten für das Geschäftsjahr 1906 nicht ungünstig erscheinen, so darf doch nicht verkannt werden, daß selbst die heutige umfangreichere Gestaltung der Absatzverhältnisse noch nicht entfernt die Produktionsfähigkeit der

Digitized by Google

vorhandenen Fabriken ausnutzen kann und daß andererseits noch mit einer, wenn auch allerdings nur kleinen Erhöhung der Selbstkosten gerechnet werden muß, wegen der Preissteigerung einzelner Betriebsmaterialien, sowie der immer schwieriger sich gestaltenden Arbeitsverhältnisse.

Portland-Zementfabrik vorm. A. Giesel in Oppeln. Die Aktionäre werden in der bevorstehenden Generalversammlung über Um- und Neubauten beschließen. Aus Verwaltungskreisen wird hierzu mitgeteilt, daß die geplanten Bauten keinen Kapitalsbedarf zur Folge haben werden.

Schimischower Portlandzement-Kalk- und Ziegelwerke. Für 1905 wird bei Überweisung von 24 000 M an den Dispositionsfonds die Verteilung einer Dividende von 11% (i. V. 9%) in Vorschlag gebracht. Die von der Generalversammlung zu genehmigenden Neubauten sollen aus den verfügbaren Mitteln der Gesellschaft bestritten werden.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Deutsche Petroleum A.-G.	3	1
Glückauf, A.-G. für Braunkohlenverwertung	3	1
Schlesische A.-G. für Bergbau- und Zinkhüttenbetrieb in Lipine	21/22	19
Lindener Eisen- und Stahlwerke, A.-G.	9	$4^1/_2$
Wegelin & Hübner, A.-G., Halle a. S.	8	8
Schlesische A.-G. für Portlandzement-Fabrikation zu Groschowitz	13	$10^1/_2$
Portland-Zementfabrik vorm. A. Giese	12	18
Oppelner Portland-Zementfabriken vorm. F. W. Grundmann	13	9
Konsolidierte Alkaliwerke zu Westeregeln	15	15
Wandsbecker Lederfabrik, A.-G., in Hamburg	4	0

Ausbeute von Kaligewerkschaften. Kaliwerk Beienrode: IV. Quartal 150 M. Gewerkschaft „Glückauf", Sondershausen: Januar 1906 80 M. Gewerkschaft Wilhelmshall in Anderbeck: Januar 1906 100 M.

Aus anderen Vereinen.

In einem Rundschreiben macht der Generalsekretär des **Iron & Steel Institution,** Bennet H. Brough, London, Victoria Street 28, aufmerksam auf das Andrew Carnegie-Stipendium. Aus dem von Carnegie gestifteten Fond, dessen Zinsen jährlich etwa 18 000 M betragen, sind jährlich ein oder mehrere Stipendien in beliebiger Höhe auf geeignete Bewerber unter 35 Jahren, ohne Rücksicht auf Geschlecht und Nation, zu bewilligen. Anträge sind bis Ende Februar beim Sekretär des Instituts anzumelden.

Mit Hilfe der Stipendien sollen von hinreichend vorgebildeten Leuten Untersuchungen, besonders auf eisen- und hüttenmännischem Gebiete an beliebigem Orte ausgeführt werden, deren Ergebnisse dem Institut bei seiner Jahresversammlung in Form von Abhandlungen vorgelegt werden. Der Vorstand kann, wenn er die Abhandlung hinreichend wertvoll findet, dem Verfasser auch noch die goldene Andrew Carnegie-Medaille verleihen.

Personalnotizen.

Dr. phil. Felix Tannhäuser, Assistent bei Geheimrat Klein am mineralogisch-photographischen Institut und Museum, hat sich an der Berliner Universität als Privatdozent niedergelassen.

Dr. Friedrich Edler v. Lerch habilitierte sich als Privatdozent für Physik an der Universität Wien.

Der Privatdozent für Physik an der Universität Wien, Dr. phil. Egon v. Schweidler, erhielt den Titel eines außerordentlichen Professors.

Dr. M. Hahn, Priv.-Doz. für Hygiene an der Techn. Hochschule und zugleich a.o. Professor an der Universität München, wurde zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule daselbst ernannt.

Dr. med. Walter Straub, a. o. Prof. und Direktor des pharmakologischen Instituts der Universität Marburg, hat einen Ruf an die Universität Würzburg als Nachfolger des verstorbenen Ordinarius Prof. D. A. J. Kunkel erhalten.

Geh. Medizinalrat Dr. Gaffky, Direktor des Instituts für Infektionskrankheiten zu Berlin, und Dr. B. Fraenkel, o. Honorarprofessor in der medizinischen Fakultät der Universität Berlin, wurden zu ordentl. Mitgliedern der Kgl. Wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen ernannt.

Der um die Entwicklung der drahtlosen Telegraphie verdiente russische Physiker A. St. Popoff ist am 13./1. in St. Petersburg gestorben.

Der Chemiker u. Physiker Sprengel, ein geborener Deutscher, seit 1878 Mitglied der Royal Society zu London, der Erfinder der nach ihm benannten Luftpumpe, ist am 14. Januar daselbst gestorben.

Neue Bücher.

Graetz, Prof. Dr. L. Kurzer Abriß der Elektrizität. 4. verm. Aufl. (16.—20. Taus.) (VIII, 194 S. m. 167 Abbildgn.) gr. 8°. Stuttgart, J. Engelhorn 1906. Geb. in Leinw. M 3.—

Henrich, Prof. Dr. Ferd. Über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen. gr. 8°. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1905. bar M —.60

Kunz, Priv.-Doz., Assist. Dr. Jak. Über die Teilbarkeit der Materie. Akademische Antrittsvorlesg. (56 S. m. Fig.) 8°. Zürich, E. Speidel 1905. M 1.—

Oppenheimer, Dr. Carl. Grundriß der organischen Chemie. 4. Aufl. (VII, 128 S.) 8°. Leipzig, G. Thieme 1905. Geb. M 2.40

Osmond, F. Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen, übers. aus dem Franz. v. L. Heurich. (III, 36 S. m. 4 Abbildgn. u. 10 Taf.) Lex. 8°. Halle, W. Knapp 1906. M 3.—

Praetorius, Ob.-Apotheker Dr. Milch u. Milchuntersuchung. (18 S.) 8°. Leipzig, F. Leineweber 1905. M —.50

Digitized by Google

Sammlung Göschen. kl. 8°. Leipzig, G. J. Göschen. Geb. in Leinw. jedes Bdchn. M —.80
247. Hoppe, Dr. Johs. Analytische Chemie. 1. Tl. Theorie u. Gang der Analyse. (124 S. m. 1 Taf.) 1905. — 248. Dasselbe. 2. Tl. Reaktionen der Metalle u. Metalloide. (137 S.) 1905. — 263. Rauter, Patentanw. Dr. Gust. Das deutsche Urheberrecht an literarischen, künstlerischen u. gewerblichen Schöpfungen. Mit bes. Berücksicht. der internationalen Verträge. (134 S.) 1905. — 264. Bauer, Assist. Dr. Hugo. Geschichte der Chemie. I. Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie v. Lavoisier. (94 S.) 1905. — 198. Herrmann, Prof. J. Elektrotechnik. Einführung in die moderne Gleich- u. Wechselstromtechnik. 3. Tl. Die Wechselstromtechnik. Kurze Darstellg. der Gesetze des Wechselstromes u. Beschreibg. der Generatoren, Transformatoren u. Motoren f. Wechselstrom. Mit 108 Fig. Neudr. (140 S.) 1905.

Sturdza, anc. prés. du cons. des ministres D. La question du pétrole en Roumanie. (92 S.) Lex. 8°. Berlin, Puttkammer & Mühlbrecht 1906. M 2.—

Bücherbesprechungen.

Physikalische Hypothesen und ihre Wandlungen. Akademische Festrede gehalten am 19. Novbr. 1904 anläßlich der Feier des 86. Stiftungsfestes der k. Württ. Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim von Dr. Karl Mack, o. Prof. der Physik und Metrologie. Mit Anmerkungen und Literaturnachweisen. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1905. M 1.—

Der Redner feiert in seinem hochinteressanten Vortrage die Entwicklung der Pkysik. Er legt an Hand einiger Beispiele dar, wie man durch Aufstellung von Hypothesen imstande gewesen ist, die einzelnen Zweige dieser Wissenschaft miteinander zu verketten, und wie sich in der Veränderung der Hypothesen der Fortschritt der Wissenschaft widerspiegelt.

Der überaus fesselnde Vortrag ist, seinem Zwecke entsprechend, für jeden gebildeten Menschen verständlich abgefaßt, und ist es mit Freuden zu begrüßen, daß er durch seine Drucklegung einem größeren Kreise zugänglich gemacht wurde. *H.*

Zur Klarstellung der Begriffe Masse, Gewicht, Schwere und Kraft von Olof Linders. Leipzig, Verlag von Jäh & Schunke. 1905. 22 S. Geh. M —.80

Wohl solange es eine exakte wissenschaftliche Physik gibt, sind die genannten Begriffe eine immer wiederkehrende Veranlassung zu Verwirrungen, die sich bis in die allerneueste Zeit erhalten haben. Die Einführung des metrischen Systems hat hierin eher noch verschlechternd gewirkt, insofern, als seitdem das Kilogramm häufig kritiklos nebeneinander als Einheit für die Masse wie für die Kraft Verwendung findet. Die betreffenden Verhältnisse finden ein entferntes Analogon in dem Streite um die Atomgewichtseinheit. Die beiden Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff mit 1 und 16 konnten so lange ohne Schaden nebeneinander gebraucht werden, als nicht die Verfeinerung der Methoden auch praktisch allgemein geworden war; ebenso ist die mißverständliche Benutzung der Kilogrammeinheit für zwei sehr verschiedene Begriffe heute nachgerade unleidlich geworden, nachdem die Ingenieurtechnik sich immer mehr daran gewöhnt hat, mit dem ganzen Rüstzeug physikalischer Wissenschaft zu arbeiten. Es kann daher auch nicht wundernehmen, daß in jüngster Zeit der Verein deutscher Ingenieure ebenderselben von Olof Linders behandelten Frage seine ganze Aufmerksamkeit schenkt. In Übereinstimmung mit Linders hält auch der Ingenieurverein nach den Vorschlägen von Runge (Zeitschr. d. V. D. Ing. 1905, 1299) die Annahme der Krafteinheit des sogenannten absoluten Maßsystems an Stelle der Kilogrammeinheit für technisch-wissenschaftliche Untersuchungen nicht für geraten. Linders hat sich durch Arbeiten auf ähnlichen Gebieten schon große Anerkennung erworben, und sein neuestes kleines Schriftchen erscheint wohl geeignet, die wünschenswerte endgültige Klärung der betreffenden Begriffe zu fördern. *Kubierschky.*

Zur Frage der Borwirkungen. Eine Kritik des Dr. Wileyschen Berichtes an das amerikanische Ackerbau-Ministerium. Von Dr. Oscar Liebreich, o. ö. Professor, Geh. Med.-Rat. Mit 4 Tafeln. Berlin 1906. Verlag von August Hirschwald. 51 S. 8°. M 0.—

Auf Grund seiner kritischen Betrachtungen kommt der Verf. der vorliegenden Schrift zu dem Ergebnis, daß die in dem bekannten Bericht von Wiley bemerkten Gesundheitsschädigungen beim Genuß borsäurehaltiger Lebensmittel usw. auf mangelhafte hygienische Zustände und unzweckmäßige Verabreichung des Konservierungsmittels, sowie in einzelnen Fällen auf Wahl ungeeigneter Versuchspersonen zurückzuführen seien.

Ohne auf das für und wider des Näheren einzugehen, ist es vom nahrungsmittelchemischen, wie auch vom Standpunkte der Allgemeinheit trotzdem dringend zu wünschen und anzunehmen, daß das Verbot der Verwendung von Borsäure als Fleischkonservierungsmittel usw., auf dessen Beseitigung die vorliegende Schrift ja schließlich hinausläuft, unter allen Umständen aufrecht erhalten bleibt. *C. Mai.*

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. 10. Die Phasentheorie und ihre Anwendung von Dr. Julius Meyer, 49 S. 23 Abbild. Stuttgart, Verlag von Friedr. Enke 1905. Geh. M 1.20

Die Phasentheorie gehört zweifellos zu den allerwichtigsten Ergebnissen modern-physikalisch-chemischer Forschung, und ihre Kenntnis ist besonders geeignet, eine ganze Reihe chemisch-technischer Prozesse in ein helleres Licht zu stellen und ihre Weiterbildung zu fördern; also auch die vielen Praktiker aus der älteren Schule werden zu ihrem eigenen und ihrer Sache Besten gut tun, sich diese Theorie zu eigen zu machen, selbst wenn sie sonst den Lehren der physikalischen Chemie fremd oder gar ablehnend gegenüberstehen. — Die kleine oben angezeigte Schrift von Meyer erfüllt ihre Aufgabe, die Phasentheorie einem weiteren Kreise zugänglich zu machen, in vortrefflichster Weise. Von den denkbar geringsten Voraussetzungen ausgehend,

Digitized by Google

entwickelt der Verf. klar und anschaulich unter steter Heranziehung von Beispielen vorerst die allgemeinen einschlägigen Begriffe sowie die für die Phasentheorie grundlegend bedeutungsvolle „Phasenregel" von Gibbs. Die weitere spezielle Betrachtung erstreckt sich dann nacheinander auf die Einkomponenten-, Zwei-, Drei- und Vierkomponentensysteme. Auch hier beschränkt sich Verf. niemals auf die bloße Anführung von konkreten Beispielen, sondern weist immer und immer wieder — zum Unterschiede von vielen andern Bearbeitern desselben Gegenstandes — eindringlich auf die Geltung und Wirkung der Gibbsschen Regel hin. Selbstverständlich ist die Behandlung des Stoffes, namentlich bezüglich der Drei- und Vierkomponentensysteme bei weitem nicht erschöpfend. Ein tieferes Eindringen bleibt nach wie vor dem Studium der Werke von Gibbs, Roozeboom und anderen Meistern der Phasentheorie vorbehalten. *Kubierschky.*

Physikalisch-chemische Mineralogie von C. Dölter Mit 66 Abbildungen. Leipzig, Verlag von J. A. Barth 1905. XI und 272 Seiten. Geb. M 13.—

Die Arbeitsergebnisse physikalisch-chemischer Forschung und die Anwendung ihrer Lehren haben nachgerade einen Umfang angenommen, daß ihre vollständige und gemeinsame Darstellung nur schwer einen Überblick ermöglicht, eine wirksame Weiterbildung bei vielen Spezialfachmännern, die der allgemeinen Lehrweise der physikalischen Chemie ferner stehen, aber ganz in Frage stellt. Deshalb muß die Schaffung eines „Handbuches der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen", wie sie Dr. Bredig unter Mitwirkung einer großen Zahl ausgezeichneter Fachleute im Begriffe steht herauszugeben, freudig begrüßt werden. Band II dieses Handbuches bildet die vorliegende Arbeit Dölters. — Der Standpunkt des Verf. und der Wert seines Buches werden am besten gekennzeichnet durch die folgenden Sätze seines Vorwortes: „Die physikalische Chemie wird uns die Richtung anzugeben haben, in welcher wir nutzbringend weiterarbeiten können, sie wird namentlich dem Experimente zu Hilfe kommen und uns zeigen, welchen Weg wir dabei einzuschlagen haben. Waren doch viele Experimente von geringem Nutzen, weil sie mehr durch Zufall entstanden und der leitenden theoretischen Gesichtspunkte entbehrten. . . Jetzt zeigt uns die physikalisch-chemische Methode den Weg, und sie wird in unseren Ansichten namentlich bezüglich der Minerogenese einen großen Umschwung herbeiführen." Gerade bezüglich der Minerogenese enthält denn auch das Buch eine Fülle ebenso interessanten wie anregenden Materials; die erstaunlichsten Arbeiten, wie die mikroskopische Untersuchung von Silikatschmelzen und deren fraktionierte Kristallisation bei Temperaturen von 1000—1500° entstammen dem Laboratorium des Verf., dessen Kühnheit und Weitblick sich nicht scheut, die subtilen Gesetze chemischen Gleichgewichts selbst für die genannten Temperaturbedingungen zu diskutieren. Bei der großen Fülle von Anregungen für weitere wissenschaftliche Bearbeitung mineralogischer und geologischer Erscheinungen und Vorgänge kommen einige vorhandene Ungenauigkeiten in der Gruppierung des Stoffes, einige Widersprüche und Fehler nicht sehr in Betracht. Im Anschluß an die Diskussion der spez. Wärme und der Schmelzwärme hätte vielleicht auch die Wärmeleitfähigkeit, wenn auch eine rein physikalische Eigenschaft, gewisse Berücksichtigung verdient, zumal die elektrische Leitfähigkeit eingehende Beachtung findet, die auch nicht steht und fällt mit der Erscheinung elektrochemischer Dissoziation. — Geradezu überraschend und bahnbrechend erscheint der am Schlusse seines Buches gemachte Versuch des Verf., eine Versöhnung des Plutonismus und des Neptunismus durch die sinngemäße Anwendung der Grundsätze moderncheinischer Gleichgewichtslehre herbeizuführen; das Buch ist eben alles in allem viel mehr als ein trocknes Kompilatorium der vielen verstreuten Arbeiten über das behandelte Gebiet. *Kubierschky.*

XVII. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des allgem. österr. Apotheker-Vereines (1904/1905). Verfaßt vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld. Wien 1905. 15 S. 8°. Im Selbstverlag des allgem. österr. Apotheker-Vereins.

Die Untersuchungsanstalt führte im Berichtsjahre die Prüfung von 1330 Gegenständen aus, von denen 161 von Apothekern, 119 von Behörden, Gemeinden und öffentlichen Anstalten, 43 von Abonnenten und 346 als Kontrollproben eingesandt und wovon 299 = 22% oder nach Abzug der 346 Kontrollanalysen 30% als verfälscht, minderwertig oder gesundheitsschädlich beanstandet wurden.

Dem Bericht sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe über die Verwendbarkeit des Zeißschen Eintauchrefraktometers bei der Nahrungsmitteluntersuchung angefügt, aus denen hervorgeht, daß das Instrument mit Erfolg für die Handelsanalyse des Weines verwendbar ist. *C. Mai.*

Chemie von Dr. Jos. Klein, Mannheim. Anorganischer Teil. Vierte verbesserte Auflage. Sammlung Göschen Bd. 37. Organischer Teil, dritte verbesserte Auflage, Samml. Göschen Bd. 38. G. J. Göschensche Verlagshandlung, Leipzig 1905. Je M —.80

Man fragt sich, wer die Käufer einer so konzentrierten „Chemie" sein können und möchte fast bedauern, daß auf derartige Fragen heute noch kein statistisches Amt Antwort gibt. Vielleicht könnte der Buchhandel mitunter dadurch ganz brauchbare Fingerzeige erhalten. Ob ein Laie viel Gewinn davon hat, wenn er gleich mit vollen Segeln in völlig fremde Fernen fährt, wie ihm das eine Chemie auf ca. 350 kleinen Seiten zumutet, bezweifle ich, zumal wenn ihm schon in der Einleitung turmhohe Wellen den Blick verdecken. Dem aber, der durch vorhergegangenes gründliches Studium orientiert ist, werden die beiden Büchlein, die im einzelnen gewandt geschrieben sind, von gutem Nutzen sein, sie werden ihm manches früher Gehörte wiedersagen, an anderes wird er sich beim Lesen erinnern, und ohne viel Mühe hat er sein Wissen befestigt. Über die Anordnung des Stoffes ist nichts Neues zu

Digitized by Google

berichten. Im „Anorganischen" reiht sich an eine ganz allgemein gehaltene Einleitung eine Besprechung der Gesetzmäßigkeiten und Theorien, der in wesentlich systematischer Ordnung die Elemente, mit dem Wasserstoff beginnend, folgen. Den Schluß des Bändchens bilden einige analytische Winke. Im „Organischen" ist die Anordnung im großen und ganzen entsprechend. Nach Erklärung des Kohlenstoffatoms, der Isomerie, Meta- und Polymerie, der Formeln, der Substitution u. a. werden die Kohlenstoffverbindungen in der meist üblichen Reihenfolge, aliphatische und Benzolverbindungen, besprochen, auch die Terpene, an die sich die heterocyklischen Verbindungen anschließen. Im Anhang findet sich ein kurzer Hinweis auf die organische Elementaranalyse, auf Molekulargewichtsbestimmung, auf Stereochemie und Nomenklatur. *Leimbach.*

Chemische Analyse und chemische Warenprüfungen. Ein Leitfaden für die praktischen Übungen im chemischen Laboratorium an kommerziellen Lehranstalten sowie zum Selbstunterricht von Josef Kraeger, wirkl. Lehrer an der deutschen Handelsakademie in Pilsen. Mit 51 Abbildungen. Mit Erlaß des hohen k. k. Ministeriums für Kultus und Unterricht vom 13. Februar 1905 Z. 4504 zum Unterrichtsgebrauche an höheren Handelsschulen (Handelsakademien) allgemein zugelassen. Verlag von A. Pichlers Wwe. & Sohn, Wien und Leipzig 1905. Geheftet Kr. 2.40

Die Schwierigkeiten, eine Wissenschaft zu einem einseitigen Zweck zu verarbeiten, ohne daß ihr eigentliches Wesen von Grund aus zerstört wird, sind gewiß groß, und wenn es auch nur einigermaßen gelungen ist, wird man es dankbar anerkennen. Mit Überlegung sind in dem vorliegenden Buche die wichtigsten Kapitel der analytischen Chemie zusammengestellt. Ausgehend von der Demonstration einfacher Arbeiten, wie Zerkleinern, Auflösen, Abdampfen u. a., bespricht Verf., ohne durch eine endlose Reihe dem Schüler zusammenhangslos erscheinender Reaktionen zu ermüden, die qualitative Analyse einfacher Körper, stellt die Tabellen für die zusammengesetzte Analyse auf, um schließlich auch noch der quantitativen Analyse, Gewichts- und Maßanalyse einen verhältnismäßig breiten Raum zu gewähren. Im letzten Drittel des 129 Seiten umfassenden Leitfadens wird in recht anschaulicher Weise die Analyse einer größeren Anzahl häufig vorkommender Handelsartikel, anorganischer und organischer behandelt. Den Anhang bilden eine Anzahl Tabellen, darunter eine der Atomgewichte, eine über Prozentgehalt der zur Verwendung kommenden Lösungen und einige über die spez. Gew. der Mineralsäuren. *Leimbach.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 22./1. 1906.

12*d*. K. 29 376. **Filterelement** mit mittlerer Abflußnabe und gepreßtem Filterstoff; Zus. z. Pat. 151 722. Karl Kiefer, Cincinnati, V. St. A. 23./7. 1904.

12*e*. C. 13 926. Verfahren zur **Trennung** von **Gasgemischen**, deren Bestandteile verschiedenes spez. Gewicht besitzen. Charles Clamond, Paris. 9./9. 1905. Priorität vom 12./9. 1904. Frankreich.

12*g*. P. 14 895. Verfahren zur **Darstellung endothermischer Verbindungen** durch Erhitzung. Rud. Pawlikowski, Görlitz. 25./5. 1903.

12*h*. C. 12 736. Verfahren zur Behandlung von **sauerstoffhaltigen Gasgemischen** mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 9./5. 1904.

12*o*. R. 20 591. Verfahren zur Darstellung der **Quecksilbersalze** der **Cholsäure**, J. D. Riedel, A.-G., Berlin. 31./12. 1904.

18*a*. R. 19 987. Verfahren zum Brikettieren von **mulmigen Erzen** u. dgl. C. Reinke, Bredelar i. W. 2./8. 1904.

18*c*. L. 17 855. Verfahren zur Zementierung von **Metallen.** Carlo Lamargese, Rom. 25./2. 1903.

40*a*. U. 2470. Verfahren zum **Auslaugen** von **Erzen** u. dgl., welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten. Dr. Otto Unger, Eichenau b. Rosdzin-Schoppinitz, O.-Schles. 7./3. 1904.

48*d*. S. 20 156. Verfahren zum Härten von reinem **Tantalmetall.** Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 13./10. 1904.

53*h*. F. 20 264. Verfahren zum Reinigen von **Fetten** für Speisezwecke mit Alkalien oder Kalk. C. Frerichs, Köln a. Rh. 29./5. 1905.

57*b*. H. 35 965. **Photographisches Papier** mit Schutzschicht. Ignaz Hoffsümmer, Düren, Rheinl. 21./8. 1905.

78*c*. Sch. 22 963. Verfahren zur Herstellung von **Sprengstoffen.** Prof. Dr. G. Schultz, München, u. Fritz Gehre, Pasing b. München. 25./11. 1904.

80*c*. P. 17 295. **Schachtofen** zum Brennen von Zement, Kalk u. dgl. Nikolaus Perpignani u. Edouard Candlot, Paris. 30./5. 1905.

85*a*. Sch. 21 434. **Wasser-Destillationsapparat.** Fa. Wilhelm Schwarzenau, Berlin. 12./1. 1904.

Reichsanzeiger vom 25./1. 1906.

8 *m*. B. 39 966. Abänderung in dem Verfahren zur Reduktion von **Indigofarbstoffen;** Zus. z. Patent 165 429. (B). 13./5. 1905.

12*l*. T. 9631. Verfahren zur Darstellung von weißem, reinem **Salz.** Harry Tee, Liverpool, u. Henry Hyde Perkes, Surbiton, Engl. 30./4. 1904.

12*o*. F. 19 183. Verfahren zur Darstellung von Urethanen der **Polynitroaminoanthrachinone.** (By). 15./8. 1904.

12*p*. M. 27 481. Verfahren zur Darstellung von **5-Dialkyl-2-thio-4.6-Dioxypyrimidinen;** Zus. z. Pat. 146 949. (Merck). 12./5. 1905.

15*k*. W. 23 092. Verfahren zur Herstellung **dreifarbiger Drucke.** Bernhard Wolf, Berlin. 6./12. 1904.

22*b*. A. 11 797. Verfahren zur Darstellung eines blauen **Säurefarbstoffes** der Triphenylmethanreihe. (A.) 22./2. 1905.

22*f*. A. 11 471. Verfahren zur Darstellung **roter Farblacke.** (A.) 8./11. 1904.

24*c*. B. 37 409. **Sauggasgenerator.** Johann Gottlieb Leberecht Bormann, Charlottenburg. 28./3. 1904.

24*e*. C. 13 504. Verfahren zur Erhaltung einer gleichmäßig hohen Temperatur in **Gaserzeugern,** Emil Capitaine, Düsseldorf-Reisholz. 23./3. 1905.

Digitized by Google

Klasse:

24*f*. M. 25 471. Vorrichtung zum Zuführen von Luft und einem pulverförmigen Brennstoff zu einem **Gaserzeuger.** Georges Marconnet, Paris. 11./5. 1904.

29*b*. K. 27 581. Verfahren zur Gewinnung reiner, für Textil- und ähnliche Zwecke verwendbarer **Faser** aus **Baumwollsaathülsen** und anderen faserhaltigen Abfallprodukten. J. D. Barth, Bremen, u. P. H. Minck, Hemelingen b. Bremen. 20./6. 1904.

29*b*. V. 5893. Verfahren zur Herstellung von **künstlicher Seide** und Gewebestoffen aus Pyroxylin-Aceton-Lösungen. Henri Etienne Alfred Vittenet, Lyon-Montplaisir. 6./2. 1905.

30*h*. S. 21 769. Verfahren zur Darstellung einer **Salbengrundlage.** Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin. 20./10. 1905.

30*h*. Z. 4336. Verfahren zur Herstellung eines **Mundwassers.** Dr. Gustav Zinsser, Köln-Ehrenfeld. 21./9. 1904.

39*b*. P. 16 553. Verfahren gewöhnliches **Zelluloid** oder Nitrozellulosemischungen **schwer entzündlich** zu machen. Walter Cottrell Parkin, Sheffield, Engl. 21./10. 1904.

48*a*. E. 10 474. Vorrichtung zur Erzeugung von **Überzügen** auf **elektrolytischem Wege** in ununterbrochenem Betriebe unter Benutzung eines fortschreitend durch einen Niederschlagsbehälter bewegten und über geeignete Führungen geleiteten biegsamen metallischen Bandes. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 10./12. 1904.

48*d*. G. 20 309. Verfahren zum **Glühen** und oberflächlichen Oxydieren von vorwiegend blattförmigen **Eisen-** und **Stahlstücken** in einem oxydierend wirkenden Stoffe, wie Dampf o. dgl Harry Homer Goodsell, Leechburg, V. St. A. 2./9. 1904.

74*b*. F. 20 406. Vorrichtung zum selbsttätigen Melden des Auftretens **explosibler Gase.** Heinrich Fitte, Berlin, u. Hermann Schmidt, Friedrichsfelde. 11./7. 1905.

80*a*. C. 13 774. Vorrichtung zum **Zerstäuben** von feuerflüssiger **Hochofenschlacke** mittels schnell rotierender Trommel, auf welche die flüssige Schlacke geleitet wird. Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. 8./7. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Benzergol für Kohlenwasserstoffe usw. Oberschlesische Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G., Berlin.

Benzosalin für pharmazeutische Produkte) F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach (Baden..

Blaudium für medizinische, pharmazeutische Präparate, Parfümerien, Seifen usw. A. Flügge, Hannover.

Blitzmädel, Potzblitz für Parfümerien, Seifen, Salben usw. Sunlight Seifenfabrik, G. m. b. H., Rheinau-Mannheim.

Contrasectin für Arzneimittel, chemische Produkte, Pflanzenvertilgungsmittel usw. M. Mandowsky, Hamburg.

Coriolit für Dachpappe. Emil Kuznitzky, Brzezinka b. Oswiecim.

Deci-Äthrol für chem.-technische Präparate usw. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger.

Dolantin für chemisch-pharmazeutische Präparate. (M).

Dolonephran für Arzneimittel. Chemisches Institut, Berlin.

Durazzo für Hartasphalt. Fa. W. J. von der Wettern, Köln.

Ebonon für Farben, Firnisse, Lacke, Klebstoffe usw. Rosenzweig & Baumann, Kasseler Farben-, Glasuren- und Lackfabrik, Kassel.

Edolin für kosmetische Präparate und Toiletteartikel. Richard Ploetz & Comp., Berlin.

Einsah, Origen für div. chemisch-technische Präparate usw. Wilh. Anhalt G. m. b. H., Ostseebad Kolberg.

Enterosal für Arzneimittel. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.

Fulavex für div. chemisch-technische Präparate usw. Chemische Lack- & Farb-Werke G. m. b. H., Ladenburg a. Neckar.

Hercules für chemisch-technische Präparate usw. Hans Stephan, Scharley O.-S.

Isostabil für Isoliermaterialien, Anstrichmasse usw. Vereinigte Isolatorenwerke A.-G., Pankow-Berlin.

Laktosal für pharmazeutische Nährpräparate. L. & H. Vial & Uhlmann, Frankfurt a. M.

Minettine für Sprengstoffe. Westfälisch-Anhaltische-Sprengstoff-A.-G., Berlin.

Narcoform für Narkotisierungsmittel. Arnold Bayer, Budapest.

Pluvil für Staubverhütungs- und Vermeidungsmittel. H. Möbius & Sohn, Hannover.

Strychnin Boehringer für pharmazeutische Präparate. E. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Veitlbruch für Marmor usw. A.-G. für Marmor-Industrie Kiefer, Kieferfelden.

Viaduct für Glühstrümpfe. Richard Feuer & Co., Schöneberg.

Wickerts Granulated Raw Bone für Härtemittel. Hermann Wickert jr., Frankfurt a. M.

Zyma für Seifen, Parfümerien, kosmetische Präparate. „Obron" G. m. b. H., München.

Patentliste des Auslandes.

Apparat zur Reinigung von **Abwässern,** Adams. Engl. 276/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Herstellung von **Ätzmitteln.** (B). Engl. 9683 1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Neuerungen in der elektrolytischen Herstellung von **Alkalichloraten** und Perchloraten. M. Couleru. Frankr. 358 798. (Ert. 28./12. 1905. bis 3./1. 1906.)

Darstellung eines Küpenfarbstoffes der **Anthracenreihe.** (By). Österr. A. 3495/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung von Doppelsalzen von **Antimonlaktaten.** (Heyden). Engl. 21 751/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Herstellung von **Azofarbstoffen.** Ges. f. Chemische Industrie in Basel. Engl. 10 022/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Verpackung für gasentwickelnde **Badepastillen.** Dr. W. Sedlitzki, Wien. Ung. S. 3304. (Einspr. 23./2. 1906.)

Konservierung von **Blut** mittels Kohle zur Herstellung von Futtermitteln. H. Fattinger, Wien. Ung. F. 1529. (Einspr. 23./2. 1906.)

Künstliches **Brennmaterial.** A. Engle, Frankr. 358 831. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Herstellung von **Briketts.** W. Simpkin, Westminster, and J. B. Ballantine, Twickenham, England. Amer. 808 483. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Herstellung von metallischem **Calcium.** W. Bochers und L. Stockem, Aachen. Amer. 808 066. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Digitized by Google

Herstellung von **Dachdecken** oder Dachdeckplatten. D. Schlesinger, Debreczen. Ung. Sch. 1328. (Einspr. 28./2. 1906.)

Darstellung von **c,c-Dialkylbarbitursäuren.** (By). Österr. A. 48/1905, A. 1857/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Darstellung von **Dialkylmalonaminsäurederivaten.** E. Merck, Österr. A. 3325/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung von **Düngemitteln** aus organischen Abfällen. Günther. Engl. 22 403/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Erzkonzentrationsapparat. Xavier St. Pierre, Ruby, Mont. Amer. 808 584. (Veröffentl. 26./12. 1906.)

Rösten von **Erzen.** H. Haas, San Francisco, Kal. Amer. 808 361. (Veröffentl. 26./12. 1906.)

Extraktion von **Fettstoffen.** A. Sachs, Kopenhagen. Österr. A. 4326/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Feuer- und säurefestes Material. Eißrich. Engl. 577/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Trennung von **Flüssigkeiten** von feinen Teilen, besonders bei der Behandlung von Erzen. Lomas. Engl. 149/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Einrichtung zur Verteilung von **Flüssigkeiten** durch Düsen. R. Reichling, Königshof-Krefeld. Österr. A. 1643/1905. (Ert. 15./3. 1906.)

Galvanisieren von Metallen. G. L. Meaker. Amer. 808 103, übertr. The American Steel and Wire Company, Neu-Jersey. (Veröffentl. 26./12. 1906.)

Gasreiniger. Cutler. Engl. 7324/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Säurefestes **Gefäß** für **Destillation** und andere Zwecke. Liddiard. Engl. 14 092/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Automatischer Extraktor für **Gerbstoff** und Farbstoff. L. F. Jury. Frankr. 358 783. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Verfahren zum ununterbrochenen Extrahieren von **Gerbstoffen.** G. F. Bögel, Altona-Ottensen. Ung. B. 3171. (Einsp. 23./2. 1906.)

Vorrichtung zum Mälzen von **Getreide.** Berliner A.-G. für Eisengießerei und Maschinenfabrikation, Charlottenburg. Ung. E. 983. (Einspr. 23./2. 1906.)

Herstellung von feinzerkleinertem **Glimmer** oder Marienglas. Dobler. Engl. 23 149/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Verfahren zur Herstellung von **Guanyldialkylbarbitursäure.** B. R. Seifert. Amer. 808 407, übertr. (Heyden). (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Heliochromplatte. J. H. Powrie. Frankr. 358 746 und 358 747. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Rotierender Apparat zur Verzuckerung von **Holz.** Compagnie Industrielle des Alcools de l'Ardèche. Frankr. 358 696. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Imprägnierflüssigkeit für **Holz.** K. H. Wolman, Idaweiche, O.-S. Österr. A. 3614/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung eines **Hydrosulfitpräparates.** (M). Engl. 26 173/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Verfahren zum **Indigofärben.** Hermann Müller, Paris. Amer. 808 398. (Veröffentl. 26./12. 1906.)

Masse zur Auskleidung usw. oder **Isolierung.** F. M. Ekert. Frankr. 358 825. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Herstellung von **Kaliumsulfid.** Swayze. Engl. 13 447/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Apparat zum Brennen von **Kalk** und Gewinnung von **Kraftgas** als Nebenprodukt. Chalk Power Gas Syndicate, Ltd. u. Stoneham, Engl. 2684/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Apparat zum Verbinden und Vulkanisieren von **Kautschukröhren.** J. B. Robinson. Frankr. 358 697. (Ert. 28./12 1905—3./1. 1906.)

Herstellung **keramischer Produkte** mit Einlagen von Metallgeweben u. dgl. J. Dansette, Paris. Österr. A. 3284/1903. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung von **Kieselmonoxyd.** Potter. Engl. 14 541/1905 und 26 788/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Herstellung von **Klischees** mittels durch Chromsalze lichtempfindlich gemachter Gelatine. M. Barricelli und Cl. Levi, Rom. Österr. A. 3565/1903. (Einspr. 15./3. 1906.)

Trockne Destillation von **Kohle** und anderen Stoffen, sowie Apparat hierzu. Bowing. Engl. 580/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Produkt zur Erleichterung der Verbrennung von **Kohle.** J. A. Fravel. Frankr. 358 807. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Herstellung von **Kohlenstoffchloriden.** Fl. J. Machalske. Amer. 808 100, übertr. Fr. Darlington, Great Barrington, Mass. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Apparat zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel von Nitrozellulose bei der Herstellung von **künstlicher Seide.** Douge. Engl. 15 372/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Herstellung von **Kunststein.** L. Lefranc, Lausanne. Ung. L. 1726. (Einspr. 23./2. 1906.)

Herstellung von **Kunststeinplatten** aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln durch Aufschlämmen dieser Stoffe in Wasser und Absetzenlassen auf Sieben. Ad. Hermann, Wien. Österr. A. 653/1904. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung gelber **Lacke** als Ersatz von Chromgelb. (M). Frankr. 350 431. (Ert. 28./12. 1905 3./1. 1906.)

Wasserstoff-Sauerstoff-**Lötrohr.** F. Jottrand, Uccle, Belgien. Amer. 808 382. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Verfahren und Apparat zur elektrischen Oxydation von **Luftstickstoff.** Helbig. Engl. 3346 1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Verfahren zur Herstellung eines Nährmittels aus **Lupinen.** Frankr. 358 713. (Ert. 28./12. 1905 bis 3./1. 1906.)

Apparat zum **Mahlen,** Waschen, und Scheiden von **Erzen.** R. Stanley, Nuneaton, England. Amer. 808 488. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Mercerisiervorrichtung für Strähngarn. Luigi Cipollina, Rivarolo, Ligure (Italien). Österr. A. 2345/1903. (Einspr. 15./3. 1906.)

Elektrometallurgische Herstellung von **Metallen** oder Legierungen frei von Kohlenstoff. Gin. Engl. 8221/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Stütze für **Metallkatalysatoren.** Soc. Franç. d'Incandescence par le Gaz (System Auer). Frankr. 358 808. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Metallurgischer Ofen. G. H. Benjamin, Neu-York. Amer. 808 187. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Herstellung kondensierter **Milch.** S. R. Kennedy, Philadelphia. Österr. A. 4946/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Erzeugung der Chlorierungsprodukte der **Ölsäure.** J. Bakos, Szaszrégen. Ung. B. 3137. (Einspr. 28./2. 1906.)

Herstellung **organischer Verbindungen** durch Oxydation. Walther Lang, Salbke a. d. Elbe. Amer. 808 095. (Veröffentl. 26./12. 1906.)

Herstellung von Oxalaten und **Oxalsäure.** F. A. Feldkamp. Frankr. 358 785. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Selbsttonendes **photographisches Papier.** Poulsen. Engl. 19 850/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Digitized by Google

Darstellung von Cyanderivaten des **Pyrimidins.** Merck. Österr. A. 627/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Darstellung von kaltlöslichem **Quebrachoextrakt.** Farb- und Gerbstoffwerke Paul Gulden & Co. A.-G., Leipzig. Ung. G. 1890. (Einspr. 23./2. 1906.)

Reagentienzuführungsverfahren und Vorrichtung für die Wasserreinigung. Julius Overhoff, Wien. Ung. O. 360. (Einspr. 28./2. 1906.)

Röstöfen. Frank E. Marcy, Chicago, Ill. Amer. 808 293. (Veröffentl. 26./12. 1906.)

Verfahren zur Herstellung eines die Elektrizität gut leitenden **Schmiermittels.** J. Tanczer, Budapest. Ung. T. 1015. (Einspr. 23./2. 1906.)

Braune **Schwefelfarbstoffe.** K. Oehler. Engl. 13 950/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Siebeinrichtung zum Auswaschen der **Stärke** aus stärkehaltigen Materialien. W. H. Uhland, Leipzig-Gohlis. Österr. A. 2375/1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung von **Stahl.** Hadfield. Engl. 16 525/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Stanzöl für keramische Zwecke. J. Stadler, Prag. Österr. A. 4562/1903. (Einspr. 15./3. 1906.)

Darstellung von **Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen** auf elektrischem Wege. Westdeutsche „Thomasphosphat"-Werke G. m. b. H., Berlin. Ung. T. 1011. (Einspr. 23./2. 1906.)

Herstellung einer versandfähigen Masse aus **Teer** und Füllstoffen. Dörritpatente-Verwertungsgesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M. Österr. A. 3465/1903. (Einspr. 15./3. 1906.)

Herstellung konzentrierter Lösungen von **Thiosinamin.** (Merck). Engl. 22 533/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Trocknen und Vorarbeiten von **Torf** als Brennmaterial. D. R. O'Sullivan-Beare. Frankr. 358. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Vakuumverdampfer für Salzlösungen u. dgl., mit getrenntem Heiz- und Verdampfraum. Fr. Jürgens, Sangerhausen. Österr. A. 4389 1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Apparat zur Herstellung von Fäden aus **Viskose.** Ch. A. Ernst, übertr. S. W. Pettit, Philadelphia, Pa. Amer. 808 148. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Apparat zum Reinigen und Filtrieren von **Wasser.** L. Dion, Neu-York, übertr. The Americus Electro-Hermetic Company, Wilkesbarre, Pa. Amer. 808 350. (Veröffentl. 26./12. 1905.)

Apparat zur Filtration von **Wasser.** J. C. Barker. Frankr. 358 727. (Ert. 28./12. 1905 bis 3./1. 1906.)

Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinnsten, Geweben, Leder, Papier u. dgl.). Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. Ung. N. 642. (Einspr. 23./2. 1906.)

Speisevorrichtung für **Wasserreiniger.** V. Desrumaux. Frankr. 358 820. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Wasserreinigungsapparat. J. Jörgensen, Frederiksberg b. Kopenhagen. Österr. A. 1382 1905. (Einspr. 15./3. 1906.)

Elektrolytische Herstellung von **Wasserstoffperoxyd.** Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. Frankr. 358 806. (Ert. 28./12. 1905—3./1. 1906.)

Herstellung einer beständigen Lösung von **Wasserstoffsuperoxyd.** Heinrici. Engl. 16 151/1905. (Veröffentl. 25./1. 1906.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Sachsen-Thüringen.

21. Wanderversammlung vom 10./12. 05. in Dresden, Technische Hochschule.

Der Vorsitzende Prof. Dr. Rassow erstattet am Schlusse seiner Amtstätigkeit einen vorläufigen Jahresbericht, der nebst einem neugeordneten Mitgliederverzeichnis demnächst gedruckt versandt werden wird. Auch der Kassierer Dr. F. Wilhelmi kann nur einen vorläufigen Überblick über den Kassenbestand geben, da die Revision vor Abschluß des Jahres noch nicht bewirkt werden konnte.

Als nächstjähriger Vorstand werden einstimmig die vorgeschlagenen Herren gewählt:

1. Vorsitzender: Prof. A. E. von Cochenhausen-Chemnitz; 2. Vorsitzender: Geh. Bergrat K. Edelmann-Oberschlema; 1. Schriftführer: Prof. A. Goldberg-Chemnitz; 2. Schriftführer: Prof. Dr. Herbig-Chemnitz. Kassierer: Fabrikbes. Dr. R. Friedrich-Glösa b. Chemnitz.

Es folgt der Vortrag des Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Hempel über:

„*Die Gewinnung von einwandfreier Milch*".

In anregender und fesselnder Art, unterstützt durch selbsthergestellte Lichtbilder, wies der Herr Vortragende auf die Schwierigkeiten zur Beschaffung einer für Säuglinge und auch Erwachsene gleich geeigneten brauchbaren Milch hin. Erst nach jahrelanger und mühsamer Bekämpfung der ihm und seinem Bruder bei der Bewirtschaftung des Mustergutes „Ohorn" bei Mügeln zur Erlangung einer hygienisch einwandfreien Milch entgegen getretenen Schwierigkeiten, die den Beweis brachten, daß es leicht, ist nach wissenschaftlichen Deduktionen Forderungen zu stellen, aber schwer, sie in geeigneter und lohnender Weise in die Praxis umzusetzen, ist es ihm gelungen, eine reine, keimarme Milch zu liefern, die den Anforderungen an eine gesunde Nahrung voll entspricht. Der Erfolg ist im wesentlichen erreicht in einer den modernen wissenschaftlichen Forderungen angepassten Stallhygiene, die in der Erziehung von Tier und Menschen zur unerläßlichen Reinlichkeit gipfelt.

An den interessanten Vortrag schloß sich eine Debatte, in der sich einzelne Herren weitere Auskunft über Preis, Transport der Milch und Einrichtung der Kühlanlage erbaten.

Den 2. Vortrag hielt Herr Prof. Dr. Foerster über: „*Mitteilung über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers*". Da der Vortrag in dieser Z. erscheinen wird, sei hierauf hingewiesen. An den Vortrag schloß sich die Besichtigung des neuen elektrochemischen Laboratoriums der techn. Hochschule zu Dresden unter Führung des Vortragenden an.

$^1/_2$3 Uhr vereinigte sich eine große Anzahl der Teilnehmer zu einem gemeinschaftlichen Mittagsessen im Hotel Höritzsch. *Dr. A. Röhrig.*

Digitized by Google

Märkischer Bezirksverein.

Sitzung vom 15./11. 1905, abends 8 Uhr im „Heidelberger".

Herr Geheimer Regierungsrat Dr. von Buchka nimmt das Wort zu seinem Vortrag: *„Über die Tätigkeit der vom V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie eingesetzten Kommission zur Bearbeitung eines internationalen Nahrungsmittelbuches"*. Der hochinteressante Vortrag, an dessen Schluß der Redner zu einer zahlreichen Beteiligung am VI. Internationalen Kongreß in Rom aufforderte, wird demnächst ausführlich in unserer Zeitschrift erscheinen. Der Vorsitzende dankte dem Redner für seinen fesselnden Vortrag, zu dem in der Diskussion die Herren Dr. Diehl und Herzfeld sprachen. Es wurde hierbei dem Bedauern Ausdruck gegeben, daß bisher so gut wie nichts über den Kongreß zu Rom verlautbar sei.*)

Bei Punkt 2 der Tagesordnung: „Kleinere wissenschaftliche und technische Mitteilungen", führte Herr Direktor Dr. Plath *eine neue, jetzt sehr in Aufnahme gekommene Dichtungsart für Steinzeugrohre*, und ferner *ummantelte Hähne* der Versammlung vor.

Was die Dichtung anbetrifft, so sind die Flansche nicht mehr horizontal, wie gewöhnlich, ausgebildet, sondern sie sind konisch. Bei diesen Flanschen ist die innere lichte Weite des Rohres in gleichem Durchmesser bis ans Ende durchgeführt, während das Rohr sich außen in konischer Form in seiner Scherbenstärke erweitert. Die dahinter gelegten konischen gußeisernen Flanschen wirken nun bei dem Festschrauben in der Weise, daß sie durch das Festziehen gegen die Enden der Rohrflansche hin, infolge der konischen Form der Flansche, einen Druck von außen nach innen ausüben. Es kann also der konische Flansch nicht durch zu scharfes Anschrauben zerpreßt werden, sondern es wird im Gegenteil je fester angezogen, um so besser nach innen gedrückt, und zeigt unter diesem Druck, wie ein Gewölbe, eine in hervorragendem Maße gesteigerte Haltbarkeit gegenüber anderen Flanschenformen.

Die Dichtung ist äußerst leicht herzustellen, da die geschliffenen Steinzeugenden ganz gerade sind; sie sind senkrecht zur Rohrrichtung geschliffen. Die Enden tragen außerdem vertiefte zentrische Nuten, so daß die Dichtungsscheibe, die aus Gummi, Asbest, Teerpappe usw. bestehen kann, nicht herausgedrückt wird. Die Flansche dienen für alle diejenigen Zwecke, wo Druck oder Vakuum in den Rohren vorhanden ist. Ein wesentlicher Vorteil besteht auch darin, daß bei einem etwaigen Verbiegen der Rohre im Brande die Flanschen doch noch parallel geschliffen werden können, weil dadurch eine einseitige Schwächung des Flanschendes, wie bei den gewöhnlichen scheibenartigen Flanschen, nicht hervorgerufen wird. Der Konus bleibt immer noch lang genug, um den konischen Eisenflansch gut zu halten.

Von den ummantelten Hähnen wurden solche vorgeführt, die galvanisch umkupfert waren. Im Gegensatz zu den bekannten ummantelten Hähnen, die entweder mit gußeisernen Schalen umgeben sind oder nach einer anderen Methode mit Blei umgossen sind, zeigen diese umkupferten Hähne ein sehr viel geringeres Gewicht, da es bei der Zähigkeit des Kupfers genügt, eine sehr dünne Lage um den Hahn zu erzeugen. So kann man mit Kupfer von 1 mm Dicke bereits dem Hahn 4—5 Atm. Druck zumuten. Die Ummantelung wird durch ein zum Patent angemeldeten elektrolytisches Verfahren erzeugt, welches direkt das Kupfer auf den in geeigneter Weise präparierten Steinzeughahn niederschlägt. Teils des gefälligeren Aussehens wegen, und teils dort, wo Kupfer durch im Verwendungsraum vorhandene Säuredämpfe angegriffen werden würde, kann man diese Hähne auch noch vernickeln. Es werden sowohl die bekannten viereckigen Hähne (K-Hähne) als auch runde Hähne des gleichen Systems umkupfert und beide Sorten werden einfach, wie die bisherigen Steinzeughähne, zwischen die Flansche einer Leitung eingeschaltet und gleichzeitig mit den um die Hahnlänge verlängerten Bolzen der Flanschverschraubungen zusammengepreßt.

In der Diskussion sprachen die Herren Regierungsrat Dr. Süvern und Dr. Rabe.

Hierauf wurde ein *Filter für Wasser* und andere Flüssigkeiten gezeigt, bei welchem in einfachster Weise eine Reinigung der bei längerem Gebrauch sich gern verstopfenden Poren der Filterkörper ermöglicht wird (s. die ausführliche Beschreibung S. 95).

Der Vorsitzende dankte den Rednern für ihre interessanten Ausführungen.

Schluß des offiziellen Teils $10^1/_4$ Uhr.

Dr. Alexander.

*) Anm. d. Red: Inzwischen ist das Programm erschienen und S. 170 von uns veröffentlicht worden.

Bezirksverein Mittelfranken.

Die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker wird in diesem Jahre am 5. bis 8. Juni in Nürnberg abgehalten, wo auch vom Mai bis Oktober eine bayerische Jubiläums-Landesausstellung stattfindet. Die Vorbereitung der Versammlung hat der mittelfränkische Bezirksverein übernommen. Zu diesem Zwecke sind ein Hauptausschuß und zunächst folgende Unterausschüsse gebildet worden:

a) Empfangs- und Wohnungsausschuß: Vors. Prof. Dr. Zwanziger - Nürnberg.

b) Festausschuß: Vors. Fabrikbesitzer Dr. Klenker - Nürnberg.

c) Finanzausschuß: Vors. Fabrikbesitzer Dr. Landsberg - Nürnberg.

d) Preßausschuß: Vors. Inspektor Dr. Wolfs-Nürnberg.

e) Vortrags- und Besichtigungsausschuß: Vors. Prof. Dr. O. Fischer - Erlangen.

Vorsitzender des Hauptausschusses ist Prof. Dr. Stockmeier - Nürnberg.

Eine ersprießliche Tätigkeit hat schon der Finanzausschuß entfaltet; es ist ihm gelungen, die Durchführung der Hauptversammlung durch Aufbringung eines entsprechenden Garantiefonds zu gewährleisten. Auch die übrigen Ausschüsse haben bereits mit ihrer Tätigkeit begonnen.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. Heft 6. 9. Februar 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Georg Dettmar: Die Vorschriften, Normalien und Leitsätze des Verbandes deutscher Elektrotechniker 225.
William Küster: Bildung und Zersetzung des Blutfarbstoffs 229.
W. Massot: bersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit (Schluß) 233.
A. Voigt: Über Stabilität des Zelluloids 237.
F. Winteler: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 237.
Rudolf Messel: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 238.
Hamburger Verein für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung: Brief an die Redaktion 239.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 239; — Explosivstoffe, Zündstoffe 252; — Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel 253; — Zuckerindustrie 255; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 258; — Natürliche Farbstoffe 259.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Kapitalien der amerikanischen Industrie 260; — Kampferindustrie von Formosa und Japan 261; — Wien; — Petersburg; — Berlin; — Zabrze; — Handelsnotizen 262; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 265; — Bücherbesprechungen 266; — Patentlisten 267.

Verein deutscher Chemiker:

Vorstände der Bezirksvereine für Mittel- und Niederschlesien, an der Saar, Oberschlesien, Frankfurt a. M., Belgien und Berlin; — Württembergischer Bezirksverein: Hugo Kauffmann: Über die Umwandlung der radioaktiven Elemente 270; — Dr. Seel: Desinfektionsmittel mit besonderer Berücksichtigung neuerer Präparate 271; — Bezirksverein Neu-York; — Oberrheinischer Bezirksverein: Robert Haaß † 272.

Die Vorschriften, Normalien und Leitsätze des Verbandes deutscher Elektrotechniker.

Von Georg Dettmar, Gen.-Sek. des V. D. E.

(Eingeg. d. 4./12. 1905.)

Der Verband Deutscher Elektrotechniker[1]) hat auf seiner letzten Jahresversammlung eine Erweiterung seiner bisherigen „Sicherheitsvorschriften für die Errichtung elektrischer Starkstromanlagen" auf chemische Betriebe beschlossen. Die Kenntnis dieses Teiles der Sicherheitsvorschriften ist natürlich für Chemiker von großer Wichtigkeit. Ich halte es daher für angebracht, über diesen neuen Teil der Sicherheitsvorschriften hier eingehend zu berichten und bei der Gelegenheit auch die andern vom Verbande herrührenden Arbeiten, die einen großen Teil von in der Praxis stehenden Chemikern interessieren wird, zu erwähnen und z. T. ihrem Inhalte nach kurz zu skizzieren, soweit die Leser dieses Blattes Interesse daran haben können. Es kann dann derjenige, welcher für die eine oder andere Arbeit besonderes Interesse hat, Gelegenheit nehmen, sich ev. eingehender mit dieser Arbeit vertraut zu machen.

Die weiter unten einzeln behandelten „Vorschriften usw." sind im allgemeinen in folgender Weise entstanden: Aus der Praxis heraus ist von der einen oder anderen Seite auf der Jahresversammlung des V. D. E. der Vorschlag gemacht worden, irgend ein Spezialgebiet zur Herstellung einer gewissen Einheitlichkeit zu bearbeiten. Wird eine solche Anregung von der Mehrheit für zweckmäßig erachtet, so wird ihr stattgegeben und eine Kommission mit der Bearbeitung der Angelegenheit betraut.

Eine der Hauptarbeiten, welche der Verband Deutscher Elektrotechniker bis jetzt geleistet hat, sind die

„Sicherheitsvorschriften für die Errichtung elektrischer Starkstromanlagen".

Es wird jetzt schon 10 Jahre ununterbrochen an der Aufstellung bzw. der dem Fortschreiten der Wissenschaft und Praxis entsprechenden Aufrechterhaltung derselben gearbeitet. In diesen Vorschriften ist ein großer Teil dessen, was für die Errichtung elektrischer Anlagen wichtig ist, enthalten. Sie geben eine Sicherheit dafür, daß, wenn elektrische Anlagen danach ausgeführt sind, sie in bezug auf Feuersgefahr berechtigten Ansprüchen vollauf entsprechen.

In ihrer ersten Fassung wurden die Sicherheitsvorschriften 1895 in Gültigkeit gesetzt. Im Jahre 1898 wurden sie jedoch, da sie sich nur auf Anlagen mit Spannungen bis zu 250 Volt bezogen, abgeän-

[1]) Fernerhin abgekürzt in V. D. E.

dert und durch Vorschriften für höhere Spannungen ergänzt. Die Vorschriften wurden schließlich auf Theater und Bergwerke ausgedehnt. Nachdem alle Gebiete in der Hauptsache bearbeitet waren, wurde eine vollkommene Neubearbeitung vorgenommen, und bei dieser Gelegenheit die bis dahin übliche Dreiteilung nämlich in Vorschriften für Anlagen mit Spannungen bis 250 Volt, über 250 bis 1000 Volt und über 1000 Volt fallen gelassen, und von nun ab eine Zweiteilung in „Niederspannung" und „Hochspannung" eingeführt. Unter Niederspannungsanlagen wurden von nun ab solche Anlagen verstanden, deren effektive Gebrauchsspannung zwischen irgend 2 gegen Erde isolierten Leitungen 500 Volt nicht überschreitet, und bei denen gleichzeitig die effektive Spannung zwischen irgend einer Leitung und Erde 250 Volt nicht überschreiten kann. Die nach diesen Gesichtspunkten umgearbeiteten Vorschriften wurden im Jahre 1903 fertiggestellt und vom 1./1. 1904 ab in Gültigkeit gesetzt. Damit die Vorschriften stets den Fortschritten, welche die Elektrotechnik macht, entsprechen, ist es notwendig, daß hin und wieder Abänderungen vorgenommen werden. Es kann natürlich aber nicht verlangt werden, daß bereits bestehende Anlagen diesen Abänderungen der Vorschriften entsprechend geändert werden. Es ist daher festgesetzt, daß die Bestimmungen in den Sicherheitsvorschriften keine rückwirkende Kraft besitzen. Es müssen aber Erweiterungen alter Anlagen stets nach den jeweilig gültigen Vorschriften ausgeführt werden.

Bei der praktischen Anwendung dieser Sicherheitsvorschriften wird es nun leicht vorkommen können, daß Zweifel über die Auslegung der einzelnen Paragraphen entstehen können, es kann auch leicht zu Meinungsverschiedenheiten kommen. Damit nun in solchen Fällen jeder eine rasche und unabhängige Auskunft erhalten kann, ist ein besonderes Komitee gebildet worden, welches in solchen Fällen Auskunft erteilt. Es ist dies das sogenannte „Redaktionskomitee der Sicherheitskommission". Diese Einrichtung wird viel benutzt und wirkt außerordentlich segensreich. Dadurch erhalten auch die Mitglieder derselben dauernd Anregungen zur Verbesserung der Vorschriften. Damit sich nun dieselben Anfragen nicht öfter wiederholen, werden diejenigen Anfragen (nebst den erteilten Antworten), welche allgemeineres Interesse haben, von Zeit zu Zeit in dem Organ des V. D. E., der Elektrotechnischen Zeitschrift unter dem Titel „Installationswesen" veröffentlicht. Bis jetzt sind 177 Fragen und Antworten in den letzten drei Jahren veröffentlicht worden.

Des weiteren sind zu den Sicherheitsvorschriften besondere Erläuterungen, welche von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. L. Weber verfaßt sind, herausgegeben worden. Diese bilden eine wertvolle Ergänzung der Sicherheitsvorschriften und dürften gerade für Nichtelektrotechniker besonders wichtig sein. Das durch die oben erwähnten Fragen und Antworten gesammelte Material ist in die Erläuterungen gleichfalls hineingearbeitet, so daß man bei Unklarheiten am besten zu diesem Buche greift. Man wird in den meisten Fällen daraus Auskunft erhalten.

Auf den Inhalt des allgemeinen Teils der Sicherheitsvorschriften hier im einzelnen einzugehen, würde zu weit führen. Es sei daher nur kurz angedeutet, daß derselbe drei Hauptgruppen umfaßt. Die erste enthält allgemeine Angaben, wie die Pläne einheitlich herzustellen sind, legt die Definition verschiedener Begriffe fest und gibt Angaben, wie Isolationsprüfungen vorzunehmen sind. Der zweite Hauptteil gibt Angaben über die Beschaffenheit der zu verwendenden Materialien, der Schalt- und Verteilungstafeln, Leitungen, Schnüre, Kabel, Schaltapparate, Widerstände, Isolationsteile und Beleuchtungskörper. Der dritte Hauptteil, welcher für den praktischen Chemiker der wichtigere ist, umfaßt Angaben, wie die Verlegung und Verwendung der im zweiten Abschnitt gekennzeichneten und zur Verwendung zugelassenen Materialien zu geschehen hat. Für die meisten Anwendungsgebiete werden im allgemeinen die normalen Gesichtspunkte maßgebend sein, wie sie in den ersten 35 Paragraphen dieser Sicherheitsvorschriften festgelegt sind. Der weitere Teil derselben befaßt sich nun mit der Behandlung verschiedenartiger Räume, welche von den normalen Verhältnissen abweichen. Es sind dies die elektrischen Betriebsräume, Akkumulatorenräume, feuergefährliche Betriebsstätten und Lagerräume, feuchte Räume, Räume mit ätzenden Dünsten, durchtränkte Räume, Schaufenster, Warenhäuser und ähnliche Räume, in welchen leicht entzündliche Stoffe aufgestapelt sind, und schließlich besondere Vorschriften für Theater und Bergwerke.

Der letzte Paragraph beschäftigt sich nun mit den chemischen Betriebsstätten; dies ist derjenige, welcher, wie oben erwähnt, erst im letzten Jahre neu hinzugekommen ist. Da dieser Teil die Leser dieses Blattes besonders interessieren wird, so soll er eingehender behandelt werden, und zwar zunächst der Teil desselben, der sich auf Niederspannungsanlagen bezieht, und dann derjenige für Hochspannungsanlagen.

In solchen Räumen, in denen Substanzen, welche mit Luft explosible Mischungen bilden, erzeugt, verarbeitet oder aufbewahrt werden, sind bisher durchweg die Vorschriften des § 40 in Anwendung gebracht worden, auch wenn die Erzeugung, Verarbeitung oder Aufbewahrung in Behältern geschah, die so verschlossen sind, daß betriebsmäßig kein Dampf bzw. Staub oder Fasern in explosionsgefährlicher Menge austreten können. Durch die neuen Vorschriften des § 47 sind nun Erleichterungen für diesen Fall geschaffen worden. Während früher blanke Leitungen und alle Mehrfachleitungen ausgeschlossen waren, sind jetzt nur noch blanke Leitungen, Gummibandschnüre und Pendelschnüre ausgeschlossen. Es sind demnach Gummiaderschnüre und gepanzerte Schnurleitungen zulässig. Für den Fall, daß die in den Räumen auftretenden Stoffe das Isoliermaterial angreifen, hat das Verlegen der Leitungen in Rohr zu erfolgen. Ferner hat an solchen Stellen, wo ein mechanischer Schutz erforderlich ist, widerstandsfähiges Metallrohr Verwendung zu finden, wenn nicht Kabel verwendet werden.

Während in gewöhnlichen explosionsgefährlichen Betriebsstätten und Lagerräumen Dynamomaschinen, Elektromotoren, Transformatoren, Umformer und Widerstände nur in besonderen luft- und staubdichten Schutzkästen aufgestellt, Ausschalter

Digitized by Google

und Sicherungen in solchen Räumen überhaupt nicht angebracht werden dürfen, können in Räumen in welchen die Erzeugung, Verarbeitung und Aufbewahrung in Behältern geschieht, die, wie oben besprochen, verschlossen sind, Transformatoren offen aufgestellt werden, sowie Ausschalter, Umschalter und Sicherungen in luftdichtem, kräftigem Gehäuse angewendet werden. Bei letzteren ist zu berücksichtigen, daß die Einkapselung so erfolgt, daß beim Abschmelzen ein Herausschlagen eines Flammenbogens unbedingt verhindert wird. Ferner sind Steckkontakte zugelassen, sofern dieselben mit einer Verriegelung versehen sind, welche das Einstecken und das Herausziehen verhindert, solange die Kontaktstelle unter Strom steht. Für feuergefährliche Betriebsstätten sowie für feuchte und durchtränkte Räume sind die bisherigen Vorschriften unverändert bestehen geblieben. (Siehe §§ 39, 41 und 43). Die Vorschriften für Räume mit ätzenden Dünsten sind dagegen verändert. Früher war vorgeschrieben, daß außer Kabeln nur blanke Leitungen, die durch einen geeigneten Überzug gegen chemische Beschädigungen geschützt sind, verwendet werden dürfen. Nach den neuen Vorschriften sind für festverlegte Leitungen Schnüre vollkommen verboten. Für Handlampen sind sie jedoch zugelassen, wenn ihre Isolation mindestens von der Güte wie im § 8b gekennzeichnet ist, und wenn sie mit einer gegen die betreffenden chemischen Einflüsse schützenden Hülle umgeben sind. Alle Leitungen anderer Art sollen durch geeigneten Überzug, z. B. Anstrich oder dichtschließende Verkleidung von Rohr gegen die vorhandenen Dünste geschützt werden. Werden Metallrohre zum Schutz verwendet, so müssen diese gleichfalls durch Anstrich geschützt sein. Allgemein ist vorgeschrieben, daß die in Räumen mit ätzenden Dünsten verlegten Leitungen mindestens den durch die Verbandsvorschriften gegebenen Prüfungsvorschriften genügen. Andernfalls müssen sie wie blanke Leitungen behandelt werden.

Für Hochspannungsanlagen sind die Änderungen einschneidender. Diese waren bisher für explosionsgefährliche Betriebsstätten und Lagerräume nicht zulässig. In Räumen dagegen, in welchen Substanzen, welche mit Luft explosible Mischungen bilden, erzeugt, verarbeitet oder aufbewahrt werden, vorausgesetzt, daß dies in Behältern geschieht, die so verschlossen sind, daß betriebsmäßig kein Dampf bzw. Staub in explosinsgefährlichen Mengen austreten kann, sind jetzt Anlagen mit Spannungen bis zu 1000 Volt zulässig. Dieselben dürfen jedoch nicht mit blanken Leitungen und nicht mit Gummiaderleitungen ausgeführt sein. Es sind dagegen alle die andern Arten Leitungen, welche nach den §§ 7 und 8 (Hochspannung) verwendet werden dürfen, zulässig. Auch hier ist wieder die Verlegung der Leitungen in Rohr vorgeschrieben, wenn die in den Räumen befindlichen Stoffe das Isoliermaterial angreifen. Bezüglich Maschinenwiderstände, Ausschalter, Transformatoren, Umschalter und Sicherungen sowie Steckkontakte gilt das Gleiche, was unter „Niederspannung" gesagt ist. Die Verwendung von Handlampen ist bei Hochspannung vollkommen verboten.

Für feuergefährliche Betriebsstätten sowie für explosionsgefährliche Betriebsstätten im Sinne der bisherigen Vorschriften, ferner für feuchte und durchtränkte Räume sowie für Räume mit ätzenden Dünsten sind die Vorschriften für Hochspannung unverändert geblieben. Es gelten dafür die §§ 39, 40, 41, 42 und 43 Hochspannung.

Während die vorstehend erwähnten Vorschriften der Hauptsache nach für diejenigen von Wichtigkeit sein werden, welche sich mit neuen Anlagen oder Erweiterung bzw. Änderung bestehender Anlagen zu befassen haben, sind die

Sicherheitsvorschriften für den Betrieb elektrischer Starkstromanlagen

für einen größeren Kreis von Bedeutung. Sie sind für jeden wichtig, welcher mit der elektrischen Anlage zu hantieren, bzw. welcher in der Nähe der elektrischen Anlage zu arbeiten hat. Diese Vorschriften sind in Gemeinschaft mit der „Vereinigung der Elektrizitätswerke" aufgestellt und seit dem 1. März 1903 in Kraft. Der erste Hauptabschnitt enthält allgemeine Betriebsvorschriften für Stromerzeugungsanlagen. In demselben ist festgesetzt, welche Vorschriften und Warnungstafeln vorhanden sein müssen, und wie dieselben ausgeführt sein sollen. Für das Personal sind allgemeine Verhaltungsmaßregeln aufgestellt, sowie Angaben über Ausstattung und Instandhaltung der Betriebsmittel und Betriebsräume gemacht. Es ist festgesetzt, wie bei Arbeiten an Spannung führenden Teilen, sowie beim Austauschen durchgebrannter Sicherungen zu verfahren ist. Über vorzunehmende Revisionen sowie deren Eintragung in Bücher sind Festsetzungen getroffen. Der zweite Hauptabschnitt gibt Betriebsvorschriften für Freileitungen, deren Revision und Schutzvorrichtungen. Der dritte Abschnitt enthält Betriebsvorschriften für elektrische Installationen und Stromverbraucher, welche mit Niederspannung betätigt sind, während im 4. Abschnitt besondere Betriebsvorschriften für Akkumulatorenanlagen gemacht sind. Der wichtigste Teil dieser Betriebsvorschriften ist der Absatz 5, welcher sich auf Hochspannungsanlagen bezieht. Hier ist natürlich ganz besondere Vorsicht geboten. Es ist daher für jeden, der in einem solchen Betriebe tätig ist, sehr wichtig, diese Vorschriften zu kennen, damit er auch darauf achten kann, daß dieselben wirklich eingehalten werden. Man muß leider oft konstatieren, daß diejenigen, welche viel mit einem gefährlichen Betrieb zu tun haben, gegen die Gefahr abstumpfen, und dann die notwendigsten Vorschriften außer acht lassen. Die Statistik der Unfälle hat gezeigt, daß mehr als ein Drittel der gesamten vorgekommenen Todesfälle auf leichtsinnige, den Vorschriften direkt widersprechende Handhabungen zurückzuführen sind.

Eine Arbeit des V. D. E., welche gleichfalls die weiteste Verbreitung verdient, und die für jeden, welcher mit einer elektrischen Anlage in Berührung kommt, von Wichtigkeit ist, ist die auf der letzten Jahresversammlung fertiggestellte, welche

„Empfehlenswerte Maßnahmen bei Bränden"

enthält. Bei Bränden wird durch kopflose Handlungsweise wie bekannt oft mehr geschadet wie genutzt, so daß es außerordentlich wichtig ist, wenn richtig vorgegangen wird. Die Elektrizität stellt

ed by Google

in solchen Fällen eine gefahrlose und zuverlässige Lichtquelle dar, so daß sie bei eintretenden Bränden die Feuerwehr sehr in ihrer Tätigkeit unterstützen kann. Es wird daher empfohlen, daß der Betrieb der elektrischen Anlage soweit wie irgend tunlich aufrecht erhalten werden soll. In den vom Feuer bedrohten Räumen soll sogar bei hellem Tage die elektrische Beleuchtung benutzt werden; dadurch werden Rettungsarbeiten usw. wesentlich erleichtert. Das Eingreifen von Personen, die mit dem in Frage kommenden Betriebe nicht vertraut sind, soll tunlichst vermieden werden. Maschinen und Apparate sind möglichst vor Löschwasser zu schützen, und werden als Löschmittel empfohlen: Trockener Sand, Kohlensäure und ähnliche nicht leitende und nicht brennbare Stoffe. Die Feuerwehr soll ihre Lösch- und Rettungsarbeiten im übrigen ohne Rücksicht auf die elektrische Instalation vornehmen. Den Beamten vom Elektrizitätswerk soll Zutritt zur Brandstelle gegeben werden, damit dieselben Transformatoren sowie andere dem Elektrizitätswerk gehörigen Teile ev. stromlos machen können. Nach Beendigung der Löscharbeiten sollen die vom Brande betroffenen Teile der Anlage zunächst vollständig abgeschaltet werden. Bevor sie entgültig wieder in Benutzung genommen werden, müssen sie den Vorschriften des V. D. E. wieder entsprechen.

Gleichfalls von der Sicherheitskommission des V. D. E. rühren die

„Vorschriften für die Herstellung und Unterhaltung von Holzgestängen für elektrische Starkstromanlagen"

her, die auf der Jahresversammlung 1903 angenommen worden sind. In denselben ist vorgeschrieben, welche Mindestdimension die Stangen haben müssen, welche für Hochspannungsleitungen verwendet werden dürfen. Ferner sind allgemeine Angaben über die Aufstellung der Stangen gemacht. Wenn für die Aufstellung der Leitungsstangen die Wahl der Straßenseite frei steht, so wird empfohlen, die Ostseite zu benutzen, weil dann die ev. durch den am häufigsten auftretenden Weststurm umgeworfenen Stangen nicht auf die Straße fallen. Jede Stange muß mit Angabe des Jahres der Aufstellung, der laufenden Nummer und einer Angabe über die Art der Imprägnierung versehen sein. Für die verschiedenen Querschnitte der Leitungsdrähte und Schutzdrähte, in geraden Strecken sowohl wie in Kurven, bei Straßen- und Wegübergängen usw. sind die maximal zulässigen Abstände sowie die nötigen Sicherheitsmaßregeln festgesetzt worden.

Während die vorstehend erwähnten Vorschriften sich auf Leitungsanlagen, Beleuchtungskörper usw. bezogen, sollen im nachfolgenden nun die

„Normalien für die Bewertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und Transformatoren"

behandelt werden. Nach denselben muß jede Maschine bzw. jeder Transformator mit einem Leistungsschild versehen sein, welches bestimmt festgelegte Angaben enthalten muß. In bezug auf die Leistung sind folgende Betriebsarten unterschieden: Der intermittierende Betrieb, der kurzzeitige Betrieb und der Dauerbetrieb, welche einzeln genau definiert worden sind. Über die Temperaturzunahme sind Festsetzungen getroffen, nach welcher Zeit sie zu messen ist, welche Vorsichtsmaßregeln zu gebrauchen sind, damit die Messung das richtige Resultat ergibt, und welche Methoden bei den verschiedenen Maschinenarten anzuwenden sind. Die zulässigen Werte für die Temperaturzunahme, wobei Unterschiede je nach dem zur Isolation verwendeten Material und je nachdem, ob der zu messende Maschinenteil stehend oder laufend benutzt wird, sind für die einzelnen Maschinengattungen festgelegt. Für alle Maschinenarten ist angegeben, wie weit sie überlastungsfähig sein müssen, und zwar in elektrischer wie auch in mechanischer Beziehung. Bezüglich der vorzunehmenden Isolationsprüfungen sind Festsetzungen getroffen über die in Anwendung zu bringenden Methoden, Prüfspannungen und die Prüfzeiten. Sehr eingehende Angaben sind über die Feststellung des Wirkungsgrades in diesen Normalien enthalten. Grade darüber waren früher selbst unter Fachleuten die Ansichten sehr verschieden, so daß hier eine einheitliche Regelung besonders wichtig war. Es sind 8 normale Methoden zur Ermittlung des Wirkungsgrades aufgestellt worden, so daß man für jeden Fall sich die geeigneteste Methode heraussuchen kann. Die Angaben darüber sind so eingehend gehalten, daß es auch einem Nichtelektrotechniker möglich ist, an Hand derselben Messungen vorzunehmen. Den Schluß der eigentlichen Maschinennormalien bilden Angaben über die Spannungsänderung von Wechselstrommaschinen und Transformatoren. Diese Normalien sind probeweise angenommon worden auf der Jahresversammlung 1901. Im Jahre 1902 ist der erste Entwurf etwas abgeändert worden, und ist demselben noch ein Anhang beigegeben worden. Dieser enthält eine Regelung der in Verwendung kommenden Wechselzahlen, sowie der normalen Tourenzahlen für Wechselstrom- und Drehstrommaschinen, die normalen Spannungen für Gleichstrom- und Drehstrommaschinen, sowie Angaben für Gleichstromgeneratoren mit veränderlicher Spannung. Der Anhang gilt nicht als Vorschrift, sondern es sind die darin angeführten Werte nur empfohlen worden. Die Normalien selbst sind samt dem Anhang entgültig auf der Jahresversammlung 1903 angenommen worden, nachdem auf Grund der probeweisen 2jährigen Benutzung kleine Änderungen vorgenommen worden waren.

Für jeden Fabrikanten ist es gewiß von Interesse, zu wissen, wie weit seine Gebäude dem Blitz gegenüber als geschützt gelten können, und ob dieselben aller Wahrscheinlichkeit nach von Blitzschaden verschont bleiben werden. Die

„Leitsätze über den Schutz der Gebäude gegen den Blitz"

werden leicht über diese Fragen Auskunft geben. Diese Leitsätze sind ausgearbeitet von dem Elektrotechnischen Verein (Berlin), der bereits seit dem Jahre 1885 einen besonderen Ausschuß für die Blitzgefahr gebildet hat. Der V. D. E. hat diese Leitsätze auf seiner Jahresversammlung 1901 zu den seinigen gemacht. Sie enthalten Angaben, aus welchen Teilen eine richtig angelegte Blitzableitungsanlage bestehen soll, wie die einzelnen Teile ausge-

Digitized by Google

führt sein müssen, und wie die wiederholt vorzunehmenden Untersuchungen zweckmäßigerweise sein sollen. Zum Schluß sei noch auf die

„Anleitung zur ersten Hilfeleistung bei Unfällen im elektrischen Betriebe“

hingewiesen, welche die weiteste Verbreitung verdienen, da durch zweckmäßige Maßnahmen in vielen Fällen Menschenleben gerettet, bzw. entstandene Unfälle in ihrer Wirkung abgeschwächt werden können.

In vorstehendem sind nur diejenigen Arbeiten des V. D. E. kurz ihrem Inhalt nach erwähnt, welche für die Leser dieses Blattes wichtig sind bzw. sein können. Es soll nun aber noch eine Aufstellung aller derjenigen Arbeiten folgen, welche im allgemeinen nur für Elektrotechniker von Bedeutung sind. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß der eine oder andere Leser dieses Blattes auch für eine der folgenden Arbeiten Interesse haben könnte, so daß ihre Aufzählung vielleicht doch manchen Vorteil bringen kann. Es sind dies:

1. Sicherheitsvorschriften für elektrische Bahnanlagen.
2. Normalien für die Verwendung von Elektrizität auf Schiffen.
3. Normalien für die Prüfung von Eisenblech.
4. Leitsätze betreffend den Schutz metallischer Rohrleitungen, gegen Erdströme elektrischer Bahnen.
5. Kupfernormalien.
6. Normalien über einheitliche Kontaktgrößen und Schrauben.
7. Normalien für Leitungen.
8. Vorschriften für die Konstruktion und Prüfung von Installationsmaterial.
9. Normalien für Glühlampenfüße und Fassungen mit Bajonettkontakt.
10. Normalien und Kaliberlehren für Lampenfüße und Fassungen mit Edison-Gewindekontakt.
11. Normalien für Steckkontakte.
12. Vorschriften für die Lichtmessung an Glühlampen nebst photometrischen Einheiten.

Alle vom V. D. E. bearbeiteten und zur Zeit gültigen Vorschriften, Normalien und Leitsätze sind von Herrn Gisbert Kapp als Buch herausgegeben worden, welches von der Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin, bezogen werden kann. Außer dieser Gesamtausgabe sind die wichtigeren dieser Gesamtarbeiten noch in Einzeldrucken erschienen und können von der gleichen Buchhandlung bezogen werden. Es sind dies:

Sicherheitsvorschriften für die Errichtung elektrischer Starkstromanlagen,
Sicherheitsvorschriften für den Betrieb elektrischer Starkstromanlagen,
Sicherheitsvorschriften für elektrische Bahnanlagen,
Normalien für Bewertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und Transformatoren,
Anleitung zur ersten Hilfeleistung,
Vorschriften für Lichtmessung,
Empfehlenswerte Maßnahmen bei Bränden,
Leitsätze über den Schutz der Gebäude gegen den Blitz.

Außer diesen genannten Einzelausgaben, welche lediglich die Vorschriften enthalten, sind noch Ausgaben mit Erläuterungen, welche speziell für Nichtfachleute sehr wichtig sind, veranstaltet worden, und zwar sind dies die

Sicherheitsvorschriften für die Errichtung elektrischer Starkstromanlagen

mit Erläuterungen von Geh. Reg.-Rat Dr. C. L. Weber und die

Normalien für die Bewertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und Transformatoren

mit von mir verfaßten Erläuterungen, die von der Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin, sowie die

Sicherheitsvorschriften für den Betrieb elektrischer Starkstromanlagen

mit Erläuterungen, welche von der Vereinigung der Elektrizitätswerke hergestellt sind, und die von der Verlagsbuchhandlung R. Oldenburg, München, bezogen werden können.

Bildung und Zersetzung des Blutfarbstoffs.

Vortrag, gehalten im Württembergischen Bezirksverein.

Von William Küster.

(Eingeg. d. 18./12. 1905.)

Das rote Blut der Wirbeltiere bildet seinen wichtigen Funktionen entsprechend einen sehr wesentlichen Bestandteil des Gesamtorganismus und zwar etwa den 13. T. desselben, und es ist selbst sehr reich an Bestandteilen, reicher als Herz, Leber oder Nieren, was immerhin hervorzuheben ist, da man ja von einer Flüssigkeit eher das Gegenteil erwarten sollte. Die wichtigsten Funktionen des Blutes sind aber die Ernährung aller anderen Gewebe und dann die Übermittlung des Sauerstoffs an dieselben. Den Stoff nun, welcher bei der Atmung die größte Rolle spielt, das Hämoglobin, möchte ich behandeln.

Die verschiedenen Arten der Wirbeltiere unterscheiden sich auch durch ein verschiedenes Hämoglobin, ihre gemeinsame Abstammung verrät sich nur dadurch, daß ein Bestandteil des Hämoglobins allen gemeinsam ist. Jedes Hämoglobin zerfällt nämlich sehr leicht in ein Eiweiß und in einen eisenhaltigen Farbstoff, den wir am besten in Form eines chlorhaltigen Körpers, Hämin genannt, isolieren können. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4FeCl$ wiedergegeben, welche, soweit die bisher ausgeführten Untersuchungen reichen, für das Hämin eines jeden Blutes zutrifft. Der Farbstoff, der nur $^1/_{25}$ des Hämoglobins ausmacht, ist also überall der gleiche, die andere Komponente desselben ist bei jeder Tierart verschieden. Im Farbstoff dürfte auch die Fähigkeit liegen, den Sauerstoff der Luft zu binden und an die Gewebe wieder abzugeben. Wir dürfen das aus folgenden Beobachtungen und Erwägungen schließen. Das Hämoglobin (Hb), das im Venenblut vorherrscht, nimmt Sauerstoff auf, wobei es in das heller gefärbte Oxyhämoglobin ($Hb \cdot O_2$) übergeht, das in den Arterien prävaliert. Dasselbe Verhalten zeigen aus venö-

Digitized by Google

sem Blute hergestellte Hämoglobinkristalle. Auch mit Kohlenoxyd und mit Stickoxyd kann sich das Hämoglobin chemisch verbinden, und zwar werden konstant 1,34 ccm des Gases von 1 g Hämoglobin aufgenommen (G. v. Hüfner), eine Menge, welche einer Molekel Gas auf eine Molekel Hämoglobin oder auf ein Atom Eisen entspricht. Da nun das Hämoglobin aus Eiweiß und Hämatin (wie man gewöhnlich sagt) besteht, eine Aufnahme der erwähnten Gase durch ein Eiweiß[1] aber niemals beobachtet wurde, dürfte schon aus diesem Grunde der eisenhaltige Farbstoff für die Rolle des Sauerstoffüberträgers allein in Betracht kommen. Aber wir haben noch bessere Gründe für unsere Annahme. Das bereits erwähnte Hämin und das aus diesem durch Laugen entstehende Hämatin ($C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$) sind zwar nicht imstande, jene Gase zu binden. Doch sind diese Körper ja erst durch einen Eingriff aus dem Hämoglobin abgespalten worden, bei dem sie eine chemische Änderung erfahren haben. Im Blutfarbstoff stecken sie höchst wahrscheinlich als „Hämochromogen", ein Stoff, der aus ihnen wieder durch sehr vorsichtige Reduktion entsteht[2]), und der nun ein außerordentlich großes Bedürfnis hat, sich wieder mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden. Und noch mehr! Reduzieren wir Hämatin, und lassen wir dann Kohlenoxyd hinzutreten, so wird dieses aufgenommen und zwar in einer Menge, welche einer Molekel des Gases auf eine Atom Eisen entspricht[3]). Wir dürfen den Rückschluß auf das Verhalten gegen den Sauerstoff wagen und behaupten, der eigentliche Überträger der Lebensluft ist der eisenhaltige Farbstoff. Ihn wollen wir auf seinem Wege nun eingehend verfolgen.

Die jungen Säugetiere bekommen eine zunächst ausreichende Menge Hämoglobin von der Mutter mit auf den Weg in ihr selbständiges Dasein, im Ei des Huhnes soll sich während der Bebrütung das nötige Hämoglobin aus einer Vorstufe, von Bunge Hämatogen genannt, entwickeln. (Bunge.)

Ähnliche Verhältnisse dürften bei der Untersuchung anderer Eier angetroffen werden.

Das wachsende Tier braucht aber allmählich größere Mengen Hämoglobin und auch das ausgewachsene Geschöpf muß täglich eine Neubildung vornehmen, da auch ein täglicher Verbrauch stattfindet, wie wir noch sehen werden[4]). Auf die Bildung der Träger des Hämoglobins, der roten Blutkörperchen, will ich nicht näher eingehen, aber ich kann mir nicht versagen, die Menge Hämoglobin, welche ein Blutkörperchen mit sich führt, zu beleuchten. Nehmen wir an, ein Liter Blut enthalte 120 g Hämoglobin, so sind im Kubikmillimeter, welcher etwa 5 Millionen Blutkörperchen trägt, 0,12 mg Hämoglobin, oder jedes Blutkörperchen enthält 24.10^{-8} mg Hb.

Das Gewicht einer Molekel Wasserstoff beträgt aber 4^{-21} mg[5]), das einer Molekel Hämoglobin, die ca. 8235 mal schwerer ist[6]), also $32,94.10^{-17}$, wonach ein Blutkörperchen $\frac{24.10^{-8}}{32,94.10^{-17}} = 0,7286.10^{9}$ oder nicht weniger als etwa 728,6 Millionen Molekeln Hämoglobin enthält.

Doch kehren wir zu dem Hauptbestandteil der roten Blutkörperchen resp. zu dem Hämatin in bezug auf seine Neubildung, sein Entstehen im Organismus zurück. Wie Bunge gezeigt hat, bekommt das junge Säugetier außer dem nötigen Blut einen Vorrat von Eisen mit auf den Weg, und zwar findet es sich zumeist in der Leber abgelagert. Es soll das dazu dienen, einem Eisenmangel, vorzubeugen, da die Milch im Gegensatz zu einem großen Teil anderer Nahrungsmittel und auch im Gegensatz zu ihrer sonst zweckmäßigen Zusammensetzung — sie enthält organische wie namentlich auch anorganische Stoffe gerade in dem Verhältnis, wie der Säugling sie braucht — außerordentlich arm an Eisen ist. Damit ist nun schon die Annahme gemacht, daß der junge normale Organismus imstande ist, sich das nötige Hämoglobin zu bilden. Wo das geschieht, ob in der Leber, in der Milz oder im Knochenmark, darf für uns gleichgültig sein. Wir fragen vielmehr, woraus bildet er denn das Hämoglobin? Für das Eiweiß ist gesorgt, woraus entsteht denn aber unser wichtiger eisenhaltiger Farbstoff? Das Eisen zwar ist vorhanden, aber gerade ebenso wichtig ist doch die organische Atomgruppe, welche das Eisen bindet, die es allein so binden kann, daß nun der für die Unterhaltung des Lebens so wichtige Farbstoff entsteht. Und diese Frage ist bisher fast unberücksichtigt geblieben, sie mußte es schließlich bleiben, solange uns der Farbstoff eine völlig unbekannte Größe war. Sie ist es vielleicht auch deshalb geblieben, weil es viel bequemer war, bei der sogenannten Blutarmut die Schuld auf mangelndes Eisen zu schieben, weil es weniger Nachdenken erforderte, Eisen zu verschreiben[7]), als den Ursachen nachzugehen, welche die Nutzbarmachung des Eisens verhinderten, das in vielleicht reicher Menge im Körper vorhanden ist. Hat doch Zaleski[8]) neuerdings gezeigt, daß sich das Eisen sogar im Reagensglas leicht in Körper einfügen läßt, die dem Hämatin nahe stehen; so wird es dem normalen Organismus nicht schwer fallen, sein Eisen organisch zu binden, sofern nur die Atomgruppierung vorhanden ist oder gebildet werden kann, um es aufzunehmen. Wollen wir nun über die Bildung ins klare kommen, so müssen wir uns über die Lagerung der 34 Kohlenstoffatome im Hämatin

[1]) Das Hämocyanin der Mollusken ist allerdings auch ein respiratorischer Eiweißkörper, es enthält aber Kupfer (0,38%), und dieses dürfte, wenn es auch direkt an das Eiweiß gebunden ist, bei der Sauerstoffaufnahme doch beteiligt sein. (M. Henze, Z. physiol. Chem. **33**, 370; **43**, 290.

[2]) Vgl. die Arbeiten von R. v. Zeynek, Z. physiol. Chem. **25**, 492, und Fr. Pregl, ibid. **44**, 173.

[3]) G. v. Hüfner u. W. Küster, Arch. f. [Anat. u.] Physiol., Spl. 1904, 387.

[4]) Auf die großen Blutverluste, welche das weibliche Geschlecht durch die Menstruation erleidet, sei hier nur verwiesen.

[5]) Lothar v. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, S. 131.

[6]) Aus einem Eisengehalt von 0,34% berechnet sich das Molekulargewicht zu 16 470.

[7]) Allerdings ist es auch für den Blutarmen tröstlicher, wenn ihm Eisen mit der Zusage gereicht wird, daß er damit Fehlendes ergänzen kann, als wenn ihm gesagt werden muß, daß er an einem Konstitutionsfehler leidet, dessen Ursache wir noch nicht kennen, und dem infolgedessen auch nicht abgeholfen werden kann.

[8]) Z. physiol. Chem. **43**, 9.

Digitized by Google

vor allem klar sein: hier springt die Wichtigkeit einer Konstitutionsformel fürwahr noch mehr in die Augen, als bei irgend einem organischen Farbstoff. — Es ist schon lange bekannt, daß das Hämatin unter der Einwirkung von Säuren außerordentlich leicht sein Eisen verliert und in das sogenannte Hämatoporphyrin übergeht. Wir formulieren diesen Vorgang jetzt am besten folgendermaßen: z. B.

$$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl + 2H_2O + 2HBr = C_{34}H_{38}O_6N_4 + FeClBr_2.$$

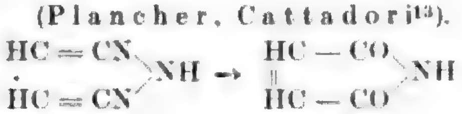
Nehmen wir an Stelle des Bromwasserstoffs die reduzierend wirkende Jodwasserstoffsäure, so bekommen wir das sogenannte Mesoporphyrin $C_{34}H_{38}O_4N_4$. Der leichten Abgabe entspricht, wie schon erwähnt, die leichte Aufnahme, und es ist für das salzsaure Mesoporphyrin von Zaleski[9]) experimentell gezeigt worden, daß es Eisen leicht wieder aufnimmt, wobei natürlich ein Produkt entsteht, das mit dem Hämin nicht identisch ist. Man könnte den Vorgang folgendermaßen formulieren:

$$C_{34}H_{38}O_4N_4 . 2HCl + FeCl_2 = C_{34}H_{37}O_4N_4FeCl^{10)} + 3HCl.$$

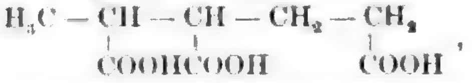
Durch Bromwasserstoff geht dann dieses „hydrogenisierte Hämin", das übrigens in Form glänzender Kristalle erhalten wurde, wieder in Mesoporphyrin über: $C_{34}H_{37}O_4N_4FeCl + HBr = C_{34}H_{38}O_4N_4 + FeClBr$. Der wichtigste Fortschritt für die Erkenntnis der Natur des Hämatins war aber der Beweis, daß es ein Pyrrolabkömmling sein muß. Er wurde auf zwei Wegen erbracht, einmal direkt dadurch, daß Nencki und Zaleski[11]) bei der energischen Reduktion des Hämins mittels Jodwasserstoff und Jodphosphonium ein Pyrrolderivat bekamen, das sie Hämopyrrol nannten. Seine Einheitlichkeit konnte nicht streng bewiesen werden, da es ein höchst veränderlicher Körper ist; aus Analysen zweier Derivate konnte endlich die Formel $C_8H_{13}N$ abgeleitet werden, auf die mutmaßliche Konstitution werde ich sogleich kommen. Indirekt wurde aber die Pyrrolnatur des Hämatins von mir[12]) dadurch bewiesen, daß bei der Oxydation eine Säure $C_8H_9O_4N$ entsteht, welche sich als ein substituiertes Maleïnsäureimid erwies, also den Fünfring des Pyrrols

noch enthielt. So konnte geschlossen werden, daß im Hämatin die Atomgruppierung, wie wir sie im Pyrrol annehmen, präexistiert, denn das Pyrrol selbst geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Maleïnsäureimid über

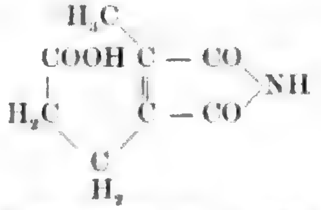
(Plancher, Cattadori[13]).



Als ein Imid ließ sich die soeben erwähnte Säure $C_8H_9O_4N$ aber auch in ein Anhydrid $C_8H_8O_5$ überführen, und durch Reduktion des letzteren entstehen zwei stereoisomere Säuren $C_8H_{12}O_6$, deren Konstitution ebenfalls festgestellt werden konnte[14]). Es sind Pentan α,γ,δ-tricarbonsäuren



die erwähnte Imidsäure $C_8H_9O_4N$ hat die Konstitution



und für das Hämopyrrol folgt, da es zu den Hämatinsäuren $C_8H_9O_4N$ und $C_8H_8O_5$ in Beziehung steht, mit Sicherheit, daß es ein ββ' substituiertes Pyrrol sein muß und damit zu einer Körperklasse gehört, die bisher künstlich nicht hat dargestellt werden können. Ob es nun ein β-Methyl, β'n-Propyl oder ein ββ'-Diäthylpyrrol ist, das steht noch zu entscheiden, vielleicht liegt in ihm aber auch ein hydriertes Isoindol vor. Denn die ganze Atomanordnung spricht dafür, daß im Hämatin selbst ein Isoindolderivat vorliegt, und es steht zu erwarten, daß die Ringschließung im Molekül der Hämatinsäure durch Austritt von Wasser zwischen der Methyl- und der benachbarten Carboxylgruppe wieder erreicht werden kann, während zu ihrem Entstehen bei der Oxydation des Hämatins unter Wasseraufnahme die Ringsprengung erfolgte. Leider berechtigt die Menge des entstehenden Hämopyrrols zu keinem Rückschluß was die Gesamtkonstitution des Hamätins betrifft, das ja 34 Kohlenstoffatome enthält. Wesentlich besser sind die Ausbeuten an Hämatinsäuren, sie belaufen sich auf 60 und mehr Prozente vom verwendeten Hämin, so daß mit einiger Sicherheit gesagt werden kann, daß diese bekannte Atomgruppierung mindestens dreimal im Hämatinmolekül enthalten ist, wahrscheinlich ist sie aber sogar viermal darin, und dann würden wir nur noch über zwei Kohlenstoffatome im Unklaren sein, während der gesamte Stickstoff in Form von vier Pyrrol- resp. Isoindolringen vorhanden wäre.

Die Sicherstellung der Pyrrolnatur des Hämatins wirft aber ein Licht auf die Bildung unseres Farbstoffes im Organismus, also gerade auf die Frage, welche wir zu beantworten suchen. Bei den Synthesen, die sich in unserem Körper vollziehen, haben wir in erster Linie immer an unsere Nahrungsmittel zu denken. Sehen wir uns diese also einmal in ihrer Beziehung zum Pyrrol an.

Das leimgebende Gewebe liefert bei der trockenen Destillation das Doppelanhydrid der α-Pyrrolcarbonsäure, Pyrokoll genannt[15]). Die Herstellungsart ist ein so eingreifender Prozeß, daß wir nicht daraus folgern können, Pyrrol sei im Leim vorgebildet, es könnte sich bei der Gewinnung erst als ein sekundäres Produkt gebildet haben. Auch haben wir es ja im Pyrokoll mit einem nicht hydrierten

[9]) Z. physiol. Chem. **37**, 54; **43**, 11.

[10]) Zaleski berechnet aus seinen Analysen die Forlem $C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$.

[11]) Berl. Berichte **34**, 997 (1901).

[12]) Vgl. Liebigs Ann. **315**, 174 (1900).

[13]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, I, 489.

[14]) W. Küster u. O. Mezger. Berl. Berichte **35**, 2948 (1902).

[15]) Weidel und Ciamician, Wiener Monatshefte **1**, 279 (1880).

Digitized by Google

Pyrrolderivat zu tun, während im Hämatin ein hydriertes steckt. — Verschiedene Zuckerarten sowie die Schleimsäure können durch die Einwirkung von Ammoniak, in vitro erst bei hohen Temperaturen in Pyrrolderivate übergehen. Auch hier haben wir es mit nicht hydrierten Produkten zu tun, es liegt auch noch keine Beobachtung vor, woraus im Organismus auf eine Bildung von Körpern mit Pyrrolnatur aus den erwähnten Komponenten geschlossen werden könnte. Die Möglichkeit ist doch wohl zuzugeben; verdankt doch auch der Imidazolring sein Entstehen der Einwirkung von Ammoniak auf Zersetzungsprodukte des Traubenzuckers[16]). Aber die Bildung von $\beta\beta'$ Substitutionsprodukten des Pyrrols auf diesem Wege erscheint fast ausgeschlossen.

In jedem Eiweißmoleküle, wie auch im Leim und in den Keratinen, dürfte nach E. Fischers Untersuchungen die α-Pyrrolidincarbonsäure vorgebildet sein, hier haben wir also bereits ein hydriertes, aber noch keine substituiertes Pyrrol. In einem jeden Eiweiß ist ferner das sogenannte Tryptophan enthalten, das nach den Untersuchungen von Hopkins und Cole[17]) sowie von Ellinger[18]) als eine α-Amino, β-[Pr³]Indolpropionsäure zu betrachten sein dürfte. Also ein Indolderivat liegt vor, daß schon von M. Nencki[19]) als die Muttersubstanz tierischer Farbstoffe aufgefaßt wurde, aber kein Isoindolabkömmling, als der sich das Hämatin darstellt. Wenn also der Organismus befähigt ist, das Tryptophan zur Blutfarbstoffbildung zu verwerten, so hat er jedenfalls eine Arbeit zu leisten, und es könnte damit im Zusammenhange stehen, daß manchem die Fähigkeit der Verwertung abgeht[20]).

Das fleischfressende Tier und der Mensch können allerdings ihren Vorrat an Hämatin durch Aufnahme von Blut ergänzen, und auch im entbluteten Muskel ist ein Farbstoff enthalten, der chemisch in nächster Beziehung zu dem Blutfarbstoff stehen dürfte, wenn er nicht überhaupt mit ihm identisch ist[21]). Hat es doch den Anschein als ob das Hämatin, das sich bei der Einwirkung der verdauenden Enzyme auf das Hämoglobin abspaltet[22]), direkt assimiliert wird[23]). Dafür spricht vor allem die schon erwähnte Tatsache, daß der eisenhaltige Farbstoff aus jedem Tierblut in Gestalt ein und desselben chemischen Individuums isoliert werden kann. Diesen Farbstoff übernimmt also ein Tier vom andern unverändert, während das Eiweiß weitgehend gespalten wird, damit jeder Organismus sein spezifisches Eiweiß aufbauen kann.

Wie steht es dann aber mit den Herbivoren? Sie scheinen zunächst zur Bildung ihres Blutfarbstoffs lediglich auf das pflanzliche Eiweiß oder auf die Kohlenhydrate ihrer Nahrung angewiesen zu sein. Dem ist aber nicht so, sie haben in dem grünen Farbstoff ihrer Nahrung einen wohl vollkommenen Ersatz! Denn das Chlorophyll enthält eine Atomgruppierung ganz ähnlich der im Hämatin; ist es doch gelungen, aus dem grünen Pflanzenfarbstoff das Hämopyrrol und auch die schon erwähnten Hämatinsäuren herzustellen[24]).

So sind es also die Planzen, die uns hier gerade wie beim Eiweiß mit dem Notwendigsten versorgen, auf sie sind wir also durchaus angewiesen. Leider entzieht es sich völlig unserer Kenntnis, wie in ihnen der grüne Farbstoff entsteht, wir wissen nur, daß bereits im Samen die Stoffe vorgebildet sind, aus denen er unter normalen Verhältnissen hervorgeht. — Es erübrigt jetzt nur noch, darauf einzugehen, daß auch im erwachsenen Organismus eine Neubildung des Blutfarbstoffes vor sich gehen muß. Jede Arbeitsleistung ist mit einer Abnutzung verbunden, so dürfen wir auch eine Zersetzung unseres eisenhaltigen Farbstoffs, der so wichtige Dienste zu leisten hat, voraussetzen und zwar unter ganz normalen Bedingungen. In pathologischen Fällen kann es aber zur Zersetzung von größeren Mengen kommen, die sich alsdann bemerkbar macht. Jedes Blutkörperchen bildet ja eine Zelle für sich, die sich mit einer Hülle umgeben hat. Jede Änderung in der Konzentration der Blutflüssigkeit kann diese Hüllen zum Platzen bringen, wodurch ein Übertritt von Blutfarbstoff in das Plasma erfolgt. Ein Gleiches findet statt, sobald Substanzen in das Blut gelangen, die sogenannten Hämolysine, welche die Hülle chemisch verändern, und das geschieht bei gewissen Infektionskrankheiten, auch einige chemische Präparate (Sulfonal) gehören zu dieser Gruppe. Sobald aber der Blutfarbstoff in das Plasma gelangt, sich darin aufgelöst hat und schließlich in seine Komponenten zerfällt, werden diese durch die Nieren aus dem Organismus entfernt, es kommt zur Hämaturie oder zur Hämatoporphyrinurie. In wenigen Fällen hat man auch das Auftreten von Hämoglobin im Harn beobachtet. Von diesen pathologischem Verhältnissen abgesehen, findet aber auch, wie erwähnt, eine beständige, wenn auch nur geringe Zersetzung von Blutkörperchen während der normalen Lebensprozesse statt. Die hierbei

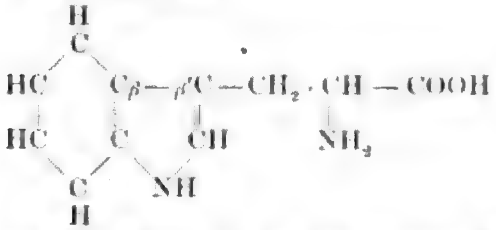
[16]) Knoop u. Windaus, Berl. Berichte **38**, 1166; Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 392.

[17]) Journ. of Physiol. **29**, 451.

[18]) Berl. Berichte **37**, 1801; **38**, 2884.

[19]) Nencki schreibt (Berl. Berichte **28**, 567): „Die Spaltung des Eiweiß durch das Pankreas hätte dann nicht als ausschließlichen Zweck die Verdauung ... Es würden vielmehr dabei auch Produkte gebildet, wie speziell das Proteïnochromogen (= Tryptophan), das zum Aufbau der Gewebebestandteile wie des Blutfarbstoffes und der anderen tierischen Pigmente direkt verwendet wird.

[20]) Das Tryptophan:



müßte im Benzolkern an der bezeichneten Stelle eine Sprengung erleiden, um in ein $\beta\beta'$ substituiertes Pyrrol überzugehen.

[21]) Vgl. K. A. H. Mörner, Nord. Medicinske Arkiv. Festband No. 2. 1.

[22]) Vgl. R. v. Zeynek, Z. physiol. Chem. **30**, 126.

[23]) Abderhalden, Z. f. Biologie **39**, 113, 193, 487. Ob sich Fleischfresser in dieser Beziehung anders verhalten wie Herbivoren steht noch zu entscheiden.

[24]) Nencki und Marchlewski, Berl. Berichte **34**, 1687 und **35**, 1271.

Digitized by Google

entstehenden Produkte dürften in der Leber abgelagert werden und unterliegen hier weiteren Umwandlungen, soweit sie nicht wieder zum Aufbau von neuen Blutkörperchen dienen, in deren Verlauf die Farbstoffe der Galle, der Fäces und des Urins entstehen.

Es ist schon lange bekannt, daß nach Blutaustritten, wie sie z. B. durch Hautquetschungen entstehen oder beim Platzen von kleinen, inneren Blutgefäßen, der an den betreffenden Stellen angesammelte Farbstoff eine Umwandlung erleidet, wie das ja auch äußerlich bei sogenannten blauen Flecken zu beobachten ist. In einigen wenigen Fällen fand man dann an Stelle des Blutfarbstoffs rote Kristalle; das „Hämatoidin", so hat man diesen Farbstoff genannt, durfte aber nach einigen Eigenschaften zu urteilen als identisch mit dem Bilirubin der Galle angesehen werden. Der exakte Beweis für die Zusammengehörigkeit von Blut- und Gallenfarbstoff konnte aber natürlich nur auf chemischem Wege erbracht werden. Und das ist dadurch geschehen, daß aus dem Bilirubin zunächst die schon erwähnten Hämatinsäuren von mir[25]) hergestellt werden konnten, später hat man dann auch noch das Hämopyrrol daraus gewinnen können. Sind wir uns nun auch über die Menge des Bilirubins, die täglich ausgeschieden wird, noch nicht im Klaren, so viel ist gewiß, daß es auftritt, und nach allem werden wir nicht fehl gehen, wenn wir als Quelle dafür zersetzten Blutfarbstoff ansehen. Tritt doch auch Eisen als normaler Bestandteil im Harn allerdings in recht kleiner Menge auf.

Auch auf diesem Gebiet der physiologischen Chemie gibt es noch genug Fragen zu lösen, und wir dürfen überzeugt sein, daß jede neue Errungenschaft dazu beitragen wird, scheinbar verwickelte Vorgänge im Organismus ihrer Erklärung durch einfachste Tatsachen, welche wir zu formulieren imstande sind, näher zu bringen.

Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit.

Von Dr. W. Massot.

(Schluß von S. 181.)

Unter den neueren Mitteln, welche zum Weichmachen der Appretur und Schlichte empfohlen sind, steht die Monopolseife[18]) im Vordergrunde. Entgegen den Eigenschaften der gewöhnlichen Textilseifen, welche für die Zwecke der Appretur in Betracht kommen, ist in dem genannten Fabrikat der Firma Stockhausen u. Traiser in Crefeld eine Seife hergestellt worden, welche durch Zusatz von Metallsalzen in wässeriger Lösung wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, nicht oder nur unvollkommen zersetzt wird. Die Seife besteht im wesentlichen aus einem aus Rizinusöl dargestellten Sulfooleat, welches mit Natronlauge neutralisiert ist, steht also dem Türkischrotöl außerordentlich nahe, unterscheidet sich davon aber durch den geringen Wassergehalt. Die Farbe des Präparates gleicht ebenfalls dem Türkischrotöle, sie ist gelblichbräunlich. Der Fettgehalt beträgt ca. 80%. Die mit warmem Wasser hergestellte Lösung ergibt erst auf Zusatz größerer Säuremengen eine Abscheidung von Fettsäure. Ganz besonders wichtig ist das Verhalten der Seife zu Magnesiumsalzen. 10 g Magnesiumsulfat in 80 cm warmem Wasser gelöst und mit 20 cm einer Lösung der Monopolseife 50 : 1000 versetzt, führen zu einer ganz schwachen Trübung. In einer Lösung von 150—200 g Magnesiumsulfat in 1000 cm Wasser wird durch 10—15 g Monopolseife keine für Appreturzwecke nachteilige Ausscheidung erhalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse im Hinblick auf andere Salze, namentlich auf Glaubersalz. Die Monopolseife stellt also ein brauchbares Mittel zum Weichmachen dar, auch wenn salzhaltige Appreturmassen vorliegen, in Fällen also, wo andere Seifen versagen. Man verwendet beispielsweise 75 g Dextrin, 50 g Bittersalz, 5 g Monopolseife oder 100 g Dextrin, 75 g Bittersalz, 7 g Monopolseife usw. Bezüglich noch weiterer praktisch vorteilhafter Eigenschaften, namentlich im Hinblick auf die Zwecke der Druckerei, sei auf die oben schon zitierte Abhandlung verwiesen. In nahem Zusammenhang mit der Anwendung der Monopolseife steht der Zusatz des D. R. P. 159 220 von J. Stockhausen. Es handelt sich um die Herstellung von Mineralölemulsionen, welche sich innig mit Wasser mischen lassen und infolge davon ein gleichmäßiges Aufbringen und Verteilen von Fettkörpern auf der Textilfaser ermöglichen, auch das Abziehen derselben gestatten. Der Zweck wird dadurch erreicht, daß man Öle mit Sulfooleat enthaltender Seife, also im wesentlichen mit Monopolseife behandelt. Beispielsweise löst man 1 Kilo einer solchen Seife in einem Liter Wasser und versetzt unter Umrühren und Kochen mit 100—300 g Mineralöl. Die erhaltene Mischung ist dann vollständig homogen und soll sich in viel Wasser ganz schwach milchig verteilen. (5—10 g der Emulsion auf 1 Liter Wasser.)

Die so hergestellte Emulsion kann als Zusatz zu Appretur- und Schlichtemassen auch in der Spinnerei zum Einfetten von Gespinstfasern als Ersatz für Olein Verwendung finden, wird auch zum Entfernen von Mineralölflecken aus Stoffen, empfohlen.

Unter den für die Zwecke der Textilindustrie in der neusten Zeit vorgeschlagenen Seifenprodukten ist auch die sogenannte Vegtaseife zu erwähnen, von der Firma Louis Blumauer in Zwickau i. S. hergestellt. Das Produkt kommt als klares Öl in den Handel, welches sich in Wasser milchig und nach Zusatz eines Alkalis (Salmiakgeist oder Soda) klar auflöst. Das Präparat wird besonders für Wasch-, Vorbleich- und Walkzwecke empfohlen.

Zu den neueren Produkten der gleichen Richtung gehört ferner die Unionseife, welche ebenfalls die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat und von der Firma Goldberg & Eidam in Jungbunzlau (Böhmen) eingeführt wird[19]). Dieselbe bildet

[25]) Z. physiol. Chem. **26**, 314 (1898) und Berl. Berichte **30**, 1831.

[18]) Vgl. Dr. H. Lange, Lehnes Färberzeitung 1904, 213 u. 230.

[19]) Österreichs Wollen- u. Leinenindustrie **25**, 1227—28.

Digitized by Google

eine weiße Masse von ähnlicher Beschaffenheit wie die Kernseifen, leicht löslich in heißem Wasser, mit hohem Fettgehalt und von großem Emulgierungsvermögen, eine Eigenschaft, welche für das Auswaschen von Fetten von Bedeutung ist. Die Seife wird sowohl für die Vorappretur baumwollner Stoffe als Reinigungsmittel, aber auch für die meisten Textilstoffe als Zusatz zur Appretur empfohlen, um den Griff weich und geschmeidig zu machen. Bei der alkalischen Reaktion der Seife ist es indessen empfehlenswert die Appreturmasse vor dem Gebrauche mit Essigsäure vorsichtig zu neutralisieren, wenigstens dann, wenn es sich um die Appretur gefärbter Gewebe handelt, damit Beeinflussungen der Färbungen vermieden werden. Für die Bereitung von Schlichtemassen, auch zu Walkzwecken dürfte die Seife ebenfalls zu verwenden sein.

Stocks und White berühren in ihrer oben bereits zitierten Abhandlung auch die Vertreter der Fettkörper, welche in der neueren Zeit neben den althergebrachten Produkten zur Anwendung kommen. Hervorzuheben sind Kokosnußöl, chinesischer Talg und Japanwachs, auch das Palmkernöl muß an dieser Stelle mit genannt werden. Dem Kokosnußöl haftet meistens ein hoher Fettsäuregehalt an, welcher den Metallwalzen schädlich ist.

Die beiden Genannten hatten eine Probe unter den Händen, welche bei einem Schmelzpunkte von 27° 1,74% der vorhandenen Fettsäuren in freiem Zustande enthielt, während ein anderes Produkt mit geringerem Schmelzpunkt 9,47% der Gesamtfettsäure frei aufwies. Ein Vorteil der genannten Fettkörper liegt in der Leichtemulgierbarkeit durch Seife oder durch schwache Alkalien. Stocks und White weisen ferner darauf hin, daß die für Schlichte- und Appreturzwecke verkauften Seifen gewöhnlich mit einem Überschusse an Wasser im Handel erscheinen, so daß sie wie Talge aussehen. Sie erhielten bei der Analyse eines aus wiedergewonnenem Wollfett dargestellten Seifenpräparates folgende Zahlen:

Soda	= 4,11%
Fettsäuren	= 31,09%
Unverseifbare Teile	= 20,13%
Wasser	= 45,27%

Ein harzhaltiges, emulgiertes, für Schlichtezwecke empfohlenes Produkt zeigte folgende Zusammensetzung:

Harz	= 8,77%
Öl	= 3,74%
Na_2CO_3	= 2,48%
Wasser	= 85,37%

Davon waren 2,19 T. Harz und 0,45 T. Öl verseift, 6,58 T. Harz und 3,29 T. Öl unverseift, aber emulgiert in der Seife enthalten.

An dieser Stelle sei auch der emulgierenden Mineralöle nochmals gedacht, auf welche in dieser Zeitschrift bereits ausführlich hingewiesen wurde[20]).

Zu den Fettstoffen, welche als Zusätze zu Salzappreturen zum Hervorbringen geschmeidigeren Griffes empfohlen werden, gehört ferner das Universal Glycerinwachs der Firma Louis Blumauer in Zwickau i. S.[21]). Dem Präparate wird nachgerühmt, daß es mit jeder neutralen Schlicht- und Appreturflotte, selbst wenn in derselben noch soviel Salz enthalten sein sollte, sich dauernd verbindet und sich auch beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. Dabei soll der Körper einen voluminösen, milden Griff herbeiführen. Auch als Zusatz zu Stärke, Leim, Dextrinappreturen soll sich das Glycerinwachs bewährt haben.

Von neueren Appreturmischungen und Verfahren zur Herstellung solcher Körper mögen noch die folgenden Daten mit angeführt werden.

Ein in England hergestelltes Appreturmittel zum Gebrauch für baumwollene und leinene Stoffe[22]) entsteht bei der Einwirkung von kaustischem Natron auf stärkehaltiges Material, bis alles durchscheinend geworden ist, worauf man mit Mineralsäuren oder mit Essigsäure, Zitronensäure usw. neutralisiert oder das Alkali mit Magnesiumsulfat unschädlich macht. Zum Geschmeidigmachen folgen dann Zusätze von Fetten oder Ölen, auch von Seife. So werden z. B. 280 Pfund Sago oder Stärke mit 45 Litern Wasser und 23 Litern Natronlauge vom spez. Gew. 1,450 behandelt, bis die Masse durchscheinend geworden ist. Nach der Neutralisation mit Schwefelsäure von entsprechendem spez. Gew. oder nach Zusatz von 45 Litern Chlormagnesiumlösung vom spez. Gew. 1,280 folgt die Beimischung von 18 Litern Chlorzinklösung vom spez. Gew. 1,350 sowie eine solche von 224 Pfund China Clay. Schließlich werden noch 10 Pfund Rizinusöl oder 20 Pfund Talg hinzugesetzt. Danach besteht dieses Appreturmittel, welches namentlich für Füll- und Beschwerungsappreturen in Frage kommen kann, im wesentlichen aus mit Natronlauge aufgeschlossener Stärke und der als Füllmittel beigemischten kieselsauren Tonerde nebst den Salzen.

Ein unter dem Namen Pflanzenleim im Handel befindliches, namentlich für die Baumwollappretur empfohlenes Mittel enthält nichts als Stärke und Chlormagnesium.

Die analytischen Daten sind folgende:

Wasser	= 32,97%
Magnesiumchlorid kristall.	= 34,10%
Glaubersalz, wasserfrei	= 1,00%
Handelsstärkemehl	= 31,93%

Von der Firma Bernfeld u. Rosenberg in Wien wird ein Appreturmittel unter dem Namen Meditol angepriesen, welches aus Eiweißsubstanzen gewonnen sein soll. Dem Produkt werden gute Eigenschaften in bezug auf Griff, Fülle und Elastizität der damit appretierten Ware nachgerühmt.

Unter dem Namen Augustastärke kommt ein in Wasser nur unvollständig lösliches, damit aufquellendes und dann eine trübe Flüssigkeit veranlassendes Pulver in den Handel, welches sich zwischen den Fingern etwas fettig anfühlt. Das als Füllmittel empfohlene Präparat besteht der Analyse nach aus Weizenstärke, China Caly, Magnesiumsulfat, Chlorzink und Talg.

Ein hauptsächlich zum Schlichten empfohlenes Beschwerungsmittel für Baumwollwaren erwies sich bei der Analyse zusammengesetzt aus Glykose,

[20]) Diese Z. 18, 1089 (1905).

[21]) Leipz. Färberztg. 54, 17.

[22]) Leipz. Färberztg. 54, 115.

Digitized by Google

Stärke, Wasserglas und Chlorzink. Das Präparat bestand aus einer in Wasser zerteilten Suspension der festen unlöslichen Bestandteile.

Als dauerhaftes Bindemittel zum Beschweren mit Füllstoffen bedient man sich in neuerer Zeit vielfach des Kaseïns. Dasselbe scheint für solche Zwecke infolge seiner Fähigkeit, in Seifenlösungen aufzuquellen und darin mit Ölen zusammen homogene Flüssigkeiten zu bilden, die große Mengen von Beschwerungsmittel in Lösung oder in Suspension zu erhalten vermögen, besonders geeignet zu sein. Die Anwendung des Kaseins erstreckt sich sowohl auf das Beschweren mit Stärke und Füllmitteln allein, als auch auf die Mitverwendung von Fetten und Ölen.

Die neuere Zeit hat die Zahl der Appretur- und Schlichtemittel ferner um ein Produkt bereichert, welches unter dem Namen Diastafor von der Deutschen Diamaltgesellschaft m. b. H. in München auf den Markt kommt. Man versteht darunter einen nach patentiertem Verfahren hergestellten Sirup von hohem Diastasegehalt[23]. Der Enzymgehalt, vermutlich Diastasegehalt des Präparates ist ein so großer, daß man mit demselben etwa die 5—6fache Stärkemenge des Eigengewichtes löslich machen kann. Der Wert des Diastafor liegt daher einerseits in seiner entschlichtenden Wirksamkeit, andererseits aber auch in seiner Gebrauchsfähigkeit bei der Herstellung von stärkehaltigen Appreturmassen, um denselben einen gewissen Grad von Dünnflüssigkeit und Löslichkeit zu verleihen. An kühlen Orten aufbewahrt, zeigt das Präparat genügende Haltbarkeit, an warmen Plätzen kommt es dagegen sehr bald in Gärung.

Als Mischung zum Auftragen von Metallstaub auf Gewebe, welche in einem französischen Patente 339 167 erwähnt ist, wird ein Gemenge aus 15 g Gelatine, 50 g Glycerin, 835 g Wasser und 100 g Metallstaub empfohlen.

Über das Beschweren der Baumwolle mit Metallchloriden hielt Justin Müller einen Vortrag vor der Société Ind. de Rouen. Derselbe behandelte die Anwendung der verschiedenen Metallchloride, welche hier in Frage kommen, namentlich Chlormagnesium und Chlorcalcium. Dieselben greifen die Baumwolle bekanntlich an, wenn sie bei höherer Temperatur getrocknet wird. Falls sich solche Chloride nicht vermeiden lassen, wird vorzugsweise das Chlorcalcium empfohlen, besonders für die mit Anilinschwarz gefärbte Baumwolle, denn das Chlorcalcium zersetzt sich erst bei einer Temperatur, welche selten bei der Behandlung der Gewebe erreicht wird. Bei Magnesiumchlorid bewirkt das geschmolzene Präparat die größte Schwächung, während das kristallinische Salz weniger Veranlassung zu Übelständen gibt. Dieser Umstand läßt sich wohl auf die Gegenwart von Oxychloriden zurückführen, welche in dem kristallisierten Salze in der Regel fehlen.

Die im Handel befindlichen Appreturmittel sind, soweit dies ihre Zusammensetzung nötig erscheinen läßt, mit konservierenden Stoffen versehen, um sie vor Zersetzung möglichst zu bewahren. Carbolsäure wird ihres üblen Geruches halber selten verwendet, dagegen sind Salicylsäure, Borsäure, Borax, Ameisensäure, Formalin, α- und β-Naphtol, selbst Sublimat häufig anzutreffende Körper. Auch Chlorzink, namentlich als Zusatz zu schweren Schlichten aus Kartoffelstärke und Weizenmehl und Zusätzen bestehend, dient hauptsächlich den Zwecken der Desinfektion und Konservierung. Stocks und White haben sich mit dieser Frage etwas näher beschäftigt und geben an, daß Schlichten aus Stärke, welche 1—2% einer Chlorzinklösung von 1,5 spez Gew. enthielten, vollkommen frei von Schimmelbildung zu erhalten waren. Von Borax genügt 1%, um Stärke und Mehlteig längere Zeit unverändert zu erhalten. Eine auffallende Wirkung kommt nach Stocks und White in desinfizierender Beziehung dem Chlorcalcium im Gegensatze zu Chlormagnesium zu. Während letzteres gerade die Entwicklung von Schimmelpilzen begünstigt, zeigte das Chlorcalcium die gegenteilige Wirkung, wie sich aus Versuchen mit appretierten Stücken ersehen ließ.

Aber auch die Milchsäure soll sich als gutes Schutzmittel gegen Schimmelbildung bewährt haben, denn eine 1%ige Lösung derselben, mit Mehl zu einer flüssigen Masse vermischt, verhinderte 16 Tage lang die Ansiedlung von Schimmelpilzen, sie erwies sich sogar in dieser Hinsicht brauchbarer als eine 3%ige Lösung von Chlorzink.[24])

Unter den neueren Desinfektionsmitteln wird für die Zwecke der Appretur auch das Sanatol[25]) empfohlen. Das Präparat besteht in konz. Zustande aus einer dunkelbraunschwarzen, öligen Flüssigkeit von starkem an Naphtalin erinnerndem Geruche. Die zur Desinfektion ausreichende ½%ige Lösung ist schwach opaleszierend getrübt und gelblichgrün gefärbt von kaum wahrnehmbarem Naphtalingeruch. Es zeigte sich, daß eine solche Lösung Fäulnisbakterien fast momentan abtöten kann, wenigtens nach einigen Minuten. Gleichstarke Carbollösungen zeigten auch nach 15 Minuten langer Einwirkung noch lebende Keime. Demnach dürfte sich das Sanatol recht gut zur Konservierung von Appreturmitteln geeignet erweisen.

Von neueren Appreturverfahren verdient ein solches Beachtung, welches sich auf das Appretieren von Papierstoffgarn bezieht[26]). Das gefärbte Papierstoffgarn wird, nachdem es in Strähnen aufgehaspelt ist, auf kurze Zeit in eine Appreturmasse getaucht, welche aus Leim, Dextrin, Kartoffelmehl, überhaupt aus einem beliebigen Klebestoff bestehen kann. Um ein recht weiches Garn zu erhalten, lassen sich auch Zusätze von Fetten usw. zur Appreturmasse machen. Ist das Garn mit der Appreturmasse getränkt, so setzt man es sofort einer Bürstmaschine vor und bürstet unter Spannung und unter Zusatz von Paraffin, Wachs, Fett usw., welche den Bürsten zugeführt werden. Damit

[23]) Vgl. Österreichs Wollen- u. Leinenind. 1905, 295.

[24]) Vgl. die oben genannte Abhandlung von Stocks u. White.

[25]) Leipz. Färberztg. 54, 310. Untersuchungsergebnisse der Versuchsstation für Flachsbau und Flachsbereitung Trautenau.

[26]) D. R. P. Anmeldung vom 16./8. 1904 von Dr. M. Müller, Altdamm bei Stettin.

Digitized by Google

gibt man dem Papierstoffgarn die erforderliche Glätte und vermehrt auch gleichzeitig die Festigkeit des Fadens.

Unter den Stoffen, welche als Mittel zum Feuersichermachen von Geweben seither Verwendung gefunden haben, sind besonders wolframsaure und borsaure Salze neben Ammoniumsalzen, namentlich Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid zu nennen, ferner Wasserglas, Alaun, Aluminiumsulfat. Ein neueres Verfahren bedient sich für die genannten Zwecke des zinnsauren Natriums[27]). Beispielsweise behandelt man die Stoffe zunächst in einem Bade, welches 50 T. einer Lösung von zinnsaurem Natrium von 17° Bé. 1 T. einer Lösung von Oleïn von 25% Stärke oder einen Teil eines gewöhnlichen sogenannten löslichen Handelsöles oder Glycerin enthält. Nachdem die Stoffe getrocknet sind, behandelt man sie in einem zweiten Bade, das aus 8 T. einer Lösung von essigsaurem Zink von 17° Bé. und 8 T. Essigsäure von 2% Bé, zusammengesetzt ist. Nach abermaligem Trocknen wird gedämpft. Um ein unentzündbares Gewebe herzustellen, welches auch nach mehrmaligem Waschen die Feuerbeständigkeit behält, werden die mit zinnsauren Salzen imprägnierten und wieder getrockneten Gewebe nachträglich noch mit Ammoniumsalzlösungen behandelt, d. h. durchtränkt und dann erhitzt, um die Fällung, bzw. Abscheidung der Zinnsäure auf der Faser zu beschleunigen und zu vervollständigen.

An Stelle von wolframsauren Salzen hat man sich Titanverbindungen zu verwenden bemüht, namentlich im Hinblick auf die bei den erstgenannten häufig gemachte Beobachtung, daß sie beim Waschen leicht entfernt werden, eine Eigenschaft, welche bei den Titanverbindungen weniger beträchtlich sein soll. Man tränkt die Stoffe mit einer Aufschlämmung einer Titanverbindung oder mit der Lösung einer solchen. Es scheint jedoch, als ob erst die Kombination mit zinnsaurem Natrium und mit Ammoniumsalzen einen Vorteil der Verwendung von Titansäure zuläßt, denn bei der praktischen Ausübung des Verfahrens läßt man gewöhnlich dem Titanbade ein solches von zinnsaurem Natrium von 1,04—1,08 spez. Gew. vorangehen. Das Titanbad läßt sich aus Titannatriumsulfat 3 Kilo auf 10 Liter Wasser herstellen. Um die Ausscheidung von Titansäure auf dem Stoffe zu begünstigen, setzt man noch 0,75 Kilo Ammoniumsulfat hinzu, ringt in feuchtem Zustande aus und gibt ein alkalisches Bad, zweckmäßig ein solches von Natriumsilikat von etwa 1,1 spez. Gew.[28]).

Zur Herstellung wasserdichter Stoffe spielt noch immer die Tonerde, in Gestalt von essigsaurem Aluminium angewendet, eine hervorragende Rolle. Ihre Wirkung beruht auf der Abscheidung von Aluminiumhydroxyd auf der Faser, und zwischen den einzelnen Fäden des Gewebes und wird noch verstärkt durch gleichzeitige Mitanwendung von Seifen oder Fettkörpern, welche zur Bildung von fettsaurer Tonerde führen und den Griff der fertigen Ware günstig beeinflussen. Zusätze von Leim, von löslicher, auch von aufgeschlossener Stärke sind nicht selten. Das sogenannte Durchschlagen der Stücke, die oberflächlich sichtbare Bildung eines Tonerdelackes auf der Faser, läßt sich durch entsprechende Vorsicht beim Trocknen vermeiden.

Andere Mittel kommen natürlich in Frage, sobald es sich um die Herstellung wasserundurchlässiger, wachstuchartiger Stoffe handelt. Die Gewebe werden in solchen Fällen meistens mit Leinöl, Firnis und mit Füllmitteln überzogen, nachdem man sie vorher mit Dextrin oder Stärke behandelt hat.

Nach dem D. R. P. 153 060 wird ein geeignetes Anstrichmittel für die genannten Zwecke derart hergestellt, daß man einen Teil des mit den Füllmitteln verwendeten Leinöles durch Gummi Tragasol ersetzt und beide innigst mischt. Man verwendet 15 T. gekochtes Leinöl, 5 T. Gummi Tragasol, 1/2 T. eines Trockenmittels. Nach den Ausführungen der Patentschrift soll die Benutzung von Gummi Tragasol, abgesehen von einer Verbilligung des Verfahrens, einen gleich guten Anstrich mit geringeren Mengen des Anstrichmateriales ermöglichen. Der Überzug soll rasch trocknen und die Stücke biegsam und geschmeidig halten, ein Umstand, der sich auf die Dauerhaftigkeit vorteilhaft bemerkbar machen kann.

Für die Herstellung wasserdichter Anzüge und dgl. benutzt man vielfach Stoffe, deren Innenseite einen Faserbelag besitzt. Solche Artikel wurden gewöhnlich so erzeugt, daß man lose Fasern auf eine mit klebenden Substanzen bestrichene Seite des Gewebes aufstreute, doch ließ sich auf diesem Wege nur unvollkommen das Aussehen eines mit Haaren bedruckten Gewebes hervorrufen[29]). In diesem Sinne ist eine Neupatentierung von Interesse, welche das Ziel nach folgendem Verfahren in vollkommenerer Weise zu erreichen sucht[30]). Bei der praktischen Ausführung werden zwei Stoffe vorbereitet. Der erste wird in bekannter Weise mit einer Gummidecke oder mit einer Lage aus wasserdichtem, klebrigem Material versehen. Der zweite Stoff besteht aus einem lockeren Gewebe mit einer Oberfläche aus hochaufgerichteten Fasern. Diesen versieht man eben auf der Faserseite mit einer dünnen Klebstoffschicht und fügt dann die beiden Stoffe so zusammen, daß der zweite mit seiner Faseroberfläche auf die Gummiseite des ersten Stoffes zu liegen kommt. Wenn der Gummi trocken ist, wird der zweite Stoff von dem ersten losgelöst, und dabei wird seine langfaserige Oberfläche von ihm abgerissen, d. h. die Fasern des zweiten Stoffes bleiben dabei auf der Gummioberfläche des ersten Stoffes haften. Da die Übertragung des Musters der Haardecke auf den fertigen Stoff erreicht wird, so ist das Aussehen desselben ein sehr natürliches. Das neue Verfahren hat daher ohne Zweifel eine gewisse Bedeutung zur Erzeugung besonderer Effekte auf diesem Gebiete.

27) Österreichs Wollen- und Leinenindustrie **24**, 125.

28) D. R. P. 151 641.

29) Z. f. d. ges. Textilind. 8, 257.

30) D. R. P. 156 230.

Digitized by Google

Über Stabilität des Zelluloids.

Von A. Voigt-Schönebeck a. E.

(Eingeg. den 29./12. 1905.)

Die Entgegnung seitens des Herrn Dr. Karl Voigt auf meine Mitteilung zur Zelluloidfrage in dieser Z. 18, 2002 (1905) kann mich nicht veranlassen, meinen Standpunkt zu verändern.

Mir ist die Kontroverse, welche im Anfang d. J. in der Chemikerzeitung über Selbstentzündlichkeit des Zelluloids geführt wurde, sehr wohl bekannt; dort sind eine Reihe von Selbstentzündungen angeführt worden, für die eine ausreichende Erklärung fehlt.

Es steht außer allem Zweifel, daß verschiedene ungünstige Momente zusammentreffen müssen, um Zelluloid zur Selbstzersetzung zu bringen, ebenso fest steht es aber, daß nur solche Fabrikate zur Selbstzersetzung neigen, welche schlecht entsäuert sind; bei Anwendung von gut stabilisierter Kollodiumwolle werden alle elektrischen und sonstigen geheimnisvollen Vorgänge und Einwirkungen erfolglos bleiben. Sollte es dem Herrn Dr. Karl Voigt unbekannt sein, daß die fabrikatorische Herstellung des Pyroxylins im Großen erst möglich wurde mit der Einführung des Holländers? Erst die Zerfaserung des Materials, die Zerkleinerung bis auf Bruchteile von Millimetern ermöglichte die völlige Entfernung der Säuren und anderer löslicher nicht haltbarer Oxydationsprodukte, wodurch eben erst säurefreie stabile Fabrikate geschaffen wurden. Seit dieser Zeit haben die Selbstzersetzungen und Explosionen von Schießbaumwolle aufgehört.

Daß sich lösliches Pyroxylin in dieser Beziehung anders verhalten soll, als unlösliches, wird wohl auch Herr Dr. Karl Voigt nicht behaupten wollen, und deshalb erscheint seine Bemerkung, daß eine völlige Entwässerung der Zelluloidkollodiumwolle überflüssig sei, ganz und gar unverständlich.

Auch ist jedem Fachmanne zur Genüge bekannt, daß ein Neutralisieren der überschüssigen Säurereste nicht zum Ziele führt.

Allerdings hebt der starke Kampferzusatz, welchen das Zelluloid erfährt, die Neigung zur Selbstentflammung und zur Explosion ziemlich auf, und ist es nur so zu erklären, daß größere Unglücksfälle bei Herstellung des Zelluloids noch nicht vorgekommen sind; die Masse wird gegen Stoß und Reibung unempfindlich und hört auf, ein Explosivstoff zu sein, leicht „entzündlich" bleibt sie aber immer noch, und je unreiner die Ware ist, umso tiefer liegt der Entzündungspunkt, wie Herr Dr. Karl Voigt in jedem Lehrbuche über Explosivstoffe nachlesen kann, und dies und nichts anderes ist der Grund aller Selbstzersetzungen, wenn auch, wie oben gesagt, noch andere Umstände, die zu verhüten nicht in der Macht der Fabrikanten liegt, hinzutreten müssen, um die Zersetzung zur Entflammung zu bringen. Mir haben Zelluloidwollen als prima Produkte zur Untersuchung vorgelegen, welche sogar noch Lackmuspapier röteten und die Jodzinkstärkereaktion schon nach 2 Minuten zeigten; es ist tatsächlich erstaunlich, daß mit solchem Material nicht öfters Unglück passiert.

Wie Dr. Karl Voigt seine Behauptung rechtfertigen will, daß die Betriebseinrichtungen der Kollodiumwollefabriken eine gründliche Reinigung der nitrierten Faser nicht gestatten, mag sein Geheimnis bleiben. Ich behaupte, daß sich das sehr wohl und ebenso leicht oder ebenso gut bewerkstelligen läßt, wie in Schießwollefabriken. Vermutlich kennt Herr Dr. Karl Voigt den einen oder den anderen Betrieb nicht, sonst könnte er solche unhaltbaren Behauptungen nicht aufstellen.

In dem einen Punkt, aber nur in dem einen, stimme ich mit Herrn Dr. Karl Voigt überein, daß es nämlich im eigenen Interesse der Zelluloidfabrikanten liegt, die Kollodiumwolle möglichst gut zu entsäuern; denn schlecht entsäuerte Wolle hat neben dem Hauptfehler der leichten Zersetzbarkeit noch den, leicht mißfarbig zu werden und sogar Blasen zu werfen.

Dies kann aber nur erreicht werden, durch eine genaue analytische Kontrolle des Betriebes, und dadurch daß die Ansprüche an Stabilität ebenso hochgespannt werden müssen, wie an kriegstechnische Schießbaumwolle.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

Von Dr. F. Winteler-Darmstadt.

(Eingeg. den 12./12. 1905.)

In dieser Z. 18, 1902 (1905) findet sich eine Entgegnung meiner Ausführungen über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses (diese Z. 18, 1654 [1905]) von seiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Im Interesse der historischen Wahrheit, speziell über die Wirkung der arsenigen Säuren im Platinkontakt, die äußerst wichtig ist, liegt es nun, nochmals auf diesen Punkt zurückzukommen.

In der deutschen Industriezeitung vom Jahre 1877 steht, wie die Badische Anilin- und Sodafabrik selbst zitiert, folgendes zu lesen: „Obgleich man auf den dortigen Hütten (bei Freiberg) durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff die Arsenverbindungen aus der Schwefelsäure ausfällt, so ist es bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise die Schwefelsäure absolut arsenfrei zu erzielen. Es greifen aber bekanntlich Arsenverbindungen Platin bei hoher Temperatur merklich an".

Wenn in der deutschen Industriezeitung schon 1877 geschrieben werden kann, daß Arsenverbindungen „bekanntlich" im Platinkontakt schädlich wirken, so kann füglich angenommen werden, daß die Entnahme des D. R. P. 113 933 der Badischen Anilin- und Sodafabrik etwas nachhinkt. Der Patentanspruch lautet ja allerdings nur dahin, daß der Arsengehalt absolut zu entfernen ist. Sind in den Gasen auch nur Spuren von arseniger Säure, z. B. ein Millionstel Prozent nachweisbar, so greift eine solche „unvollkommene" Reinigung durchaus nicht in die Rechte des D. R. P. 113 933 ein. Eine solche vollkommene Reinigung ist nach meiner Erfahrung aber unnötig. Mit Hilfe einer dialektischen Wendung wird seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik darzulegen versucht, daß die schädliche Wirkung von arseniger Säure 1877 nicht in bezug auf den Platinkontakt bekannt war, sondern nur in bezug auf Platinröhren.

Digitized by Google

Anlaß zu dieser Begründung ergibt sich der genannten Fabrik in der Literaturstelle in der Deutschen Industriezeitung 1877, welche lautet: „Der Hauptfehler (im Winklerschen Verfahren) scheint der zu sein, daß die Platinröhren, in denen der Asbest zum Glühen erhitzt wird, und worüber man einen Strom schwefliger Säure leitet, behufs deren Regenerierung zu Schwefelsäureanhydrid, sehr bald angegriffen und zerstört werden".

Die Auslegung, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik dieser Stelle gibt, dürfte anfechtbar sein. Es sind nicht Platinröhren mit Asbestfüllung gemeint, sondern Röhren mit platinierter Asbestfüllung. Tatsächlich wird vom Kontakt und nicht von etwas anderem gesprochen. Man würde wohl recht erstaunt sein, wenn ich unter Badische Anilin- und Sodafabrik eine Fabrik aus Soda und Anilin verstehen sollte. Der Sprachgebrauch bringt es mit sich, daß man in ähnlichem Sinne wie bei obiger Literaturstelle die Gefäße, welche zur Aufnahme der Zinkverbindungen in Zinkhütten bei der Destillation dienen Zinkmuffeln, nennt, obwohl sie nicht aus Zink, sondern aus Ton bestehen. Derartige Beispiele gibt es in Menge.

Die Schädlichkeit des Arsens ist daher nicht auf das Rohr, sondern auf den platinhaltigen Inhalt desselben zu beziehen. Selbst wenn man annehmen wollte, daß Winkler massive Platinrohre angewendet hätte, was ganz unwahrscheinlich ist, so hätte doch das Arsen das fein verteilte Platin des Inhalts angegriffen und hätte es in seiner Wirkung beeinträchtigen müssen. Winkler hat gerade die feine Verteilung von Platin als „wichtig für die Kontaktwirkung hervorgehoben und sich auch ein Verfahren zur Erzeugung möglichst feinen Platinmohrs auf Asbest mittels ameisensaurem Natrium patentieren lassen. Ein Irrtum ist also kaum im Sinne der Ausführungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik möglich.

Dann steht aber weiterhin in der Industriezeitung von 1877 zu lesen: „Die Versuche werden nun dahin geführt, eine möglichst arsenfreie Schwefelsäure herzustellen (zur Erzeugung der zum Kontaktprozeß dienenden schwefligen Säure), und hofft man damit günstige Erfolge zu erreichen und das geniale Winklersche Verfahren dann im Großen mit Vorteil auszubeuten".

Um aber heute die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprosses zu vervollständigen, sei erwähnt, daß unterm 30. Januar 1886 seitens der Firma Wilhelm Grillo (Zinkhütte Hamborn) ein Schreiben an die Badische Anilin- und Sodafabrik gerichtet wurde (das sich vielleicht noch in den Akten der B. An. Sf. findet), aus welchem hervorgeht, daß damals die Schädlichkeit der Sublimate, besonders des Arsens, beim Schwefelsäurekontaktprozeß den Fachleuten nicht mehr neu war. Da es bekannt geworden war, daß die damaligen Kontaktanlagen infolge des Arsengehaltes ihrer Gase große Schwierigkeiten hatten, so empfahl die Firma Grillo die Anwendung ihrer wasserfreien schwefligen Säure, „welche in jedem Falle ein vollständig arsenfreies Gasgemisch liefert", für die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktprozeß.

Aus dem betreffenden Schreiben seien folgende Stellen entnommen:

1. Die nach dem patentierten (Grilloschen) Verfahren dargestellte komprimierte flüssige SO_2 ist in jedem Falle vollständig arsenfrei, ganz gleich, ob die angewandten Schwefelerze stark arsenhaltig sind oder nicht.

2. Die vorteilhafte Anwendung dieser reinen schwefligen Säure zur Anhydritfabrikation begründet sich in folgender Weise:

a) gegenüber direkter Anwendung von Röstgasen oder Verbrennungsgasen von Schwefel;

b) absolute Reinheit von Sublimationsprodukten, welche den Platinasbest versetzen und unwirksam machen.

3. Das gewonnene Anhydrid ist infolge der Reinheit der angewandten Gase chemisch rein.

4. Die nicht durch die Kontaktsubstanz in SO_3 übergeführten Gase bilden ein Gasgemisch, welches nach Zuführung der entsprechenden Menge Luft zur Kammersäurefabrikation in bezug auf den SO_2- und O-Gehalt noch weit günstiger zusammengesetzt ist, als die Röstgase von Pyrit. Außerdem ist diese Kammersäure frei von Arsen und Eisen.

5. Wegfall der mechanischen und chemischen Einflüsse, welche der Platinasbest durch die mit übergerissenen Verunreinigungen der Schwefelsäure erleidet.

6. Konstanter Betrieb bei gleichmäßiger Ausbeute, da die aus der flüssigen SO_2 entwickelten Gase absolut frei von Verunreinigungen sind.

Unter dem Datum vom 2. Februar 1886 ist seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik der Eingang des obigen Schreibens der Firma Grillo bestätigt worden und kann bei dieser Firma noch eingesehen werden.

Ich glaube nachgewiesen zu haben, daß die Einwände der Badischen Anilin- und Sodafabrik gegen meine geschichtliche Darlegung hinfällig sind.

Darmstadt, 8. Dez. 1905.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

In der Nr. 42 dieser Z. (18, 1654 [1905]) belebt Herr Dr. Winteler noch einmal die von mir vor beinahe 30 Jahren widerlegte Fabel (Wagners Jahresbericht 1878, 424), daß Squire und ich Anhydrid nach dem Winklerschen Verfahren dargestellt hätten. Da Dr. Wintelers Artikel historisches Interesse beansprucht, sehe ich mich genötigt, nach so langer Zeit nochmals die wirklichen Tatsachen darzustellen. Das Winklersche Verfahren wurde im zweiten Oktoberhefte von „Dinglers polytechnisches Journal" im Jahre 1875 veröffentlicht, während Squire und ich schon am 18. September 1875 ein englisches Patent auf ein gleiches Verfahren angemeldet hatten. Seit dieser Zeit bis zum heutigen Tage haben wir in unserer Fabrik (Spencer Chapman & Messel) in Silvertown Anhydrid und Schwefelsäure nach

Digitized by Google

unseren Kontaktverfahren fortwährend erzeugt und verkauft.

Wir erkennen gern an, was andere vor uns und nach uns mit Bezug auf das Kontaktverfahren gearbeitet und erzielt haben. Wir beanspruchen aber für uns das Verdienst, die Ersten gewesen zu sein, welche das Anhydridverfahren in die Praxis eingeführt und in praktischem Maßstabe ausgeführt haben.

London, 29. Dezember 1905.

Dr. Rudolf Messel.

Hamburger Verein für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung.

Geehrte Redaktion!

Wir finden in Heft 4 dieser Zeitschrift einen Artikel: „Die rauchfreie Verbrennung, deren Mittel und Wege zur Abhilfe der Rauchfrage von Dr. Niederstadt in Hamburg". Wenn wir auch glauben können, daß den Verf. der Gedanke leitete, etwas zur Förderung der gemeinnützigen Bestrebungen unseres Vereins beizutragen, so sehen wir uns doch veranlaßt, Sie um eine Berichtigung der gemachten Angaben zu bitten. Der Artikel ist ohne unser Wissen entstanden, und sind unserseits Herrn Dr. Niederstadt keine Ergebnisse zu einer Veröffentlichung überlassen worden. Seine Ausführungen über die Tätigkeit des Vereins sind Wiedergaben einzelner Stellen ohne Zusammenhang aus unserem letzten Jahresberichte, welche untermischt mit eigenen Ansichten ein vollständig unzutreffendes und falsches Bild über die Arbeitsweise des Vereins und dessen Versuche geben. Wir glauben, daß die Veröffentlichungen des Vereins in seinen Jahresberichten (im Verlage der Buchhandlung von Boysen & Maasch, Hamburg) sowie in seinem Werk: Feueruntersuchungen des Vereins für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung in Hamburg (im Verlag von Jul. Springer, Berlin), dies zur Genüge begründen.

Hochachtungsvoll

Verein für Feuerungsbetrieb u. Rauchbekämpfung.

Der Oberingenieur: E. Nies.

Hamburg, den 26. Januar 1906.

Referate.

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Ignaz Szirmay. Erprobung der Rostsicherheit von verzinkten Eisen- und Stahldrähten, sowie von Stacheldraht aus verzinkten Eisen- und Stahldrähten. (Z. f. Elektrochem. **11**, 333—335. 2./6. [9./5.] 1905. Budapest.)

Die verzinkten Drähte wurden unter Glasglocken der Einwirkung feuchter SO_2 und CO_2 (den besonders in Betracht kommenden schädlichen Bestandteilen der Rauchgase) eine Reihe von Tagen lang unterworfen. Die nachfolgende Untersuchung ergab, daß der nach dem Wischverfahren verzinkte Draht stark korrodiert war, während heiß verzinkter englischer Draht ungleich besser gehalten hatte, und elektrolytisch verzinkter Draht nur sehr wenig angegriffen war. Der heiß verzinkte Draht läßt den starken Zinkbelag bei mechanischer Deformation leicht abbröckeln, und die verletzten Stellen werden dann unter weiterem Abblättern leicht angegriffen. Am dauerhaftesten sowohl gegen mechanische wie gegen chemische Einflüsse erwies sich die elektrolytische Verzinkung, weil der Überzug nicht nur viel fester haftet, sondern auch aus reinerem Metall besteht. Die bisher zur Prüfung verzinkter Eisendrähte benutzten Tauchverfahren (Einwirkung von konz. Kupfersulfatlösung oder von verd. Schwefelsäure) erwiesen sich als wertlos. *Dr—*

Erwin S. Sperry. Aluminiumbronzezündnadeln. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 125 bis 127. April. 1905.)

Verf. beschreibt die Herstellung von Zündnadeln für Gewehre aus Aluminiumbronze, die sich für diesen Zweck besser als Stahl bewährt hat. Die von der Springfield Armory zu Springfield in Massachusetts verwendete Nadel ist etwas über 10 cm lang und etwas über $^1/_2$ cm im Durchmesser. Nach längerem Experimentieren hat Verf. eine Legierung aus 89,5% Kupfer und 10,5% Aluminium als die einzige gefunden, welche den Anforderungen entsprach, und die auch ausschließlich verwendet worden ist. Eine Bronze mit 11% Aluminium ist zu spröde und eine solche von 10% Al zu weich. *D.*

G. J. Petrenko. Über Silber-Aluminiumlegierungen. (Z. anorg. Chem. **46**, 49—59. 31./7. [23./6.] 1905. Institut f. anorg. Chemie, Göttingen.)

Die Arbeiten von Gautier (Compt. r. d. Acad. d. sciences **123**, 96 [1897]) und Guillet (Génie civil 1902) über die Silber-Aluminiumlegierungen haben zu widersprechenden Resultaten geführt. Der Verf. hat deshalb ein vollständiges Zustandsdiagramm der Legierungen ausgearbeitet. Die Schmelzungen wurden in englischen Tiegeln in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Um homogene Produkte zu erhalten, wurde das Silber in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren in das schon geschmolzene Aluminium eingetragen. Aus dem Verlauf der Schmelzkurve muß das Vorhandensein zweier Verbindungen des Silbers mit Aluminium gefolgert werden. Die Verbindung $AlAg_2$ (11,3% Al) erstarrt bei 721 ± 2° und erfährt bei 718° eine polymorphe Umwandlung; die Verbindung $AlAg_3$ (7,72% Al) erstarrt bei 770 ± 2° und erleidet bei 610° eine polymorphe Umwandlung. Der Schmelzpunkt des Silbers (961,5°) wird zunächst durch Hinzufügen von Aluminium stark erniedrigt; bis 4% Al bilden beide Metalle Mischkristalle; die Legierungen haben homogene Struktur. Von 4—7,72% Al tritt neben dem gesättigten Mischkristall die Verbindung $AlAg_3$ auf. Die zwischen 7,72 und 11,3% Al liegenden Legierungen bestehen aus Mischkristallen der Verbindungen $AlAg_3$ und $AlAg_2$, ihre Umwandlungspunkte

Digitized by Google

liegen zwischen 610 und 772°. In dem Intervall 11,3—100% Al liegt ein eutektischer Punkt bei 567°, dem Eutektikum entspricht eine Konzentration von ca. 30% Al; je nachdem die Legierung mehr oder weniger Al enthält, wird primär die Verbindung Aluminium oder $AlAg_2$ abgeschieden. Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung stehen mit den aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Schlüssen in Einklang. Der Abhandlung sind 4 Photogramme von Schliffen beigegeben. Die Verbindungen $AlAg_3$ und $AlAg_2$ werden durch Ätzung mit verdünnter Salpetersäure wenig angegriffen. Die Legierungen mit 0—7,72% Al sind recht luftbeständig; die Legierungen mit 7,72-11,3% Al und noch mehr die mit 11,3—30% Al werden an der Luft dunkel. Der schwarze Anflug ist löslich in Säuren (HNO_3, H_2SO_4), nicht löslich in NaOH NH_3, KCN. Er tritt nach der Einwirkung von HNO_3 nicht mehr auf. Die aus Mischkristallen bestehenden Legierungen mit 7,72—11,3% und 0—4% Al sind sehr politurfähig. *Sieverts.*

G. Grube. Über Magnesium-Aluminiumlegierungen. (Z. anorg. Chem. **45**, 225—237. 5./6. [20./4.] 1905. Institut f. anorg. Chemie, Göttingen.)

Eine ältere Untersuchung über Aluminium-Magnesiumlegierungen liegt von Wöhler vor (Liebigs Ann. **138**, 253, [1866]). Zur technischen Verwendung hat sie Mach (Patentblatt 20 887, 21 282) unter dem Namen Magnalium vorgeschlagen. Endlich hat Boudouard in jüngster Zeit (Compt. r. d. Acad. d. sciences **132**, 1325, [1901]; **133**, 1003, [1901]) die Schmelzkurve bestimmt und die Legierungen der mikroskopischen und chemischen Prüfung unterworfen. Der Verf. glaubte, aus verschiedenen Gründen die Richtigkeit des von Boudouard gegebenen Zustandsdiagramms anzweifeln zu müssen. Er hat es deshalb von neuem bestimmt. Die Schmelzkurve fällt von 657°, dem F. des Aluminiums, bis zu dem eutektischen Punkt 452° bei 35% Mg, steigt dann bis zu einem Mg-Gehalt von ca. 55% auf 463°, fällt von da zum zweiten eutektischen Punkt, 440° bei 68% Mg, und steigt von da geradlinig bis zum F. des Magnesiums 651°. Dem Maximum zwischen den beiden eutektischen Punkten entspricht die Verbindung Al_3Mg_4. Für ihr Vorhandensein spricht: 1. der einheitliche Schmelzpunkt der Legierung mit 55% Mg; 2. die von Tammann angegebene Beobachtung der Kristallisationszeit beim eutektischen Punkt.; 3. die durch graphische Interpolation ermittelte Lage des Maximums der Kurve. Die Zusammensetzung der Legierungen von 52,5% bis 57,5% Mg wurde nach der Schmelzung noch kontrolliert und in voller Übereinstimmung mit den bei der Herstellung angewandten Mengen gefunden. Sämtliche Legierungen zwischen 35 und 55% Mg erstarren wie einheitliche Stoffe. Es läßt sich das am einfachsten durch die Annahme erklären, daß die Verbindung Al_3Mg_4 mit Al Mischkristalle zu bilden vermag. — Die metallographische Prüfung bestätigte die aus der Schmelzkurve abgeleiteten Ergebnisse. Zwischen 0 und 35% Mg werden primär ausgeschiedene weiße, oft rhomboidische Al-Kristalle beobachtet, umgeben von dem gesättigten Mischkristall mit 35% Mg. Die Schliffe der Legierungen mit 35—55% Mg zeigen völlig gleichmäßiges Aussehen, wie es bei einem Konglomerat von homogenen Mischkristallen zu erwarten ist. Die Verbindung Al_3Mg_4 erscheint von 55—68% Mg in Form von weißen Kristallen in dem Eutektikum mit 68% Mg, bei Mg-reicheren Verbindungen treten aus demselben Grunde primär abgeschiedene Magnesiumkristalle von verzweigter Struktur auf.

Die allgemeinen Eigenschaften der Magnesium-Aluminiumlegierungen sind von dem Vorhandensein der Verbindung Al_3Mg_4 abhängig. Sie ist silberweiß, außerordentlich spröde und neigt beim Erstarren zur Blasenbildung. Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt mit der Konzentration der Verbindung Al_3Mg_4 nach beiden Seiten ab. Das technisch verwendete Magnalium enthält 5 bis 30% Mg. Die Härte wächst mit dem Magnesiumgehalt. Die technisch hergestellten Legierungen haben etwa die Eigenschaften des Messings (vgl. Miethe, Verh. Ver. Förd. d. Gewerbefleiß. 1900, 93). Von 35—55% Magnesium zeigen die Legierungen eine sehr hohe Politurfähigkeit. Miethe hält ihre Verwendung als Spiegelmetall für möglich. Dabei wäre zu beachten, daß die Legierungen von 50—55% Magnesium häufig Blasen bilden. Primär ausgeschiedenes Magnesium gibt Anlaß zu rascher Oxydation an der Luft; die Legierungen mit mehr als 68% Magnesium sind deshalb technisch wohl nicht verwertbar. *Sieverts.*

R. E. Barnett. Magnalium und andere leichte Legierungen. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 832—834. 15./8.)

Schon Wöhler hatte im Jahre 1866 zwei Magnesium-Aluminiumlegierungen dargestellt, Al_2Mg und $AlMg_2$, doch waren dieselben brüchig und leicht oxydierbar, also für praktische Zwecke unverwendbar. Vom Magnalium kommen jetzt mit X, Y, Z bezeichnete Sorten in den Handel, welche zu verschiedenen Zwecken empfohlen werden. Die Legierung X enthält 1,76% Cu, 1,60% Mg, 1,16% Ni und geringe Mengen Sb und Fe. Die Marke Y enthält Cu, Mg, Sn, Pb, etwas Fe und eine Spur Sb; ihre Zusammensetzung liegt, von Ni abgesehen, zwischen der von X und Z. Die Legierung Z enthält 3,15% Sn, 0,21% Cu, 1,58% Mg, 0,72% Pb und über 0,3% Fe. Spuren von Ti rühren wahrscheinlich von Bauxit her. „Zisium" und „Ziskon" sind zwei leichte Legierungen, welche bei der Herstellung wissenschaftlicher Instrumente Verwendung finden. Zisium hat das spez. Gew. 2,95, enthält neben Aluminium Zn, Sn, Cu und eine Spur Sb und Bi, möglicherweise auch etwas Tl. Ziskon hat das spez. Gew. 3,35, ist härter und widerstandsfähiger und ist eine Zink-Aluminiumlegierung mit ungefähr 25% Zn. *Ditz.*

G. Grube. Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium. (Z. anorg. Chem. **46**, 76 bis 93. 31./7. [23./6.] 1905. Institut f. anorg. Chemie, Göttingen.)

1. Magnesium-Zinnlegierungen. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei der Untersuchung der Magnesium-Bleilegierungen (Z. anorg. Chem. **44**, 117 [1905]; ref. diese Z. **18**, 1327 [1905]). Auch der Verlauf der Schmelzkurve ist ein ähnlicher. Vom F. des Bleies 650,9° fällt die Kurve zum eutektischen Punkt bei 565°

Digitized by Google

und 39% Zinn. Dann steigt die Kurve, erreicht bei 783,4° ein Maximum entsprechend einem Zinngehalt von ca. 71% Zinn. Es muß daraus auf die Existenz der Verbindung $SnMg_2$ (70,95% Sn) geschlossen werden. Die Kurve fällt steil zum zweiten eutektischen Punkt bei 209,4° und 97,5% Zinn, und ein kurzer Ast führt zum F. 231,5° des reinen Zinns. Die Verbindung $SnMg_2$ entsteht beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter starker Wärmeentwicklung. Sie bildet eine spröde kristallinische, von feinen Blasen durchsetzte Masse von stahlblauer Farbe. An der Luft oxydiert sie sich leicht, sie zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei völliger Oxydation in feuchter Luft bleibt schließlich ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Zinnoxydul. Die Legierungen, in denen $SnMg_2$ primär zur Ausscheidung gekommen ist, sind je nach dem Gehalt an der Verbindung mehr oder weniger brüchig, blasig und luftunbeständig.

2. Magnesium-Thalliumlegierungen: Auf das Zustandsdiagramm soll hier nicht näher eingegangen werden. Der Verf. folgert aus ihm die Existenz dreier Verbindungen zwischen den Metallen, nämlich Tl_3Mg_8, $TlMg_2$, Tl_2Mg_3. Die erste schmilzt bei 413°, die beiden andern schmelzen nicht ohne Zersetzung. Magnesium bildet mit Thallium bei einem Zusatz bis zu 7% Tl Mischkristalle. Sämtliche Legierungen oxydieren sich rasch an der Luft, von den drei Verbindungen ist $TlMg_2$ die beständigste, dann folgt Tl_3Mg_8, die Verbindung Tl_2Mg_3 ist die unbeständigste.

Von den Legierungen des Zinns mit Magnesium und Thallium sind 10 Photogramme abgebildet. Die mikroskopische Untersuchung hat bei beiden Gruppen von Legierungen die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Folgerungen bestätigt.

Sieverts.

N. S. Kurnakow und **N. J. Stepanow. Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei**[1]). (Z. anorg. Chem. **46**, 177—192. 19./8. [19./6.] 1905. St. Petersburg. Chem. Laboratorium des Berginstituts.)

Die Verff. haben für die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei die Schmelzkurve festgestellt. Unter 300° wurden die Metalle in einem eisernen Tiegel unter einer Paraffinschicht geschmolzen, die höher schmelzenden Gemische unter einem sorgfältig entwässerten Gemenge von KCl und $MgCl_2$ in einem Graphittiegel. Die Schmelzkurven entsprechen im wesentlichen den kürzlich von Grube veröffentlichten Werten (Z. anorg. Chem. **44**, 117 [1905] u. **46**, 76 [1905]; Ref. diese Z. **18**, 1327 [1905] u. vorst. Ref.). Sie bestätigen die Existenz der Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb[2]), von denen die erste auch kristallographisch untersucht wurde. Die Verbindung Mg_2Sn hat die Dichte (bei 20°/4°) 3,591; sie ist spröde und läßt sich pulvern, ihre Härte ist gleich 3,5. An feuchter Luft oxydiert sie sich zu einem Gemisch von metallischem Zinn und Magnesiumhydroxyd. (Grube gibt mit Analysenzahlen (l. c.) an, das Oxydationsprodukt bestehe aus Zinnoxydul und Magnesiumoxyd. Der Ref.) Die metallographische Untersuchung wird ausführlich beschrieben und durch 12 Photogramme und Zeichnungen erläutert.

In der Einleitung machen die Verff. Vorschläge für die Nomenklatur der Verbindungen zwischen Metallen. Sie betrachten die „intermetallischen Verbindungen“ als Analoga der hydrierten Metalle und bezeichnen sie als „Metallide“. So gibt es: Stannide, Plumbide, Merkuride, Kadmide, Cupride. Dabei soll der Gattungsname des Metallids, nach dem negativeren Element der Verbindung gewählt werden; z. B. ist Cu_3Sb „Tricuprostibid“. Die Verbindungen Mg_2Pb und Mg_2Sn sind danach als Dimagnesiumstannid und Dimagnesiumplumbid zu bezeichnen.

Sieverts.

Friederich C. Stanley. Magnoliametall. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 19. Jan. 1905.) Verf. hat eine im offenen Markt gekaufte Probe dieser gegenwärtig viel gebrauchten Legierung analysiert, mit folgendem Resultat: Blei 78,27, Antimon 17,81, Zinn 3,88 und Kupfer 0,04%. Das Kupfer ist nur eine Verunreinigung darin, und die Legierung unterscheidet sich demnach nicht von einer der beliebten Babbitt-Metallmischungen mit Bleibasis.

D.

M. Levin. Über Gold-Nickellegierungen. (Z. anorg. Chem. **45**, 238—242. 5./6. [20./4.] 1905. Institut f. anorg. Chemie, Göttingen).

Eine Untersuchung von Hatchett aus dem Jahre 1803 (Phil. Trans. **93**, 43) über Gold-Nickellegierungen ist wesentlich vom Standpunkt des Münztechnikers unternommen, dann findet sich noch eine Beobachtung von Lampadius (Schweigg. Journ. **10**, 174 [1814]), daß eine Legierung mit 50% Gold dieselbe magnetische Permeabilität wie reines Nickel besitzt. Das von dem Verf. ausgearbeitete Zustandsdiagramm zeigt einen eutektischen Punkt bei 950° und etwa 22% Nickel, von diesem Punkt aus steigt die Kurve ohne Andeutung eines Maximums oder Knickes nach beiden Seiten bis zu den F. des Goldes (1064°) und Nickels (1484°). Bei der Abkühlung der Legierungen mit 5—20% und 50—70% Ni wurde ein Kristallisationsintervall beobachtet, bei der Legierung mit 40% Ni auch eine eutektische Kristallisation. Eine Verbindung zwischen Gold und Nickel besteht nicht. Das Auftreten der eutektischen Kristallisation bei 40% Ni und ihr Ausbleiben bei den übrigen Legierungen deutet darauf hin, daß Gold und Nickel zwei Reihen von Mischkristallen zu bilden vermögen, die durch eine Lücke getrennt sind. Bei der gewählten Versuchsanordnung war die Abkühlungsgeschwindigkeit zu groß, als daß sich während der Erstarrung eine Folge von Gleichgewichtszuständen hätte herstellen können. Daher ist die Struktur der Legierungen von der Abkühlungsgeschwindigkeit stark abhängig; je geringer sie ist, um so homogener sind die Legierungen. Auf eine genauere Ausarbeitung des Diagramms, die diesen Verhältnissen, Rechnung trägt, hat der Verf. verzichtet, weil ein Interesse dafür kaum vorliegt. Er weist auf die Analogie mit den von Hüttner und Tammann untersuchten Antimon-Wismutlegierungen hin (Z. anorg. Chem.

[1]) Aus dem Russischen übersetzt.

[2]) Die Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb haben die Verff. schon 1902 (J. russ. chem. Ges. **34**, 520) angegeben.

Digitized by Google

44, 1; Ref. d. Z. **18**, 1330 [1905]). Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die Annahmen des Verf. Anzeichen für eine Verbindung wurden nicht beobachtet. Durch langsame Abkühlung wurden die Legierungen mit 20—90% Ni homogener und der Ätzung durch Salpetersäure zugänglicher, die Legierungen mit 5 und 10% erstarrten größtenteils homogen und waren nur durch verdünntes Königswasser angreifbar. — Die magnetische Umwandlung wurde bei sämtlichen Legierungen innerhalb der Versuchsfehler als reversibel und unabhängig vom Goldgehalt gefunden. Die Temperatur der Umwandlung liegt nahe der des reinen Nickels (323°). *Sieverts.*

Rudolf Vogel. Über Gold-Zinnlegierungen. (Z. anorg. Chem. **46**, 60—75. 31./7. [23./6.] 1905. Institut f. anorg. Chemie, Göttingen.)

Der Verf. hat das Zustandsdiagramm der Gold-Zinnlegierungen ausgearbeitet. Die Summe der zu einem Versuch verwendeten Metalle betrug 20 g. Oxydation wurde durch aufgestreutes Holzkohlenpulver verhindert. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der Untersuchung der Gold-Bleilegierungen (Z. anorg. Chem. **45**, 11 [1905]; siehe nebensteh. Ref.). Beim Hinzufügen von Zinn zum reinen Gold fällt der Schmelzpunkt sehr rasch vom F. des Goldes 1064° bis zu dem eutektischen Punkt 280° bei 20% Zinn; dann steigt die Kurve zu einem Maximum (418°) bei 37,6% Sn, entsprechend der Verbindung AuSn, in ihrem weiteren Verlauf zeigt die Kurve zwei deutliche Knickpunkte bei ca. 60 und 80% Sn, an die sich eutektische Horizontale anschließen. Nach den von Tammann (Z. anorg. Chem. **37**, 303 u. **45**, 24) entwickelten Grundsätzen muß auf die Existenz zweier Verbindungen: $AuSn_2$ (54,7% Sn) und $AuSn_4$ (70,7% Sn) geschlossen werden, die beide nicht unzersetzt schmelzen. Der Punkt des Eutektikums der Verbindung $AuSn_4$ mit reinem Zinn liegt nur wenig tiefer als der F. (232°) des reinen Zinnes, nämlich bei 217°, er entspricht einem Zinngehalt von rund 90%. Aus dem Verlauf der Abkühlungskurven geht weiter hervor, daß Gold und Zinn bis zu einem Zinngehalt von 5% Mischkristalle bilden. Die metallographische Untersuchung steht mit den gewonnenen Resultaten in Einklang. Es werden 12 Photogramme mitgeteilt und ausführlich erläutert. Auch der Einfluß der Abkühlung auf die Struktur der Legierungen wurde in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Die Verbindungen AuSn und $AuSn_2$ sind sehr beständig gegen Säuren, $AuSn_4$ immer noch beständiger als reines Zinn. Die Sprödigkeit der Legierungen wächst mit dem Goldgehalte; sie wird ganz besonders durch das Vorhandensein der Verbindung AuSn bedingt. Zum Schluß wird mit dem Zustandsdiagramm zusammengestellt: 1. die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit der Gold-Zinnlegierungen (nach Matthiessen Pogg. Ann. **110**, 190 [1860]; 2. die Kurve der elektromotorischen Kraft (nach Laurie Phil. Mag. [5] 33, 94 [1892]) und 3. die Volumenkurve. Die Verbindung AuSn wird durch sämtliche Kurven beglaubigt, die Kurve der elektromotorischen Kraft ist nur bis 50% Sn ausgearbeitet, auf den beiden übrigen sind die Verbindungen $AuSn_2$ und $AuSn_4$ nicht bemerkbar. *Sieverts.*

M. Levin. Über Gold-Thalliumlegierungen. (Z. anorg. Chem. **45**, 31—38. 27./4. [14./3.] 1905. Göttingen, Institut f. anorg. Chemie.)

Aus dem Schmelzdiagramm der Goldthalliumlegierungen geht hervor, daß die beiden Metalle keine chemische Verbindung miteinander eingehen. Der eutektische Punkt liegt bei 131° und entspricht einer Legierung mit etwa 27% Gold. Bei einer Legierung mit 25% Gold wurden neben primär ausgeschiedenem Thallium auch primär ausgeschiedenes Gold wahrgenommen. Die von dem Verf. dafür gegebene Erklärung läßt sich ohne Kurvenbild nicht kurz wiedergeben und muß im Original nachgesehen werden. Die Schliffflächen der Reguli sind gelblich bis grau, sie werden schon nach kurzer Zeit beim Stehen an der Luft oxydiert. Die Abkühlungskurve des reinen Thalliums ergab einen Umwandlungspunkt bei 225°. Aus frühere Untersuchungen von Werigin, Lewkojeff und Tammann (Drud. Ann. **10**, 647 [1903]) folgt ein zweiter Umwandlungspunkt bei 180°. *Sieverts.*

Rudolf Vogel. Über Gold-Bleilegierungen. (Z. anorg. Chem. **45**, 11—23. 27./4. [14./3.] 1905. Göttingen, Institut anorg. Chemie.)

Aus den Untersuchungen von Heycook u. Neville und von Andrews über Goldbleilegierungen läßt sich kein Schluß auf die Existenz von Verbindungen der beiden Metalle ziehen. Macy (Z. physikal. Chem. **38**, 292 [1901]) hat aus seinen Messungen der spezifischen Volumina eine Verbindung Au_2Pb_3 gefolgert. Der Verf. hat ein vollständiges Zustandsdiagramm der Goldbleilegierungen ausgearbeitet. Je 20 g der Legierungen wurden in kleinen hessischen Tiegeln über dem Gebläse geschmolzen und die Abkühlung durch zweckmäßige Wärmeisolation geregelt. Aus der Schmelzkurve und der Dauer der eutektischen Kristallisationen ergibt sich das Vorhandensein von zwei Verbindungen: Au_2Pb und $AuPb_2$. Die Verbindung Au_2Pb scheidet sich in weißen, gut ausgebildeten Kristallen aus, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Sie läßt sich pulverisieren. $AuPb_2$ bildet spröde, silberweiße, nadelförmige Kristalle, es erleidet bei 211° eine polymorphe Umwandlung. Unterkühlungen traten beim Beginn des Erstarrens und der eutektischen Kristallisation stets auf, konnten aber durch Rühren und Impfen vermieden werden. Die Einzelheiten sind nur an Hand der graphischen Darstellung verständlich und können hier nicht wiedergegeben werden. Die Struktur der Legierungen wird durch 6 Photogramme erläutert. *Sieverts.*

M. Levin und G. Tammann. Über Mangan-Eisenlegierungen. (Z. anorg. Chem. **47**, 136—144. 3./10. [15./8.] 1905. Göttingen. Institut für anorg. Chemie.)

Die Ausführung der Schmelzversuche bot besondere Schwierigkeiten, weil das schmelzende Mangan Porzellan stark angreift. Das Pyrometerschutzrohr mußte deshalb mit einer Nickelhülle umgeben werden, auf die dann eine Magnesiamasse aufgetragen wurde. Der Wärmeaustausch war dadurch erschwert, so daß die Knicke auf den Abkühlungskurven undeutlich waren. Um den Abbrand der Metalle zu verhindern, wurde ein Stickstoffstrom auf die Schmelze geleitet; Nitridbildung trat nicht

Digitized by Google

in merklicher Weise auf. Wasserstoff greift das Thermoelement an und macht seine Angaben unzuverlässig. Die Reguli waren stets mit einer 2 mm starken, braunen Schicht bedeckt, sie bestand wesentlich aus Oxyd und Kieselsäure. Doch beeinflußt die Verunreinigung durch SiO_2 das Resultat kaum; so wurde der Schmelzpunkt des Mangans bei 1247° gefunden, während Heraeus ihn zu 1245° bestimmte. Als Ausgangsmaterialien diente ein Eisen vom F. 1551° mit 0,07% C, 0,06% Si, 0,10% Mn, < 0,01% P, 0,019% S und 0,015% Cu. Das Mangan war nach der Goldschmidtschen Methode dargestellt und enthielt 0,13% Fe, 0,01% Cu und 0,43% SiO_2.

Es wurden bei jedem Versuch je 20 g Legierung im Kohlekurzschlußofen geschmolzen. Auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven fanden sich nur Knickpunkte, keine Haltepunkte. Die beiden Metalle bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Trotzdem wurden bei der mikroskopischen Untersuchung der Legierungen 2 Strukturelemente beobachtet. Bei der gewählten Versuchsanordnung geschah die Abkühlung der Legierungen zu schnell, als daß sich das Gleichgewicht zwischen Schmelze und Mischkristall herstellen konnte. Eine besonders langsam gekühlte Probe, die aus gleichen Teilen der beiden Metalle bestand, zeigte fast völlig homogene Struktur. — Der Einfluß des Mangangehaltes auf die Umwandlungspunkte des Eisens wurde nicht bestimmt. Einer empfindlichen Magnetnadel gegenüber erwiesen sich sämtliche Legierungen und auch das reine Mangan als magnetisch. Das Verschwinden und Wiederkehren der magnetischen Permeabilität beim Erhitzen und Abkühlen wurde bei den eisenreichen Legierungen mit einer weniger empfindlichen Nadel untersucht und dabei die folgenden Werte gefunden:

	%Fe 100	90	80
Magnetismus verschwindet	950°	820°	750°
„ kehrt wieder	750°	715°	720°

Hadfield (bei Guillaume, Revue générale des Sciences 1903, 756) fand eine irreversible Umwandlung (600° und 0°) bei einem Manganstahl mit 10% Mn. Diese und andere Abweichungen von ihren Beobachtungen führen die Verff. auf die durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeiten bedingten Unterschiede in der Struktur der Manganstahle zurück. — Der Arbeit sind 4 Photogramme von geätzten Schliffen beigegeben. *Sieverts.*

W. Guertler und **G. Tammann. Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen.** (Z. anorg. Chem. **45**, 205—224. 5./6. [19./4.] 1905. Institut f. anorg. Chemie, Göttingen.)

Für die Aufstellung eines Zustandsdiagramms für die Nickelstahle kommen von früheren Arbeiten nur die Untersuchungen von Guillaume und Osmond über die Umwandlung der Nickelstahle in Betracht. Die Verff. haben die Schmelzkurve der Nickel- und Kobaltstahle bestimmt, für die Kobaltstahle auch die Umwandlungskurve. Ausgangsmaterialien waren für die Nickelstahle ein Eisen (F. 1545°) mit 0,06% C, 0,01% Si[1]), 0,07% Mn, Spur P, 0,016% S, 0,03% Cu und ein Nickel (F. 1484°) mit 1,86% Co, Spur Cu, 0,47% Fe. Bei der Herstellung der Kobaltlegierungen wurde ein Eisen mit 0,24% C, 0,41% Si[1]), Spur Mn und ein Kobalt (F. 1505°) mit 2,22% Ni, 0,08% Cu, 0,23% Fe verwendet. Bei jedem Versuch wurden 10 g der Legierung hergestellt. Die Schmelzung erfolgte in einem Kurzschlußofen aus Kohle, als Tiegel diente ein Porzellanrohr von der Form eines Probierglases, in das zur Verhinderung der Oxydation Stickstoff eingeleitet wurde. Das Pyrometer zeigte beim Abkühlen der Schmelze wie beim Erhitzen der erstarrten Legierungen ein zeitweises Konstantbleiben der Temperatur; aus den auf beiden Wegen gewonnenen, nahe aneinander liegenden Zahlen wurde auf Grund einer einfachen Rechnung der Schmelzpunkt bestimmt. In keinem Falle zeigten die Abkühlungskurven einen Knick, der auf die primäre Abscheidung einer Kristallart hingedeutet hätte. Unterkühlungen traten häufig und ohne Regelmäßigkeit auf, Versuche bei denen die Unterkühlung mehr als 15° betrug, wurden verworfen. Aus der Dauer der Schmelzung und Kristallisation läßt sich schließen, daß die Schmelzwärmen der drei reinen Metalle und ihrer Mischungen untereinander bis auf etwa 7% gleich sind. Die Legierungen erstarren oder schmelzen wie die reinen Metalle bei einer bestimmten Temperatur. Daraus folgt, daß bei der Krystallisation eine Trennung des Eisens vom Nickel oder Kobalt nicht stattfindet.

Nickelstahle: Die Schmelzkurve der Eisennickellegierungen besteht aus zwei Ästen, die sich bei 35% Ni schneiden. Der eine Ast zeigt bei 66% Ni ein ziemlich deutliches Minimum bei 1464°. Der Nickelgehalt entspricht der Formel Ni_2Fe. Danach sind bei hohen Temperaturen die Legierungen mit 100—66% Ni aufzufassen als Mischkristalle von βNi mit βNi_2Fe, die Legierungen mit 66% bis 35% Ni als Mischkristalle von βNi_2 Fe mit γFe und die nickelärmeren als Mischkristalle von Ni und γFe. Bei der Abkühlung und Erhitzung der Legierungen treten Umwandlungen auf, die sich besonders durch starke Änderung der magnetischen Permeabilität äußern. Die Verff. haben die magnetische Umwandlung von neuem geprüft und gefunden, daß die Legierungen mit 100—35% Ni eine reversible magnetische Umwandlung zeigen. Die Temperatur ist vom Nickelgehalt abhängig und erreicht bei etwa 70% Ni ihren höchsten Wert. Die Nickelstahle mit weniger als 35% Ni zeigen irreversible magnetische Umwandlung. Die Zahlen sind in guter Übereinstimmung mit denen von Osmond (Compt. r. d. Acad. d. sciences **118**, 532, [1899] u. **128**, 304, [1894]). Auf kleine Abweichungen kann hier nicht eingegangen werden. In Übereinstimmung mit der gegebenen Deutung des Zustandsdiagramms befinden sich auch die Angaben von Rudeloff (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. **96**, 65; **97**, 84; **98**, 327), daß man die Nickelstahle nach ihren mechanischen Eigenschaften in zwei Gruppen einteilen kann, in die Stahle mit 30—100% Ni und mit 0—30% Ni; ferner die Beobachtung Guillaumes, daß Nickelstahle mit mehr als 35% Ni nicht rosten.

Kobaltstahle: Auch die Schmelzkurve der Kobaltstahle setzt sich aus 2 Ästen zusammen. Die Legierungen mit 100—5% Co schmelzen beim F. des Kobalts 1505°, von 5—0% Co steigt die

[1]) im Original steht S statt Si.

Digitized by Google

Kurve zum F. des Eisens (1545°). Die Umwandlungskurve wurde wieder durch qualitative Bestimmung der magnetischen Permeabilität festgelegt. Stahle von 100—75% Co[2]) zeigen reversible magnetische Umwandlung, bei bestimmter Temperatur, bei 75—60% Co erfolgt die Umwandlung reversibel in einem Temperaturintervall von etwa 100°, bei 60—5% Co tritt bei der Abkühlung die Umwandlung mit einer regelmäßigen Unterkühlung von 20 bis 30° ein, die Kurve verläuft in diesem Teil geradlinig van 950—910°. Die eisenreichsten Legierungen mit 5—0% Co haben zunächst den Umwandlungspunkt des Eisens, nach mehrmaligen Erhitzen steigt die Temperatur, bei der der Magnetismus beim Erhitzen verschwindet, auf 820°, während die Wiederkehr beim Abkühlen konstant bei 752° erfolgt. Die Umwandlungskurve besteht somit aus 4 Ästen. Vielleicht ist eine Kobalteisenverbindung anzunehmen, die bei hohen Temperaturen von 100 bis 5% Co (der Schmelzkurve entsprechend) mit Kobalt und Eisen Mischkristalle zu bilden vermag, während sie das bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungskurve nur in Legierungen mit 60 bis 5% Co kann. Bei niederen Temperaturen wären dann 4 Reihen von Mischkristallen anzunehmen, die sich voneinander durch ihre Kristallform unterscheiden müßten. Eine Änderung in der Zusammensetzung der Mischkristalle bei der magnetischen Umwandlung scheint bei keiner der untersuchten Legierungen stattzufinden, nur die Kobaltstahle mit 60—80% Co bilden eine Ausnahme.

Die feinere Struktur der Kobalt- und Nickelstahle ließ sich durch Ätzung nicht erkennen. Beobachtet wurden polygonale Zeichnungen, wie sie auch Guillet beschrieben hat; sie sind auf eine polyedrische Struktur der Legierungen zurückzuführen. Beim Erstarren entstehen Kristallisationszentren, um diese bilden sich Sphärokristalle, deren Flächen schließlich aufeinander stoßen. Zwischen den Berührungsflächen scheiden sich die fremden Beimengungen aus, die sich Ätzmitteln gegenüber anders verhalten als die Sphärokristalle. So kommt bei der Ätzung eine polygonale Zeichnung zustande.

Zum Schluß stellen die Verff. die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung mit den Resultaten ihrer Arbeit über die Kobalt-Nickellegierungen (Z. anorg. Chem. **42**, 353; Ref. diese Z. **18**, 785 [1905]) zusammen. *Sieverts.*

C. H. Mathewson. Über die Verbindungen von Natrium und Zinn. (Z. anorg. Chem. **46**, 94 bis 112. 31./7. [21./6.] 1905. Göttingen. Institut für anorg. Chemie.)

Aus der in theoretischer Beziehung sehr interressanten Abhandlung seien hier nur die wesentlichen Ergebnisse hervorgehoben. Nach dem Zustandsdiagramm der Natrium-Zinnlegierungen muß auf das Vorhandensein von fünf chemischen Verbindungen zwischen Natrium und Zinn geschlossen werden: Na_4Sn, Na_2Sn, Na_4Sn_3, NaSn, $NaSn_2$. Zwei von ihnen schmelzen zu homogenen Flüssigkeiten, Na_2Sn bei 477° und NaSn bei 576°, die übrigen schmelzen unter Zersetzung. Na_4Sn_3, NaSn und $NaSn_2$ erfahren polymorphe Umwandlungen, Na_4Sn_3 bei 348°, NaSn bei 483° und $NaSn_2$ bei 224°. Mischkristalle treten nicht auf. Die Verbindung Na_4Sn hat die Farbe des Zinns, Na_2Sn ist stahlblau, beide laufen an der Luft an in der Farbe des Kupfers oder der Bronze. Na_4Sn_3 ist blaßblau, die beiden zinnreichsten Verbindungen sehen aus wie der Zinn selbst. Die Oxydierbarkeit an der Luft nimmt mit steigendem Natriumgehalt zu. Die Härte der Legierungen erreicht in der Verbindung Na_4Sn_3 ihr Maximum, von da fällt sie nach beiden Seiten, die weichste und zäheste ist die Verbindung Na_2Sn. *Sieverts.*

Erwin S. Sperry. Ein neues billiges Weißmetall für Herdgüsse. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 15—19. Jan. 1905.)

Längeres experimentelles Arbeiten hat dem Verf. die Überzeugung gegeben, daß absolut gesunde Herdgüsse von Neusilber ohne Verwendung von Aluminium nicht hergestellt werden können. Als Normalmischung sind folgende empfohlen: Kupfer 50%, Zink 34,90%, Nickel 15% und Aluminium 0,10%. Verglichen mit 18%igem Neusilber (62% Kupfer, 20% Zink und 18% Nickel) stellt sich also der Zinkgehalt nahezu doppelt so hoch, während derjenige von Kupfer um 12% und derjenige von Nickel um 2% geringer ist. Die Kosten sind demgemäß erheblich niedriger. Jahrelange Erfahrung hat ergeben, daß das neue Metall die gleiche Stärke wie Manganbronze besitzt und ebenso widerstandsfähig gegen Korrosion ist, so daß es sich insbesondere auch für Marinezwecke eignet. Die Anwesenheit des Aluminiums macht es dagegen für Artikel, welche einen hohen Druck auszuhalten haben, wie Ventile, untauglich. *D.*

E. Heyn und O. Bauer. Kupfer, Zinn und Sauerstoff. (Z. anorg. Chem. **45**, 52—68. 27./4. [14./3.] 1905. Charlottenburg. Abdruck aus den Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West.)

Der Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist im wesentlichen in dieser Z. **18**, 241—252 [1905] wiedergegeben. Hinzuzufügen bleibt, daß sich Zinnsäure nicht in flüssigem Zinn zu lösen vermag. Die Verff. berichtigen zum Schluß noch einen in der Technik vielfach verbreiteten Irrtum: „Die grauen und gelben Flecken auf dem Bruch von Zinnbronzen rühren nicht von grober Entmischung (Saigerung) her, sondern sind bedingt durch die gröbere Ausbildung der Körner bei langsamer Erstarrung. Bei rascher Erstarrung ist die Mischung zwischen den Flecken so innig, daß der Bruch eine gleichmäßige Mischfarbe zeigt". *Sieverts.*

Erwin S. Sperry. Die Fabrikation von Siliciumbronzedraht. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 75—80. März. 1905.)

Die geringe elektrische Leitfähigkeit des früher fabrizierten Kupferdrahtes beruht hauptsächlich auf seinem Sauerstoffgehalt. Lazarre Weiller (in Firma: Weiller & Cie., Angoulême) erfand daher sein Verfahren zur Herstellung von „Siliciumbronze". Als Flußmittel benutzte er: 600 T. pulverisiertes Glas, 450 T. Kaliumkieselfluorid, 250 T. ordinäres Salz, 75 T. Natriumcarbonat, 60 T. Calciumcarbonat und 500 T. Calciumchlorid. Dr.

[2]) In Tabelle 4 muß die dritte Zahl von unten (998,2) in Spalte 2 durch einen Druckfehler entstellt sein. Die für 7,5% Co gefundenen Zahlen sind in dem Diagramm nicht berücksichtigt.

Digitized by Google

Leonard Waldo und Charles S. Morse (Betriebsleiter der Benedict & Burnham Co., Waterburg, Connecticut) erkannten, daß dieses Flußmittel keine zuverlässigen Resultate lieferte und auch dem Kupfer oder der Bronze in sehr heißem Zustande zugesetzt werden muß, wodurch die Qualität des Metalles sich verschlechtert. Sie verwenden daher eine von der Lowles Co. im elektrischen Ofen hergestellte Siliciumkupferlegierung. Eine Normalmischung besteht aus 98,55% Kupfer, 1,40% Zinn und 0,05% Silicium. Bei Verwendung von Siliciumkupfer von 10% Siliciumgehalt setzt sie sich aus 98,10% oder 44,5 kg Kupfer, 1,40% oder 623,7 g Zinn und 0,5% oder 226,8 g 10prozentigem Siliciumkupfer zusammen. Daraus hergestellter Draht besitzt eine elektrishe Leitfähigkeit (nach Matthiesens Standard) von 41% für geglühten und von 40% für hartgezogenen Draht; die Spannungsfestigkeit beträgt für 0,203 cm dicken Draht 3023,2 kg bzw. 6524,5 kg für 1 qcm; die Verlängerung 34 bzw. 1%, die Reduktion der Oberfläche 85 bzw. 68%. — Verf. hat den neuerdings auf den Markt gebrachten „phono-elektrischen" Draht analysiert, er enthält 96,65% Kupfer, 1,35% Zinn und kein Silicium und stellt also einen Siliciumbronzedraht dar. Siliciumbronzedraht wird in letzter Zeit viel für elektrische Leitungen an den Kurven von Straßenbahnen verwendet. Die Fabrikation dieses Drahtes ist nicht patentiert. *D.*

E. S. Shepherd und **G. B. Upton. Die Zugfestigkeit von Kupferzinnlegierungen.** (Journal of Physical Chemistry **9**, 441—476. Juni. 1905. Cornell University Januar 1905.)

Verf. haben unter Leitung von Prof. W. D. Bancroft die Kupferzinnlegierungen untersucht und fassen die Ergebnisse ihrer ausführlichen Arbeit folgendermaßen zusammen. 1. Die Untersuchung hat sich mit der Wirkung der Wärmebehandlung auf die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit von gegossenen Kupferzinnlegierungen von mehr als 10% Kupfergehalt beschäftigt. 2. Die Zugfestigkeit von Bronzen, welche aus reinen α-Kristallen bestehen, wird durch die Wärmebehandlung nur wenig affiziert. 3. Bronzen von 74—87% Kupfergehalt sind bedeutend stärker, wenn sie oberhalb der Umwandlungstemperatur (510°), als unterhalb derselben, getempert werden. 4. Verlängertes Tempern zielt darauf hin, die kristallinische Struktur gröber zu machen, die Zugfestigkeit zu vermindern und die Dehnbarkeit zu erhöhen. 5. Die zinnreichen α-Kristalle sind stärker als die zinnarmen. 6. Die stärksten Bronzen enthalten 78—81% Kupfer und bestehen in Mischungen von α- und β-Kristallen. 7. Die stärksten der unterhalb 510° getemperten Bronzen bestehen in Mischungen von α- und δ-Kristallen. 8. Bronzen, welche keine α-Kristalle enthalten, haben sehr geringe Zugfestigkeiten. 9. Werden Bronzen so wie gegossen untersucht, so nimmt ihre Dehnbarkeit mit abnehmendem Kupfergehalt ab. 10. Die Dehnbarkeit gegossener Bronzen läßt sich um ungefähr 5% vergrößern, indem man sie auf Rotglut erhitzt und darauf in Wasser bringt. Die Festigkeit von Bronzen, welche weniger als 88% Kupfer enthalten, wird durch diese Behandlungeweise erheblich vergrößert. 11. Tempern bei 540° während 1 Woche verursacht eine enorme Zunahme der Dehnbarkeit, namentlich bei Bronzen, welche 88—90% Kupfer enthalten. 12. Tempern bei 400° der 85—90%igen Kupferbronzen während 1 Woche hat auf ihre Dehnbarkeit einen ähnlichen, jedoch geringeren Einfluß als gleich langes Tempern bei 540°. 13. Es ist möglich, eine gegossene Bronze, von einer Maximalzugfestigkeit von über 4218,42 kg 1 qcm und einer Maximaldehnbarkeit von ungefähr 1,5 % herzustellen, wie eine Bronze von einer Maximalzugfestigkeit von 3163,815 kg 1 qcm. und einer Maximaldehnbarkeit von 39%. 14. Durch geeignete Wärmebehandlung kann man die Maximaldehnbarkeit einer Bronze von 90% Kupfergehalt von 10% auf 37% steigern, ohne ihre Zugfestigkeit wesentlich zu affizieren. 15. Die Bronzen haben keine „maximum load" (maximale Tragfähigkeit) in dem Sinne, wie Eisen und Stahl. *D.*

Charles S. Smith. Die Trübung von Messinggüssen infolge der Zusammensetzung des Formkernes. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 64. Febr. 1905.)

Um die bläuliche Färbung von Messinggüssen, Dampfventilen usw. zu vermeiden, hat Verf. es zweckmäßig gefunden, die Formkerne aus Mehl herzustellen. *D.*

Frank Noir. Ein verbessertes heißes schwarzes Messingbad. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 119—121. April 1905.)

Zum Schwärzen von gelben Messingartikeln empfiehlt Verf. folgende Lösung: Wasser 11,356 kg, 907,186 g Grünspan (verdigris), 907,186 g Natriumcarbonat und 907,186 g Ammoniumcarbonat. *D.*

A. M. Hill. Ein gutes Flußmittel zum Schmelzen von Messingabfällen. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 66. Febr. 1905.)

Als billiges Flußmittel wird eine Mischung von 3 T. ungelöschtem Kalk und 1 T. Flußpat empfohlen. Sie wird zweckmäßig in der Weise hergestellt, daß eine abgewogene Menge Kalk gelöscht und in teigigem Zustand mit der entsprechenden Menge Flußspat gehörig durchgemischt wird. Nach dem Trocknen lassen sich die Klumpen bequem verwenden. Falls größere oder geringere Flüssigkeit der Schlacke gewünscht wird, braucht man nur den Gehalt an Flußspat zu vergrößern oder zu verringern. *D.*

Erwin S. Sperry. Feuerrisse, ihre Ursache und Verhütung. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 3—9. Jan. 1905.)

Verf. bespricht die Ursachen für das Rissigwerden verschiedener Legierungen (Neusilber, Aluminiumbronze, Messing u. a.). Größtenteils sind sie mechanischer Natur, doch werden sie auch durch gewisse Verunreinigungen verursacht, so insbesondere durch die Anwesenheit von Wismut. Die in der Praxis zur Verhütung von Sprüngen angewendeten „unwissenschaftlichen", aber zweckmäßigen Methoden werden kurz erwähnt. Der Aufsatz ist durch treffliche Photographien illustriert. *D.*

Emmanuel Blassett jr. Schwarznickelplattierung und ihre Herstellung. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 11—14. Jan. 1905.)

Das Verfahren ist dasselbe, wie bei der Weißnickelplattierung, nur das Bad ist verschieden = 34,02 g

Digitized by Google

Doppelnickel und Ammoniumsulfat werden in 3,78543 kg Wasser aufgelöst, worauf 85,05 g Kaliumsulfocyanid und weiter 56,7 g Kupfercarbonat zugesetzt werden. Das Bad wird vervollständigt durch Zugabe von 56,7 g weißem Arsenik, der zuvor, zweckmäßig in Ammoniumcarbinat, aufgelöst werden muß. Schwarznickel wird jetzt in großer Menge zwecks Erzeugung des französisch-grauen Überzuges verwendet. Die Schwärze der Absetzung wird durch den in der Lösung befindlichen Arsenik bestimmt. *D.*

Erwin S. Sperry. Ein neues rotes Bad zum Färben von Silber. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 162—163. Mai. 1905.)

Zur Herstellung des Bades dienen 2 Lösungen von A. 0,97185 g Uraniumnitrat in 113,4 g Wasser und B. 0,97185 g rotes Blutlaugensalz in 113,4 g Wasser. Beide Lösungen werden gesondert aufbewahrt (die Blutlaugensalzlösung im Dunkeln) und halten sich lange Zeit. Das Bad wird aus je 113,3984 g beider Lösungen, 28,3496 g starker Essigsäure und 226,7968 g Wasser aufgemacht und erwärmt, jedoch nicht bis zum Siedepunkt. Zuerst zeigt sich eine schwache bräunliche Färbung, die allmählich in Dunkelrot übergeht. Wie Verf. selbst bemerkt, steht diesem Bade die Kostspieligkeit des Uraniumnitrats im Wege. *D.*

Charles H. Poland. Ein neuer schiefergrüner Überzug für Metalle aller Art und Herstellungsmethode dafür. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 39—41. Febr. 1905.)

Die Erzielung der schiefergrünen Färbung beruht auf der Bildung von Silberjodid auf metallischem Silber. Die zu behandelnden Artikel müssen daher zunächst eine Silberplattierung erhalten, die nicht zu dünn sein darf. Das Bad wird in der Weise hergestellt, daß zunächst 35,437 g Jod und 35,437 g Jodkalium in ungefähr $^1/_2$ kg Wasser aufgelöst und die Lösung mit ungefähr 3,2 kg Wasser verdünnt wird. Filtrieren ist nicht notwendig. Um eine möglichst schnelle Wirkung des Jods zu erzielen, ist das Bad möglichst nahe dem Siedepunkt zu halten. Die Färbung ist zuerst grau, wird darauf dunkler und innerhalb 1—2 Minuten gleichförmig grün. Unter der Einwirkung des Tageslichts verwandelt sie sich in Schiefergrün. *D.*

Tosio Watanabe. Versuche zur Nutzbarmachung von Metallabfällen. (Metallurgie **2**, 145—147. 22./3. 1905.)

Beim Ausdrehen von Armaturen und Lagerteilen, welche aus einem Bronzekörper und einer Auskleidung von Weißmetall bestehen, erhält man Drehspäne, welche beide Metallegierungen in einer Mischung enthalten. Nachdem elektromagnetische Versuche wegen der gegenseitigen Verfilzung der Drehspäne untereinander keine befriedigenden Ergebnisse geliefert hatten, stellte Verf. auf Veranlassung von Borchers Scheidungsversuche auf chemisch-metallurgischem Wege an. Das Gemisch der Späne wurde geschmolzen; die Schmelze enthielt neben Eisen und Zink 56,10% Cu, 33,94% Sn, 3,36% Sb, 3,23% Pb. Versuche durch Verbleiung und oxydierendes Schmelzen eine Scheidung des Kupfers von den übrigen Bestandteilen zu erzielen, waren wenig befriedigend, da erst bei einem Verhältnis von Blei zur Legierung = 4 : 1 einigermaßen flüssige Schlacken erhalten wurden, und die Kupferausbeute nur 36—37% des Kupfergehaltes betrug. Auch die versuchte Scheidung des Zinns auf elektrolytischem Wege nach dem Verfahren von Borchers und Peetz führte zu keinem Resultate. Bessere Aussicht auf Verwendbarkeit bietet nach den Ergebnissen weiterer Versuche das sulfierende Schmelzen mit anschließender Laugerei. Als Sulfierungsmittel wurde Bleiglanz gewählt; durch gleichzeitige Erzeugung von Na_2S wurde angestrebt, in Wasser lösliche Sulfosalze zu erhalten, um hiermit eine Trennung der Sulfide zu ermöglichen. Aus den Versuchsresultaten ließ sich folgendes ersehen: 1. Von den Bestandteilen des Kupfers geht zwar das Kupfer am schnellsten und vollständigsten in Sulfid über, gleichzeitig aber erhebliche Mengen Zinn, schon lange ehe die Hauptmenge Kupfer sulfiert ist. 2. Mit steigendem Natriumsulfidgehalt der Schmelze vergrößert sich die Lösungsgeschwindigkeit des Zinns in geschmolzenen Sulfiden. 3. Die Lösungsgeschwindigkeit von Antimon in Blei ist größer als in geschmolzenen Sulfiden. Aus dem erhaltenen Stein ließen sich 93% des darin übergegangenen Zinns durch verd. Natriumsulfidlösungen lösen. Gegenüber den bekannten Saigerungsprozessen bietet dieser Weg keine besonderen Vorteile. *Ditz.*

Albert T. Salt. Das Gießen von Gold, Silber und anderen Metallen in plaster of Paris-Formen. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 111 bis 117. April. 1905.)

Um ein Springen der Formen beim Giessen von Gold, Silber, Bronze oder anderen Metallen, welche eine hohe Hitze zum Schmelzen erfordern, zu vermeiden, wird das plaster of Paris gewöhnlich mit Asbest gemischt. Für Gold, Silber, Bronze und Messing empfiehlt Verf. eine Mischung beider Stoffe in gleichen Mengen, für Neusilber oder andere Nickellegierungen eine Mischung von 1 T. plaster zu 2 T. Asbest. Auch gemahlene Schamottesteine und selbst pulverisierte Holzkohle werden für denselben Zweck, in gleichen Verhältnissen wie Asbest, verwendet. Der weitere Inhalt des Aufsatzes betrifft die Herstellung von Formen für verschiedene Zwecke. *D.*

Verfahren zum Brikettieren mulmiger Eisenerze durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung und nachträgliches Härten. (Nr. 163465. Kl. 18a. Vom 11./11. 1903 ab. Thomas Rouse in London.)

Patentanspruch. Verfahren zum Brikettieren mulmiger Eisenerze durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung und nachträgliches Härten, dadurch gekennzeichnet, daß die Erze mit einer heißen 2%igen Wasserglaslösung gemischt und nach der Formgebung in einer offenen Kammer der Einwirkung eines Gemisches von heißer Luft und Dampf unter Vermeidung der Kondensation des Dampfes unterworfen werden. —

Die Anwendung eines Gemisches von heißer Luft und Dampf derart, daß sich die Luft nicht völlig mit Feuchtigkeit sättigen kann, bewirkt, daß die Briketts aus Erzklein und Wasserglaslösung in einer Zeit von 1—10 Stunden erhärten, je nach Temperatur, Form und Größe. Die Temperatur kann bis auf 550° gesteigert werden. In diesem Falle ist wenig

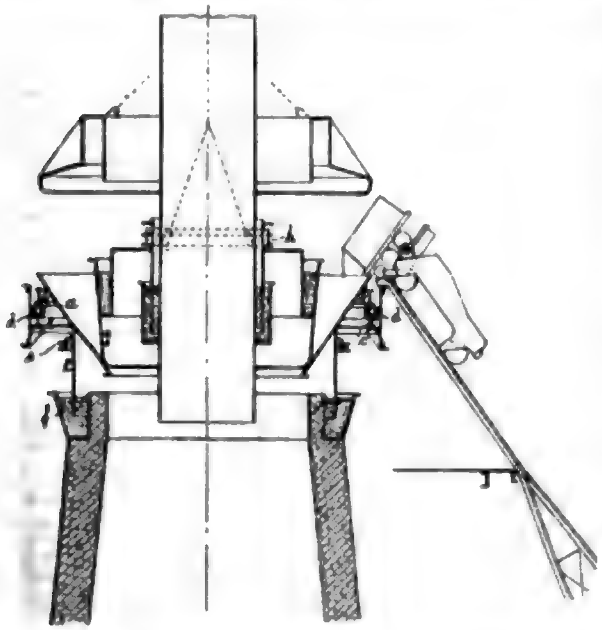
Digitized by Google

oder gar kein Dampf außer in dem der Atmosphäre vorhanden nötig. *Wiegand.*

Doppelter Gichtverschluß mit zentralem Gasabzugsrohr für Hochöfen mit selbsttätiger Gichtgutförderung. (Nr. 163 803. Kl. 18*a*. Vom 30./8. 1904 ab. Georg Tümmler in Schwientochlowitz, O.-Schl.)

Patentanspruch: Doppelter Gichtverschluß mit zentralem Gasabzugsrohr für Hochöfen mit selbsttätiger Gichtförderung, dadurch gekennzeichnet, daß der Schüttrichter (a) mit der Unterglocke (g) auf der Gicht drehbar gelagert ist, zu dem Zwecke, eine selbsttätige, gleichmäßige Beschickung des Schüttrichters unmittelbar durch die Födereinrichtung, z. B. einen Schrägaufzug zu ermöglichen. —

Der den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Gichtverschluß hat den Zweck, bei einseitiger Zuführung der Beschickung ein gleichmäßiges Anfüllen des Schachttrichters selbsttätig zu bewirken. Insbesondere soll hierbei auch die zentrale Anordnung des Gasabzugrohrs beibehalten werden.



Der Gichtverschluß kann in ebenso einfacher Weise für senkrechte Aufzüge, auch wenn sie in beträchtlicher Entfernung vom Ofen stehen, sowie für Schwebebahnen angewendet werden. *Wiegand.*

Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke nach Patent 162 614. (Nr. 164 395. Kl. 80*a*. Vom 4./5. 1902 ab. Wilhelm Lessing in Geseke i. W. Zusatz zum Patente 162 614 vom 4./4 1902; s. diese Z. **19**, 111 [1906].).

Patentansprüche: Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke nach Patent 162 614, dadurch gekennzeichnet, daß als Schleudertrommel ein Flügelrad zur Anwendung kommt, dessen Flügel die auf dieselben auftreffende flüssige Schlacke sowie die übrigen Zementrohstoffe zerstäuben und dabei die zwischen die Flügel von den Seiten her eintretende Luft wie ein Ventilator forttreiben, so daß sie von einem ständigen Luftstrom umspült und dadurch kühl gehalten werden. —

Hauptsächlicher Zweck der Erfindung ist, eine Schleudervorrichtung zu schaffen, welche sich selbsttätig kühlt, um dadurch einem teilweisen Durchbrennen der einzelnen Metallteile und einem Ausfüllen der Trommelverteilungen durch erstarrte Schlacke vorzubeugen. *Wiegand.*

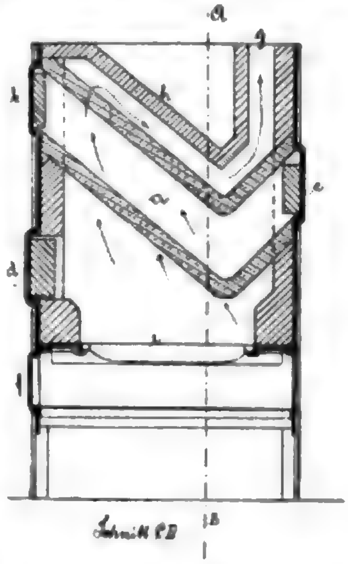
Modellpulver. (Nr. 163 832. Kl. 31*c*. Vom 27./3. 1904 ab. Firma W. Eitner in Berlin. Zusatz zum Patente 163 269 vom 28./8. 1903; siehe diese Z. **19**, 111 [1906].)

Patentanspruch: Modellpulver nach Patent 163 269, dadurch gekennzeichnet, daß statt des Kohlenstaubes Kieselgur oder ein anderer stark poröser Körper verwendet wird, dessen Poren mit Harz oder dgl. ausgefüllt werden. —

Bedingung für die Verwendbarkeit der porösen Körper ist, daß sie entweder ohne Rückstand verbrennen oder einen Rückstand hinterlassen, der die Gußform nicht verunreinigt, wie dies bei der Kieselgur der Fall ist, die aus Kieselsäure besteht, die in der Form selbst stark vertreten ist. *Karsten.*

Ununterbrochen arbeitender Glühofen. (Nr. 164 431. Kl. 18*c*. Vom 28./1. 1904 ab. Otto Goldschmidt in Düren, Rheinl.)

Patentanspruch: Glühofen, gekennzeichnet durch eine sattel- oder henkelförmige Muffel (a), in welcher die Arbeitsstücke, die beliebige Gestalt besitzen können, in die hochliegende Einsatzöffnung (b) eingeführt werden und selbsttätig, entsprechend der Entfernung aus der Ziehöffnung (c), niedersinken. —



Zweck vorliegender Erfindung ist, Werkstücke irgend welcher Gestalt in Muffeln so zu glühen, daß sie vom Eingang selbsttätig durch ihr Eigengewicht entsprechend der Wegnahme gewisser Mengen nach unten an die heisseste Stelle rutschen, und zwar auch dann noch, wenn sie die Muffeln, wie beabsichtigt, ganz ausfüllen. Hierdurch wird einmal kontinuierliches Arbeiten erreicht und dann Zunderfreiheit, weil die vollgefüllten Muffeln keine Luft an die Werkstücke gelangen lassen. Damit wird der Ofen auch brauchbar für hellrot bis weiß zu glühende Stücke, wie sie für Schmiedezwecke verlangt werden. *Wiegand.*

Verfahren zur Schonung der Innenwandungen von Schachtöfen für Reduktions-, Schmelz-, Sinterungs- u. dgl. Vorgänge, insbesondere bei Anwendung von mit Sauerstoff angereicherter Gebläseluft. (Nr. 164 151. Kl. 18*a*. Vom 3./5. 1904 ab. Friedrich C. W. Timm in Hamburg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Schonung der Innenwandungen von Schachtöfen für Reduktions-, Schmelz-, Sinterungs- und dergl. Vorgänge, insbesondere bei Anwendung von mit Sauerstoff angereicherter Gebläseluft, dadurch gekennzeichnet, daß beim Beschicken des Ofens ein an die Innenwand desselben sich anlehnender Mantel aus entsprechen-

Digitized by Google

den Formkörpern oder durch Stampfen ständig nach Maßgabe seines Niedergehens mit der Beschikkung aufgeführt und vor den Windzuführungen (Formen) durchstoßen wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel aus gleichen oder ähnlichen Stoffen wie die Beschikkung hergestellt wird und im besonderen diese Stoffe in solchen Verbindungen enthält, welche bei den im normalen Ofenbetrieb auftretenden Hitzegraden eine Veränderung in endothermischem Sinne erfahren. —

Bei der Herstellung z. B. von Siliciumeisen besteht die Beschickung einerseits aus Koksstücken, andererseits aus Briketts, die aus durch CO leicht reduzierbaren Erzen, kieselhaltigen Bestandteilen und fein gemahlenem Koks in einer zur Abscheidung des Siliciums ausreichenden Menge unter Zusatz von Teer oder Pech brikettiert werden. Der Schutzmantel wird aus den Briketts der Beschickung aufgeführt, so daß die flüssige Schlacke gar nicht an die Wandung des Ofens kommt, sondern nur den Schutzmantel auf eine gewisse Stärke angreift. *Wiegand.*

Verfahren zur Erzeugung von Flußeisen und -stahl aus Roheisen im Flammofen unter Anwendung einer an Kalk und Eisenoxyden reichen Schlacke (Nr. 164 152. Kl. 18*b*. Vom 6./5. 1904 ab. Benjamin Talbot in Leeds (Engl.).

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Flußeisen und -stahl aus Roheisen im Flammofen unter Anwendung einer an Kalk und Eisenoxyden reichen Schlacke, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem an sich bekannten zweiherdigen Flammofen ausgeführt wird, zu dem Zwecke, bei abwechselnder Neubeschickung der beiden Herde die Schlacke des jeweils fertiggestellten Metallbades ohne Wärmeverlust in den zweiten Herd überführen und dort zum Vorfrischen des neuen Einsatzes ausnutzen zu können. —

Bei der Verarbeitung von phosphorarmem Roheisen kann man, sofern beide Herde zum Fertigstellen des Metallbades dienen, die Schlacke von dem einen Herd auf den anderen ziehen. Wenn aber das vorzufrischende Roheisen reich an Phosphor ist, und der eine Herd nur als Vorfrischherd dient, so wird die dort gebildete phosphorreiche Schlacke in dem Garherd nicht benutzt, sondern abgezogen, während die stark basische und phosphorarme Schlacke aus dem Garherd für die Verwendung in dem Vorfrischherd geeignet ist und deshalb in diesen Herd gebracht wird. Die große in der Schlacke aufgespeicherte Wärmemenge und ihre basischen Eigneschaften werden so voll ausgenutzt. *Wiegand.*

Verfahren der Erzielung an Metalloxyden armer Schlacken bei der Flußeisenerzeugung im Herdofen. (Nr. 163 519. Kl. 18*b*. Vom 23./7. 1904 ab. Elektrostahl, G. m. b. H. in Remscheid-Hasten.)

Patentanspruch: Verfahren der Erzielung an Metalloxyden armer Schlacken bei der Flußeisenerzeugung im Herdofen, dadurch gekennzeichnet, daß den sich bildenden Schlacken Calciumcarbid oder Siliciumcarbid oder eine Mischung beider Stoffe in einem sich nach dem Gehalt der Schlacken an Kalk oder Kieselsäure richtenden Verhältnis zugesetzt wird. —

Es lösen sich das freiwerdende Calciumoxyd und die freiwerdende Kieselsäure gegenseitig und bilden eine Schlacke, welche das Ofenfutter verhältnismäßig sehr wenig angreift. Es wird durch das Verfahren infolge der Reduktion der in den Flußeisenschlacken enthaltenen Metalloxyde eine große Ersparnis erzielt, da diese Schlacken oft bis zu 20% Eisen usw. enthalten, welche verloren gehen oder erst durch den Hochofenprozeß wieder gewonnen werden können. Ferner brauchen dem Flußeisen nicht wie sonst größere Mengen Eisenmangan zugesetzt werden, und schließlich findet eine Ersparnis von Chrom, Molybdän, Wolfram usw. bei Herstellung der entsprechenden Spezialstahlsorten statt, da bei der Verwendung der Carbide ev. oxydierte Teile wieder zu Metall reduziert werden. *Wiegand.*

Vorrichtung für Wärmöfen zum Einsetzen und Entnehmen von Blöcken mittels eines in der Richtung der Längsachse des Ofens hin und her bewegten Stößels. (Nr. 163 375. Kl. 18*b*. Vom 2./11. 1904 ab. Wilhelm Wuppermann in Schlebusch b. Köln a. Rh.)

Die Einsatz- bzw. Entnahmevorrichtung soll ermöglichen, den Stößel bei vorhandenen Wärmöfen vor der Einsatzöffnung so anordnen zu können, daß er sich über dem Vorderwagen auf dessen ganzer Breitseite hin und her bewegen läßt, um eine größere Anzahl von Barren gleichzeitig in den Ofen hineinschieben zu können. *Wiegand.*

Blockeinspannvorrichtung für Einsetzmaschinen. (Nr. 164 430. Kl. 18*b*. Vom 26./3. 1903 ab. Firma Ludwig Stuckenholz in Wetter a. d. Ruhr.)

Patentanspruch: Blockeinspannvorrichtung für Einsetzmaschinen, deren Schließbewegung durch Zusammenwirken einer drehbaren Mutter und einer geradlinig geführten Spindel erzielt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutter federnd gelagert ist, so daß einerseits der Reaktionsdruck der Einspannspindel aufgefangen und somit Stöße beim plötzlichen Schließen der Einspannvorrichtung vom Getriebe ferngehalten werden, und andererseits die durch das Zusammenpressen der Federn beim Einspannen des Blockes aufgespeicherte Kraft ein Lösen der Einspannvorrichtung beim Drehen des Blockes in beliebigem Drehungssinne ausschließt.

Die vorliegende Vorrichtung soll bei solchen Einsatzmaschinen verwendet werden, die zum Einsetzen der Blöcke in die Wärmeöfen und zum Herausnehmen und Übergeben der erhitzten Blöcke auf den Rollgang der Walzenstraße angewendet werden und dabei krahnartig ausgebildet und mit einem horizontalen Ausleger versehen sind. *Wiegand.*

Wagerechte Blockzange für Einsetzmaschinen. (Nr. 165 230. Kl. 18*b*. Vom 24./12. 1904 ab. Duisburger Maschinenbau-A.-G. vorm. Bechem & Keetman in Duisburg.)

Patentanspruch: Wagerechte Blockzange für Einsetzmaschinen, bei welcher die Schließkraft lediglich durch das Eigengewicht des in einer Parallelogrammführung gelagerten Zangenarmes zur Wirkung kommt, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der Zangenbügel als auch der in dem Zangenschaft geführte Druckstempel von je einem Gelenkschienenpaar so gesteuert wird, daß sie beim Schließen

Digitized by Google

und Öffnen der Zange gleichzeitig sich auf den Block zu und von demselben weg bewegen. —

Bei den bisher bekannten Einsetzungen mit einseitiger Verschiebung des Stempels wird der Block im Ofen beim Erfassen verschoben, worunter die Herdsohle leidet. Durch vorliegende Erfindung wird diesem Übelstande in der Weise begegnet, daß sowohl der Zangenbügel, wie auch der Druckstempel beim Erfassen des Blockes eine auf die Stirnflächen des Blockes zugerichtete Bewegung erhalten, und zwar erfolgt hierbei der Klemmschluß der Zange in bekannter Weise ohne motorische Kräfte nur unter der Einwirkung des Eigengewichts der Zange und des Blockes. *Wiegand.*

Verfahren zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl. (Nr. 163 376. Kl. 18c. Vom 10./4. 1904 ab. Cyanid-Gesellschaft m. b. H. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß technisches Calciumcyanamid ($CaCN_2 + C$) — gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisalzes — als Packmasse für die zu zementierenden Gegenstände benutzt wird. —

Bei der Verwendung von Carbiden als Zementierungsmittel sollen beim Ablöschen der eben aus den Zementierkasten herausgenommenen Gegenstände in Wasser leicht Explosionen auftreten, wenn das anhaftende, noch nicht vollständig zersetzte Carbid nicht sorgfältigst entfernt wird. Der Übelstand fällt weg bei der Verwendung von technischem Calciumcyanamid, welches neuerdings im Großen wirtschaftlich darstellbar ist. *Wiegand.*

Verfahren zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl. (Nr. 163 377. Kl. 18c. Vom 24./7. 1904 ab. Cyanid-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Zusatz zum Patente 163 376 vom 10./4. 1904 ab, s. vorst. Ref.)

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens zum Zementieren von Eisen und weichem Stahl nach Patent 163 376, dadurch gekennzeichnet, daß das technische Calciumcyanamid durch reines Calciumcyanamid ($CaCN_2$), die Cyanamide der Alkalien und alkalischen Erden, Cyanamid, Dicyandiamid, Tricyantriamid (Melamin) ersetzt wird. *Wiegand.*

Verfahren und Vorrichtung zum Härten von Kratzenzähnen auf elektrischem Wege und unter Benutzung eines Luftstromes als Ablöschmittel. (Nr. 164 153. Kl. 18c. Vom 28./6. 1904 ab. Georg Kellner in Aachen und Heinrich Stegmann in Nürnberg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Härten von Kratzenzähnen auf elektrischem Wege und unter Benutzung eines Luft- oder Gasstromes als Ablöschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Spitzen der Kratzenzähne unter gleichzeitiger Einwirkung eines kalten Luft- oder Gasstromes zum Erglühen gebracht werden.

2. Vorrichtung zur Ausführung der Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem der Stärke des Kratzenbandes entsprechenden Abstand eine metallische Schleifbürste und ein Schleifstück aus Kohle gegenüber angeordnet sind, wobei neben dem mit den Zahnspitzen in Berührung kommenden Kohlenstück die Düse zur Zuführung des Luft- oder Gasstromes gelagert ist. —

Die nicht zu härtenden Kratzenteile werden durch einen kalten Luft- oder Gasstrom kühl gehalten. Dieser kann wohl den stromleitenden Kratzenzahn mit Ausnahme der Spitze kühlen, letztere jedoch erst dann, wenn sie das Polstück verlassen hat, wobei das eigentliche Härten erfolgt. Die Spitze wird auf Hellrotglut gebracht, welche allmählich in den kalten Zustand des Kratzenzahnes verläuft, wodurch auch der Verlauf der Härte ein allmählicher wird. *Wiegand.*

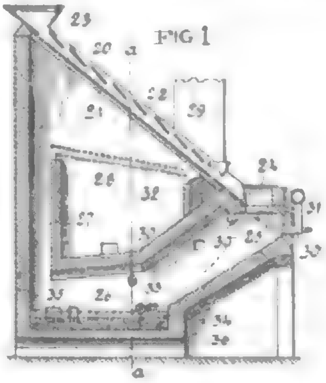
Verfahren zum Vorwärmen der Beschickung eines mit abwärts gerichtetem Zuge arbeitenden Schachtofens unter Ausnutzung der Abhitze eines an den Schachtofen angeschlossenen Schmelzofens. (Nr. 164 330. Kl. 40a. Vom 12./1. 1904 ab. Le Roy Wright Stevens und Bernhard Timmermann in Chicago.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Vorwärmen der Beschickung eines mit abwärts gerichtetem Zuge arbeitenden Schachtofens unter Ausnutzung der Abhitze eines an den Schachtofen angeschlossenen Schmelzofens, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Schachtofen unterhalb der Gicht zugeführten Gase mit den im Ofen sich bildenden Gasen am unteren Schachtende wieder abgeführt werden, zu dem Zwecke, den Übergang dieser Gase nach dem Schmelzofen zu verhüten.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Steigerung der Vorerwärmung dem Schachtofen mit den Abgasen frische Heizgase zugeführt werden. *Wiegand.*

Metallurgischer Ofen mit geneigtem Röst- und Reduktionsherd. (Nr. 163 913. Kl. 40a. Vom 1./7. 1903 ab. Martin Prior Boss in San-Francisco [V. St. A.].)

Patentanspruch: Metallurgischer Ofen mit geneigtem Röst- und Reduktionsherd, dadurch gekennzeichnet, daß der Röstherd so über oder am Schmelzraum endigt und der letztere am Treffpunkt mit dem Röstherde so verbreitert oder domartig ausgebildet ist, daß das zugeführte Erz in einer bergartigen Anhäufung auf dem Reduktionsherd zu liegen kommt, zum Zweck, neben der auf dem geneigten Herde erfolgenden selbsttätigen Bewegung des Erzes eine sorgfältige Vorbereitung des Erzes dadurch zu erzielen, daß die aus dem Schmelzraum entweichende Abhitze unmittelbar gegen die Erzanhäufung prallt. —



Die Röstkammer 20 besitzt einen Metallboden 21 und eine ventilierte Decke 22. Das Erz wird dieser Kammer durch einen Trichter 23 zugeführt und fällt durch eine Öffnung 24 auf den geneigten Herd der Reduktionskammer 25. Diese ist an ihrem unteren Ende mit dem wagerechten Arbeits-

d by Google

oder Schmelzraum 26 verbunden, von dem ein Kanal 27 nach einem Raum 28 unterhalb des Metallbodens 21 der Röstkammer 20 führt. 29 ist ein Schornstein. In dem vorderen und oberen Teil der Reduktionskammer 25 ist eine Reihe von Brennern 30 angeordnet. Das Erz lagert sich in Form einer bergartigen Anhäufung auf dem Reduktionsherde an, wie in der Zeichnung punktiert angegeben ist, so daß der aus dem Schmelzraum kommende Wärmestrom Gelegenheit hat, unmittelbar auf die Erzanhäufung aufzuprallen. Die Wirkung wird dadurch noch erhöht, daß die Brenner 30 unmittelbar auf die Erzanhäufung einwirken können. *Wiegand.*

Doppelwandige Gewölbeanordnung für metallurgische Öfen. (Nr. 163 670. Kl. 40*a*. Vom 9./2. 1904 ab. Société Anonyme de Métallurgie Electro-Thermique in Paris.)

Patentanspruch: Doppelwandige Gewölbeanordnung für metallurgische Öfen, dadurch gekennzeichnet, daß der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden des Gewölbes durch ein inertes und gegenüber weißglühendem Graphit indifferentes Gas ausgefüllt ist, welches einesteils ein Verbrennen des die Innenwand bildenden Graphits selbst bei außerordentlich hohen Temperaturen verhindert und andererseits den Wärmedurchgang zu der aus gewöhnlichem feuerfesten Material bestehenden Außenwand erheblich schwächt. —

Den hohen Temperaturen, die bei Verwendung elektrischer Lichtbogen auftreten, widersteht vorzüglich Graphit. Da dieser aber die Wärme fast so gut wie Metall leitet, ist es notwendig, eine Wärmeisolierschicht einzuführen, welche zweckmäßig durch ein inertes Gas, etwa einem Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure, in einer besonderen Kammer gebildet wird. Die Einführung des Gemisches geschieht zweckmäßig dadurch, daß beim Anheizen des Ofens die Kammer mit Luft gefüllt und verschlossen wird; durch die Einwirkung der Luft auf den glühenden Graphit wird sämtlicher Sauerstoff der Luft in Kohlensäure umgewandelt, so daß danach eine weitere Einwirkung des Gases auf die glühende Graphitwandung nicht mehr stattfinden kann. *Wiegand.*

Kühlrohr für das Mauerwerk metallurgischer Öfen. (Nr. 163 669. Kl. 40*a*. Vom 9./3. 1904 ab. Société Anonyme de Métallurgie Electro-Thermique in Paris.)

Patentanspruch: Kühlrohr für das Mauerwerk metallurgischer Öfen, dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise von Kühlwasser durchflossene Metallrohr mit einem Mantel aus Graphit versehen ist. —

Um besonders gefährdete Stellen des Mauerwerks, also Innenkanten und Eckverbindungen, in hinlänglicher Weise zu schützen, werden die das Kühlwasser enthaltenden Metallrohre mit einer Graphitröhre umgeben und können nun, da sie hierdurch eine vollständige Widerstandsfähigkeit gegen die höchsten Temperaturen bei bester Wärmeleitung erhalten, direkt an die gefährdeten Stellen des Mauerwerks gelegt werden, so daß zwischen der Flamme und dem Mauerwerk die Kühlvorrichtung eingeschaltet ist. *Wiegand.*

Verfahren der Sulfatisierung von Erzen und Hüttenerzeugnissen aller Art durch Verschmelzen mit Sulfaten. (Nr. 163 410. Kl. 40*a*. Vom 18./11. 1904 ab. Dr. Ernst Enke in Kattowitz, O.-S.)

Patentanspruch: Verfahren der Sulfatisierung von Erzen und Hüttenerzeugnissen aller Art durch Verschmelzen mit sauren Alkalisulfaten, insbesondere Natriumbisulfat, oder mit Eisensulfat oder Gemischen der genannten Stoffe und durch Einhalten einer Temperatur, bei welcher nur die anfänglich zugesetzten oder nachträglich gebildeten Eisensulfate zersetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzung bei Luftabschluß vorgenommen wird. —

Die Erze, Aufbereitungsprodukte usw. werden mit solchen Mengen von sauren Alkalisulfaten, besonders Natriumbisulfat oder Eisensulfat oder Gemischen davon gemischt, daß die bei der Schmelzung Sulfate bildenden Basen die erforderliche Menge Schwefelsäure durch die zugefügten Schwefelsäureverbindungen erhalten. Der Schmelzungsprozeß muß unter Luftabschluß stattfinden und die Temperatur so hoch getrieben werden, daß die anfänglich gebildeten Eisensulfate sich dabei in Eisenoxyde und Schwefelsäure spalten, so daß die letztere mit einer in der Schmelze vorhandenen, sulfatbildenden Base in Verbindung tritt. Die Verwendung von Eisensulfat hat besonders den Zweck, daß die auszulaugenden Schmelzen so mit Eisen angereichert werden, daß der Rückstand ein verkaufsfähiges Eisenrot gibt. *Wiegand.*

Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen. (Nr. 163 448. Kl. 40*c*. Vom 27./8. 1904 ab. Ganz & Comp., Eisengießerei und Maschinen-Fabriks-Akt.-Ges. in Ratibor.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen mittels einer strömenden, bei der Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung eines Diaphragmas an der Anode erhaltenen Salzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Wanne durch einen durchlässigen falschen Boden in einen zur Aufnahme des auszulaugenden Gutes dienenden oberen und einen zur Elektrolyse dienenden unteren Raum getrennt ist, in dem die durch ein Diaphragma getrennten Elektroden gleichmäßig verteilt und möglichst nahe beieinander angeordnet sind, zu dem Zwecke, eine tunlichst vollkommene Ausnutzung der erzeugten Anionen bei möglichster Verringerung des Zellenwiderstandes zu erzielen.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß rohrförmige Diaphragmen, welche die einzelnen Kathoden umschließen, in der Gestalt eines die ganze Bodenfläche der Wanne bedeckenden Rostes über den Anodenplatten angeordnet sind, so daß der aufwärts strömende Elektrolyt zuerst die Anoden und dann die die Kathoden enthaltenden Diaphragmen umspült, zu dem Zwecke, der Bildung von basischen Niederschlägen an den Diaphragmen vorzubeugen. —

Die Vorrichtung unterscheidet sich von den bekannten dadurch, daß die Elektrolyse und die Auslaugung des Erzes im wesentlichen in demselben Gefäße und doch voneinander getrennt ausgeführt

Digitized by Google

werden, so daß einerseits die Anlagekosten vermindert, die Arbeit erleichtert und Verluste an lösenden Gasen (Chlor) vermieden werden, und andererseits ein geringer Zellenwiderstand und eine unbegrenzte Stärke der zu bearbeitenden Erzschicht erreicht wird, ohne daß die elektrische Leitungsfähigkeit der Erzschicht in Betracht käme. Ferner kommt es darauf an, daß der Elektrolyt vorerst an den Anoden und erst nachher an den die Kathoden enthaltenden Diaphragmen vorbeiströmt, so daß die Elektrolytflüssigkeit, bevor sie die Diaphragmen erreicht, mit den Säureanionen bereits so weit gesättigt ist, daß die durch die Diaphragmen diffundierende Lauge aus dem Elektrolyt die Metalle nicht als Hydrate oder Oxychloride fällen kann. *Wiegand.*

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metallen oder Metallegierungen aus ihren Oxyden, Carbonaten, Aluminaten u. dgl. unter Beimischung von Kohle und einem geeigneten Flußmittel aus Halogenverbindungen. (Nr. 163 412. Kl. 40*c*. Vom 14./8. 1903 ab. Rudolf Mewes in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metallen oder Metallegierungen aus ihren Oxyden, Carbonaten, Aluminaten u. dgl. unter Beimischung von Kohle und einem geeigneten Flußmittel aus Halogenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Elektrolyse einer geeigneten Halogenverbindung frei werdende Halogen in einen mit dem elektrischen Ofen verbundenen Raum und durch das dort befindliche, glühend erhaltene Gemisch aus Oxyden, Carbonaten, Aluminaten u. dgl. Verbindungen von Metallen mit Kohle und Metallhaloiden leitet, so daß das Halogen sich erst in diesem Ofenteil mit dem Metallradikal der benutzten glühenden Sauerstoffverbindung vereinigen, und der frei werdende Sauerstoff mit der beigemengten Kohle ebenfalls erst dort sich verbinden kann. —

Das vorliegende Verfahren bietet den Vorteil, die Metalle, insbesondere Magnesium, Calcium, Aluminium, aus den Rohprodukten, wie Magnesiumcarbonat, Dolomit, Calciumcarbonat, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, unter Benutzung anderer Rohstoffe, wie Magnesiumchlorid, Carnallit, Kryolith usw., unmittelbar in ununterbrochenem Betriebe, und zwar mit Aufwand verhältnismäßig geringer Elektrizitätsmengen herstellen zu können. *Wiegand.*

Verfahren zum Legieren verschieden schwerer Metalle. (Nr. 163 411. Kl. 40b. Vom 22./11. 1904 ab. Dr. Alfons Mahlke in Dresden-Plauen.)

Patentanspruch: Verfahren zum Legieren verschieden schwerer Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß Bruchstücke des leichteren Metalles zunächst auf dem Bogen des Schmelztiegels, ohne daß sie die Wände des Tiegels berühren, aufgeschichtet und dann allseitig mit Bruchstücken des schweren Metalles bedeckt werden, worauf die Zwischenräume zwischen den Bruchstücken durch Übergießen mit einem vorher verflüssigten Teile des schweren Metalles ausgefüllt werden behufs Erzielung eines Abschlusses des leichteren Metalles von der äußeren Luft, worauf nach Hinzufügung des Restes des schweren Metalles die ganze Masse eingeschmolzen wird. —

Durch das vorliegende Verfahren wird der Auftrieb der leichteren Kompenente in dem Metallgemisch unwirksam gemacht, das leichtere Metall kann nicht an die Oberfläche gelangen, sodaß die erheblichen Materialverluste durch Oxydation vermieden werden. Auf die vorliegende Weise ist es möglich, Legierungen mit verhältnismäßig hohem Magnesiumgehalt herzustellen, auch läßt sich in Hartblei ein hoher Gehalt an Antimon erzielen. *Wiegand.*

Einrichtung zum Ausglühen von Drähten aus Tantalmetall oder ähnlichen Metallen im Vakuumraum. (Nr. 163 414. Kl. 48*d*. Vom 29./11. 1903 ab. Siemens & Halske A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Einrichtung zum Ausglühen von Drähten aus Tantalmetall oder ähnlichen Metallen im Vakuumraum dadurch gekennzeichnet, das der Vakuumraum gegen die Außenluft oder gegen ein geringeres Vakuum durch eine Quecksilbersäule abgeschlossen ist, zu dem Zweck, den Draht in stetigem Betriebe durch die Quecksilbersäule in den Vakuumraum einzuführen, in diesem zu erhitzen und durch dieselbe oder eine zweite Quecksilbersäule wieder hinauszuführen. —

Das Ausglühen von Tantaldraht kommt beim Ziehen des Drahtes in Betracht, da der gezogene Draht sehr hart wird, beim weiteren Ziehen großen Arbeitsaufwand erfordert und dabei leicht abreißt; durch Ausglühen werden diese Mängel beseitigt. Beim Ausglühen aber muß eine Oxydation des Drahtes sorgfältigst vermieden werden. Da Tantal, besonders in Gestalt sehr feiner Drähte, bei hoher Temperatur sich äußerst leicht mit anderen Stoffen verbindet, so wird nach vorliegendem Verfahren das Ausglühen in einem Vakuumofen vorgenommen und hierbei ein ununterbrochener Betrieb gewährleistet. Quecksilber bzw. Quecksilberdämpfe haben sich als gänzlich indifferent gegen Tantal erwiesen. *Wiegand.*

Vorrichung zum Entfernen des überflüssigen Zinkes aus Röhren. (Nr. 163 544. Kl. 48*b*. Vom 11./6. 1904 ab. Hugo Krieger in Düsseldorf.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zinkes aus Röhren, dadurch gekennzeichnet, daß die Röhren nach dem Verzinken über mit einer Verdickung aus Asbest versehene Stangen geschoben werden.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Halten der Stangen während des Verzinkens und während des Herausziehens der Röhren aus dem Zinkbade ein feststehender oder auswechselbarer Halter vorgesehen ist. —

Das vorliegende Verfahren soll an Stelle der bisher mit Hilfe eines heißen Luftstromes vorgenommenen Entfernung des überflüssigen Zinks benutzt werden. *Wiegand.*

Verfahren zum Brünieren von Eisen und ähnlichen Metallen unter Erhitzung und Verwendung von Dampf und Kohlenwasserstoffen nach vorheriger Reinigung der zu brünierenden Metalle. (Nr. 164 642. Kl. 48*d*. Vom 14./1. 1905 ab. Schmidt & Wagner Technisches Bureau in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Brünieren von Eisen und verwandten Metallen unter Verwendung von Dampf und Kohlenwasserstoffen nach vorheri-

Digitized by Google

ger Reinigung der zu brünierenden Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß diese Metalle gleichzeitig mechanisch gereinigt und aufgerauht, dann im Glühofen bis zur Rotglut erwärmt, der Einwirkung von Wasserdampf oder anderen Sauerstoff abgebenden Gasen ausgesetzt und schließlich in noch rotwarmem Zustande in ein Bad von flüssigen Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin, gelegt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum gleichzeitigen Reinigen und Aufrauhen ein Sandstrahlgebläse verwendet wird.

Durch das vorliegende Verfahren entsteht ein matter, glanzloser, dunkelschieferartiger Überzug, der die Gegenstände gegen Rost schützt, der wetterbeständig und gegen mechanische Beeinflussung sehr unempfindlich ist. *Wiegand.*

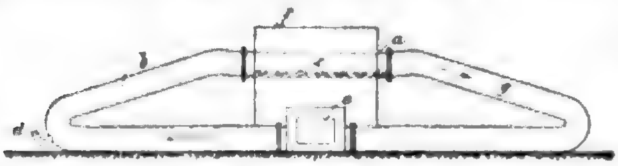
Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen nach Behandlung mit Quecksilberverbindungen. (Nr. 163 545. Kl. 48*d*. Vom 9./8. 1904 ab. Dr. Albert Lang in Karlsruhe i. B.)

Patentanspruch: Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen nach Behandlung mit Quecksilberverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß nach Entfernung der Amalgamschicht die Oberfläche des Aluminiums oxydiert und die entstandene Oxydschicht durch leicht reduzierbare, einen farbigen Niederschlag erzeugende Verbindungen z. B., Chromverbindungen, gefärbt und durch Glühen fixiert oder mit einem Emailüberzug versehen wird.

Der Schmelzpunkt des Aluminiums kann durch das Verfahren auf 720° erhöht werden; es ist dies bei Verwendung des Metalls zu Geschoßhülsen, Kochgeschirren, Draht usw. von großer Bedeutung. *Wiegand.*

Vorrichtung zum Ausglühen von Metallgegenständen in einer Atmosphäre von nicht oxydierenden Gasen. (Nr. 163 415. Kl. 48*d*. Vom 28./5. 1903 ab. Carl Kugel in Werdohl, Westf. Zusatz zum Patente 158 111 vom 1./5. 1903; s. diese Z. **18**, 668. [1905].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Ausglühen von Metallgegenständen in einer Atmosphäre von nicht oxydierenden Gasen nach Patent 158 111, dadurch gekennzeichnet, daß die an jedes Ende der Retorte



angeschlossenen Rohre (b g) sich zweckmäßig zuerst nach oben und dann nach unten zum Aufgabeschacht (e) erstrecken, zu dem Zwecke, spezifisch leichtere Gase als die Luft, hauptsächlich Wasserstoff und Stickstoff zum Abschluß verwenden zu können. —

Gemäß dem Hauptpatent werden die Gegenstände auf einer endlosen Bahn, die aus dem Glühwagen (c) gebildet wird, in das Rohr (b) in der Richtung des Pfeiles eingeführt, in der Retorte (a) erhitzt, sodann weiter geführt in das Rohr (g), in dem die Gegenstände sich wieder abkühlen, so daß sie erkaltet nach dem Raume (e) gelangen, aus dem sie herausgenommen werden. Als leichtes Gas kommen besonders Wasserstoff und Stickstoff in Betracht; ev. können auch Alkoholdämpfe usw. verwendet werden. *Wiegand.*

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

R. Escales. Probenitrierapparat. (Zeitschr. für das gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 23 [1906].)

Verf. beschreibt einen von Schlegel angegebenen Apparat zur Probenitrierung von Glycerin, der in vielen deutschen Dynamitfabriken in Gebrauch ist, in der Literatur bisher aber nicht beschrieben wurde. *Cl.*

Jos. Crosfield & Sons, Ltd. Glycerinfabrik in Warrington. Einiges über die Darstellung und Eigenschaften des Dynamitglycerins. (Zeitschr. für das gesammte Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 21—22 [1906].)

Verf. geben eine kurze Übersicht über die gebräuchlichen Verfahren zur Gewinnung des Glycerins, führen dann die Bedingungen an, denen das für die Herstellung von Nitroglycerin verwendete Glycerin genügen muß, nämlich, daß es ein destilliertes, neutral reagierendes, von Zucker und Glykose freies Produkt sein muß, daß es nur Spuren von Chlor, Arsen und Eisen enthalten darf und frei von Blei, Calcium und anderen Verunreinigungen sein muß, daß Fettsäuren und Zersetzungsprodukte des Glycerins wie Acrolein oder Teer nicht vorhanden sein dürfen, und daß endlich das spez. Gew. nicht unter 1,262 liegen soll, und besprechen zum Schluß die Methoden zur Prüfung des Dynamitglycerins. *Cl.*

Pulverwerk Felixdorf. Aluminium in Sprengstoffen. (Z. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1906, 26 bis 27.)

Die Betriebsleitung der Pulverfabrik Felixdorf wendet sich gegen die in der Abhandlung von C. E. Bichel in dieser Z. **18**, 1889 (1905) aufgestellten Behauptungen, wonach die nach dem englischen Patent 16 277/1900 hergestellten, aus Ammoniaksalpeter und Aluminium und aus Ammoniaksalpeter, Aluminium und Kohle hergestellten Sprengstoffe in der Praxis bei Verwendung im Bergbau oder zu artilleristischen Zwecken, wie Geschoßfüllungen nur eine geringe Mehrwirkung ergeben sollen, und ist der Ansicht, daß Verfasser seine Versuche mit minderwertigen Präparaten ausgeführt habe. Zum Beweise dafür, daß durch die genannten Sprengstoffe wirklich eine große Steigerung der Brisanz erzielt wird, werden folgende Versuche angeführt:

100 g Ammonal von der Zusammensetzung 72 T. Ammoniaksalpeter, 25 T. Aluminium, 3 T. Kohle und 100 g Gelatinedynamit Nr. 1 mit 65% Nitroglycerin wurden der vom österreichischen Militärkomitee vorgeschriebenen Stauchprobe zur Ermittlung der Stoßkraft unterworfen. Die Sprengstoffe waren in Papierhülsen von 40 mm Durchmesser patroniert und wurden mit Hütchen 8 gezündet. Hierbei ergab Gelatinedynamit eine durchschnittliche Stauchung von 13—15 mm, Ammonal dagegen 19—21 mm.

Weiter wurden auf Stahlplatten von 20 mm Stärke und 200 mm im Quadrate freiliegend verschiedene Mengen beider Sprengstoffe detoniert, um aus

Digitized by Google

den Wirkungen auf die Durchbiegung der Platten die Mengen der einzelnen Sprengstoffe ermitteln zu können, welche gleiche Resultate ergaben. Es zeigte sich, daß 28 g Ammonal 47 g Gelatinedynamit entspricht.

Aus Vergleichsversuchen zwischen Ammonal und Pikrinsäure ergab sich, daß die Brisanz der Pikrinsäure größer war als die des Gelatinedynamits, denn die Stauchung betrug auf einer wie oben erwähnten Stahlplatte 18—19 mm gegenüber 13 bis 15 mm. Sprengversuche mit Stahlgranaten, welche mit Dynamon, Ekrasit und Ammonal geladen waren (zur Verwendung gelangten 12 cm Stahlgranaten mit 1300 g Ladung) ausgeführt wurden, ergaben 180—190 Sprengstücke bei Dynamon, 420—440 bei Ekrasit, 650—710 bei Ammonal. Auch bezüglich der Flugweite und Durchschlagskraft zeigten die mit Ammonal geladenen Granaten eine erhebliche Steigerung gegenüber den mit Pikrinsäure geladenen. *Cl.*

J. Blazek, Wien. Elektrischer Dynamit-Auftauapparat. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 51—52 [1906].)

Die österreichischen Siemens-Schuckertwerke stellen neuerdings einen Dynamit-Auftauapparat her, bei welchem das zum Auftauen verwendete Wasser von unten andauernd auf elektrischem Wege erwärmt wird. Die Temperatur hält sich hierbei bis zum völligen Auftauen und Trocknen der Patronen auf konstanter Höhe. Der Apparat ist für Gleichstrom und Wechselstrom verwendbar und wird normal für Spannungen von 110—160 und 220—240 Volt ausgeführt. Beigefügte Zeichnungen erläutern den Apparat. *Cl.*

Verbesserungen bei der Herstellung von Nitroglycerin. (Belgisches Patent Nr. 187 443. Vom 31./10. 1905. The Eastern Dynamite Company, New-York.)

Um das Abscheiden des beim Nitrieren fertig gebildeten Nitroglycerins zu beschleunigen, sollen dem Säure-Nitroglyceringemisch Alkalifluoride zugesetzt werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen. (D. R. P. 166 804, vom 18./3. 1905 ab. Dr. Claessen, Berlin.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der bisher gebräuchlichen Pikrinsäure oder des Trinitrotoluols Tetranitromethylanilin zwecks Erhöhung der Durchschlagskraft von Sprengkapseln usw. verwendet wird. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen. (D.R.P. 168 490. Vom 7./4. 1905 ab. Dr. Claessen, Berlin. Zusatz zu Pat. 166 804; s. vorst. Ref.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des im Hauptpatent angegebenen Tetranitromethylanilins, Tetranitroäthylanilin oder Mischungen beider zur Herstellung von Zündsätzen verwendet werden. *Cl.*

II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

A. C. Langmuir. Die Bestimmung von Harz im Schellack. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 12—17. 16./1. 1905. [25./11. 1904.] New-York.)

0,2 g Schellack werden in eine Flasche von 250 ccm Inhalt gebracht, 20 ccm Eisessig werden hinzugefügt, und die Mischung wird erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Reiner Schellack ist schwerer löslich; die Lösung erfolgt um so schneller, je mehr Harz vorhanden ist. Man fügt 10 ccm Chloroform hinzu und kühlt auf 21—24° ab; diese Temperatur soll während der Versuchsdauer eingehalten werden; die Lösung ist jetzt hellgelb. Nach Zusatz von 20 ccm Wijsscher Jodlösung verschließt man die Flasche, schüttelt einige Zeit und läßt die Flasche an einem dunklen Orte stehen. Durch reinen Schellack wird die Färbung der Wijsschen Lösung kaum beeinflußt, sie wird um so dunkler, je mehr Harz vorhanden ist. Nach Verlauf einer Stunde fügt man 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung hinzu und titriert sofort mit Thiosulfatlösung, indem man gegen Schluß Stärkelösung zusetzt.

Ein blinder Versuch mit 20 ccm Wijsscher Lösung, 20 ccm Eisessig und 10 ccm Chloroform muß nebenher ausgeführt und bei der Berechnung berücksichtigt werden. Unter Annahme einer Jodzahl von 18 für Schellack und 228 für Harz ergibt sich der Harzgehalt nach der Formel:

$$\frac{100(A-18)}{228-18} = \% \text{ Harz}$$

worin A die durch den Versuch gefundene Jodzahl bedeutet.

Bezüglich der Beleganalysen und weiterer Prüfungsmethoden muß auf das Original verwiesen werden. *V.*

E. Payet. Schnell ausführbarer und empfindlicher Nachweis von Gummi arabicum in Traganthgummipulver. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 63. 15./2. 1905.)

Eine erkaltete Lösung 1 : 30 des verdächtigen Gummis versetzt man mit dem gleichen Volumen wässeriger Guajakollösung 1 : 100 und 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und schüttelt um; bei Anwesenheit von Gummi arabicum tritt sofort eine braune Färbung ein, während bei reinem Traganthgummi die Lösung farblos bleibt. *V.*

A. B. Stevens. Japanischer Lack, ein Exsudat von Rhus vernicifera. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 490. 4.—9./9. 1905.)

Dieses Exsudat bietet auch für den Chemiker bedeutendes Interesse, da es 1. ein nichtflüchtiges Gift enthält, welches dem Giftephen, wenn nicht gleich, so doch ähnlich ist; 2. einen Gummi enthält, welcher mit Gummi arabicum identisch sein soll; 3. ein lösliches Enzym enthält, welches als oxydierendes Mittel wirkt; und 4. der durch die Wirkung des Enzymes gehärtete Lack der widerstandsfähigste aller bekannten Lacke ist und von Säuren, Alkalien und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther usw. nicht angegriffen wird. *D.*

Schleifbare Grundmasse für Lackiererelzwecke. (Nr. 165 446. Kl. 22g. Vom 21./12. 1904 ab. Wilhelm Timpe in Hannover-Wülfel.)

Patentanspruch: Schleifbare Grundmasse für Lackierereizwecke, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wesentlichen Bestandteil feingemischte und gemahlene Braunkohlenasche enthält. —

Digitized by Google

Die Masse dient als Ersatz des aus Schiefermehl u. dgl. hergestellten sog. „Filling up", ist aber gegenüber diesem in Herstellung und Gebrauch wesentlich billiger. Mittels Holz- oder anderer Asche läßt sich die gleiche Wirkung nicht erzielen. Die Asche wird durch Sieben und Mahlen in mehlartigen Zustand versetzt und mit Terpentin, Firnis o. dgl. angerührt in bekannter Weise aufgetragen. *Karsten.*

Verfahren zur Nutzbarmachung von Bernsteinabfällen. (Nr. 162 645. Kl. 39*b*. Vom 26./6. 1904 ab. Heinrich Thiemann in Stolp in Pommern. Zusatz zum Patente 160 094. Vom 1./2. 1903; s. diese Z. **18**, 999 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens zur Nutzbarmachung von Bernsteinabfällen gemäß Patent 160 094, dadurch gekennzeichnet, daß man der Mischung von α,β-Harz mit anderen Harzen, insbesondere mit Kopalharz, noch Bernsteinsäure zusetzt, um dem Produkt mehr Festigkeit und ein dem natürlichen Bernstein ähnlicheres flockiges Aussehen zu geben. —

Der im α,β-Harz an sich vorhandene Gehalt an Bernsteinsäure genügt nicht, um den Effekt hervorzurufen. Die zugesetzte gepulverte Bernsteinsäure wirkt wahrscheinlich derart, daß sie schmilzt, in der Masse während des Pressens ungleichmäßig verläuft und beim Erkalten kristallisiert. Bei Herstellung von Ambroidplatten wird gleichzeitig eine erhöhte Festigkeit erzielt. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Bernsteinabfällen. (Nr. 163 525. Kl. 22*h*. Vom 1./2. 1903 ab. Derselbe.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Bernsteinabfällen, dadurch gekennzeichnet, daß man das in bekannter Weise aus Bernsteinabfällen durch Behandlung mit Chloroform gewonnene γ-Harz nach der Abtrennung von α- und β-Harz in der für die Herstellung von Lacken üblichen Weise verarbeitet. —

Das bisher mit den unlöslichen Verunreinigungen wertlos zurückbleibende γ-Harz wird durch Abschmelzen gereinigt und liefert alsdann einen wesentlich härteren Lack, als man ihn sonst aus dem Bernstein gewinnen kann. *Karsten.*

Verfahren zur Reinigung von Leinöl für die Herstellung von Lacken und Firnissen. (Nr. 163 056. Kl. 22*h*. Vom 8./3. 1904 ab. Dr. Carl Niegemann in Köln a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Leinöl für die Herstellung von Lacken und Firnissen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Öle in bekannter Weise einer bei ihrem Gefrierpunkt liegenden Temperatur aussetzt und sie dann bei einer Temperatur, bei der sie durch Schmelzen und Lösen der abgeschiedenen Fettstoffe wieder filtrierfähig werden, die aber immer noch unter dem Nullpunkt liegt, filtriert, zum Zwecke, die das Flockigwerden der Öle bewirkenden, durch das Verfahren unlöslich gewordenen Eiweißstoffe abzuscheiden. —

Beispiel: Ein Leinöl, welches bei etwa —20° gefriert, wird auf diese Temperatur abgekühlt. Das Öl ist dabei nicht mehr imstande, die Eiweißstoffe bzw. Schleimstoffe in Lösung zu halten. Diese scheiden sich ab und bleiben in dem dicken Ölbrei suspendiert. Nach der Temperatursteigerung werden die aufgelösten Eiweißstoffe abfiltriert, das Filtrat bleibt dauernd klar. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung der Lösungen von Kopal und Bernstein in Leinöl. (Nr. 165 008. Kl. 22*h*. Vom 30./6. 1904 ab. Priorität vom 30./6. 1903 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien. Henri Terrisse in Vernier b. Genf.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung der Lösungen von Kopal und Bernstein in Leinöl, darin bestehend, daß man die Harze zuerst in Naphtalin durch Erhitzen unter Druck bei Temperaturen von 250—290° auflöst, zu diesen Lösungen Leinöl hinzusetzt und das Naphtalin durch Destillation entfernt.

2. Anwendung des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens zur Herstellung von Lacken, darin bestehend, daß man die nach Anspruch 1 erhaltenen Lösungen mit einem trocknenden Öl und Terpentinöl verdünnt. —

Das Verfahren gestattet die Lösung der Hartharze ohne deren vorherige Schmelzung, wie sie bei anderen Verfahren absichtlich oder unabsichtlich eintrat. Man erhält so hellfarbige, dauerhafte und glänzende Lacke. — *Karsten.*

Mattlack. (Nr. 165 141. Kl. 22*h*. Vom 26./2. 1904 ab. Firma Friedrich Goldscheider in Wien. Priorität vom 13./3. 1903 auf Grund der Anmeldung in Österreich.)

Patentanspruch: Mattlack, gekennzeichnet durch den Zusatz von Stärke zu einem der bekannten weingeisthaltigen Lacke. —

Der Stärkezusatz kann in verschiedenen Verhältnis erfolgen. Für die gewöhnliche Verwendungsart empfiehlt sich ein Zusatz von 30—40 Volumenprozenten. Die Oberfläche der mit dem Mattlack bestrichenen Gegenstände erhält ohne jeden mechanischen Eingriff ein mattes, selbst steinähnliches Aussehen. Der Mattlack ist dabei durchscheinend oder durchsichtig. *Karsten.*

Schneiderkreide. (Nr. 162 370. Kl. 22*g*. Vom 14./8. 1903 ab. Max Friedemann in München und Wilhelm Pollak in London.)

Patentanspruch: Schneiderkreide, bestehend aus einem durch Zusammenschmelzen hergestellten Gemisch von Wachs, insbesondere Karnaubawachs, mit kleinen Mengen von Harzen, dem auch Farbpigmente zugesetzt sein können. —

Während die bisher üblichen Schneiderkreiden leicht zerbrechlich sind, sich nicht scharf anspitzen lassen und unscharfe Striche geben, die bei der Bearbeitung der Stoffe unkenntlich werden, sich trotzdem aber schwer entfernen lassen, hat das neue Produkt diese Mängel nicht, ergibt vielmehr scharfe, festanhaftende Striche, die durch bloßes Überfahren mit einem lauwarmen Bügeleisen vollkommen zum Verschwinden gebracht werden. Etwa zugesetzte Farbstoffe lassen sich dann leicht ausbürsten oder abklopfen. Ein gutes Produkt wird z. B. durch Zusammenschmelzen von 90 T. Karnaubawachs, 5 T. Kolophonium und 5 T. Harz erhalten. Letztere beiden Materialien werden zweckmäßig in gebleichtem Zustande verwendet; man erhält dann ein fast weißes, für dunkle Stoffe

Digitized by Google

geeignetes Produkt. Für helle Stoffe werden entsprechende Farbzusätze verwendet. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Tropenanstrich auf kaltem Wege für Teerpappdächer. (Nr. 160 865. Kl. 22*g*. Vom 14./8. 1901 ab. Otto Thiele in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Tropenanstriches auf kaltem Wege für Teerpappdächer, darin bestehend, daß gelöstes Kolophonium mit weißer Deckfrabe, vorzugsweise Zementweiß, gemischt und die Mischung mittels Alkohol streichfähig verdünnt wird. —

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines weißen Daueranstriches für Teerpappdächer, bei denen es außer auf große Widerstandsfähigkeit gegen Einflüsse des Wetters darauf ankommt, den überdachten Raum auf einer möglichst niedrigen Temperatur zu halten. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe. (Nr. 163 524. Kl. 22*g*. Vom 12./5. 1904 ab. Van der Schuijt & Kuntze in Amsterdam und Willem Overman in Rotterdam.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Einwirkung von Chlorzink auf Zinkoxyd (Zinkweiß) diesem einen Gehalt an Zinkoxychlorid gibt und das Zinkoxychlorid enthaltende Produkt mit einem Alkalicarbonat weiter behandelt. —

Durch das vorliegende Verfahren wird das Grauwerden des Zinkweißes in Öl bei der Verwendung als Anstrichfarbe durch Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft vermieden. Es entsteht wahrscheinlich Zinkcarbonat, welches jedoch in anderer Weise schützend wirkt, als wenn dem in gewöhnlicher Weise bereiteten Gemisch kleine Mengen fertigen Zinkcarbonats zugeführt werden. — *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Bindemittels. (Nr. 164 385. Kl. 22*i*. Vom 23./1. 1903 ab. Julius Haake und Robert Haake in Hamburg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Bindemittels, dadurch gekennzeichnet, daß nichtlösliche handelsübliche, etwa 17—20% Wasser enthaltende Stärke ohne Zusatz von Wasser mit Oxydationsmitteln, wie trockner Chlorkalk, Natriumsuperoxyd oder dergl., innig gemischt wird, durch welche Stoffe Sauerstoff mittelbar oder unmittelbar frei und die Oxydation der Stärketeilchen zu löslicher Stärke bewirkt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den genannten Stoffen Natriumbicarbonat zugesetzt wird zum Zwecke der Herstellung einer nicht oder nur unbedeutend hygroskopischen löslichen Stärke. —

Das Verfahren hat den Vorzug, daß auf vollständig trockenem Wege gearbeitet wird und daher nicht die sonst erforderliche Entfernung großer Wassermengen notwendig ist. Es werden dadurch die Kosten erheblich herabgemindert, und das Produkt wird auch für Fälle verwendbar, wo die nach dem alten Verfahren erhältliche lösliche Stärke wegen ihres hohen Preises nicht brauchbar war. Mit getrockneter Stärke kann das gleiche Resultat nicht erhalten werden. Das Verfahren nach Anspruch 2 hebt die Hygroskopizität noch vorhandenen überschüssigen Chlorkalks bzw. Chlorbaryums durch Überführung in Kreide und Kochsalz auf. Der Umstand, daß das Produkt neben einigen Verunreinigungen auch nicht lösliche Stärke enthält, ist für die in Aussicht genommene Verwendung als Appreturmittel in der Weberei und der Papierfabrikation unerheblich. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines nichthygroskopischen Bindemittels. (Nr. 162 637. Kl. 22*i*. Vom 1./11. 1903 ab. Ludwig Grote und Edwin Perry in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines nicht hygroskopischen Bindemittels für organische und unorganische pulverisierbare Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß Magnesiumhypochlorit mit Tragant vermischt und die entstandene dicke, milchige Masse mit Doppelwasserglas versetzt wird. —

Zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens wird eine klare Lösung von Chlorkalk mit Magnesiumsulfat versetzt. Hierbei scheidet sich Calciumsulfat aus; während eine Lösung von unterchlorigsaurem Magnesium zurückbleibt. Die Flüssigkeit, die eventuell eingedampft werden kann, wird nach dem Erkalten mit vegetabilischem Gummi, wie Tragant, versetzt. Auf 200 Gewichtsteile Magnesiumhypochlorit werden 10 Gewichtsteile Tragant benutzt. Die Mischung wird etwa 12—24 Stunden stehen gelassen. Die entstehende dicke schleimige Lösung wird durch Siebe getrieben. Je nach der Verwendung dieses Bindemittels werden noch 10—25 T. von Kali-Natronwasserglaslösung von 10—35° Bé. zugesetzt. *Wiegand.*

II. 12. Zuckerindustrie.

O. Schrefeld. Apparate und Methoden zur Untersuchung von Rohzucker, Brennstoffen und Rübensamen. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 1005—1048).

Der Verf. gibt eine Beschreibung der mustergültigen, im Berliner Institut für Zuckerindustrie vorhandenen Apparate und gebräuchlichen Untersuchungsmethoden. *pr.*

H. Briem. Das Mikroskop und die Rübenzucht. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. **34**, 503—509. [1905]).

Den Ausführungen des Verf. ist zu entnehmen, daß das Mikroskop heute noch keinen Anhalt bietet, um zur Zucht brauchbare und unbrauchbare Zuckerrüben mit Sicherheit unterscheiden zu können. *pr.*

H. Großmann. Über die Einwirkung alkalischer Uranylsalze auf das Drehungsvermögen der Zucker und anderer optisch aktiver Hydroxylverbindungen. (Z. Ver. d. Rübenzuckerind. 1905, 1058 bis 1073. Berlin Oktober 1905. Richelsdorferhütte August 1905.)

Es werden komplexe Verbindungen gebildet, in welchen die alkoholischen Wasserstoffatome durch den Uranylrest ersetzt sind. Die Drehungen weichen von der Eigendrehung der optisch aktiven Verbindungen sehr weit ab. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Rohrzuckers. *pr.*

Digitized by Google

Axel Th. Höglund. Über die Zuckerbestimmung in Zuckerrüben. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 1048—1058.)

Verf. ist der Ansicht, daß die niederen Polarisationsergebnisse bei der alkoholischen Digestion davon herrühren, daß die Zellulose des Filtrierpapieres aus der alkoholischen Zuckerlösung Zucker auf dieselbe Weise absorbiert, wie z. B. Knochenkohle Zucker aus dessen wässerigen Lösungen aufnimmt. Die eingehenden, in zahlreichen Tabellen festgelegten Versuche wurden mit Filtrierpapier, reiner Baumwolle und Rübenzellsubstanz angestellt. *pr.*

O. Bismer. Über die Einwirkung oxydierender Agenzien auf Zuckerlösungen und Zuckersäfte mit Hinsicht auf praktische Gesichtspunkte. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. **34**, 517 bis 534 [1905]. Brünn.)

Auf Grund eingehender Versuche kommt Verf. zu dem Schlusse, daß der in Aktion tretende Sauerstoff, wie er aus der Anwendung kleiner, nach dem organischen Nichtzuckergehalte der Säfte berechneter Mengen unterchloriger Säure oder deren Salze resultiert, für das weitere Verkochen und die Kristallisation der so behandelten Lösungen einen Vorteil bedeutet, der in der Beseitigung organischer Melassebildner, in der Zerstörung mißfärbender Stoffe und in der schwach aussalzenden Wirkung des dabei gebildeten Calciumchlorids seine hauptsächlichen Gründe hat. Dabei müssen gewisse Umstände, die teils durch die unreinen Säfte selbst gegeben sind, teils in der Benutzung niederer Temperaturen und alkalischer Säfte liegen, eingehalten werden. *pr.*

Verfahren zur Abscheidung des Rohrzuckers aus wässerigen Lösungen, Pflanzensäften, Melasse o. dgl. (Nr. 163 443. Kl. 89c. Vom 20./9. 1904 ab. Dr. Georg Kaßner in Münster i. W.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Abscheidung des Rohrzuckers aus wässerigen Lösungen, Pflanzensäften, Rübensaft, Melasse o. dgl., gekennzeichnet durch die gleichzeitige Verwendung von Calciumsulfat und Calciumoxyd oder Calciumhydrat, zum Zweck der Überführung von Rohrzucker in eine schwer lösliche chemische Verbindung mit Calciumsulfat und Calciumoxyd, indem man das Calciumsulfat entweder im pulverisierten Zustande zusetzt oder in der Mischung selbst nach bekannten Umsetzungsweisen erzeugt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Pflanzensäften usw. auf je ein Mol. des darin enthaltenen Rohrzuckers zwei Mol. Calciumoxyd oder Calciumhydrat und wenigstens ein Mol. Calciumsulfat zugesetzt werden und die Mischung bei einer zweckmäßig nicht über 15° liegenden Temperatur stehen gelassen wird. —

Es bildet sich eine Doppelverbindung aus Bicalciumsaccharat und Calciumsulfat von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO \cdot CaSO_4$ und zwar sowohl bei Verwendung schwach gebrannten Gipses als wasserhaltigen Calciumsulfats. Auch kann das Calciumsulfat in der Mischung erzeugt werden, indem man unter Erhöhung des Kalkzusatzes, der sonst nur 2 Mol. auf 1 Mol. Zucker beträgt, auf 3 Mol. 1 Mol. Schwefelsäure oder die äquivalente Menge solcher Sulfate zusetzt, die neben dem Calciumsulfat eine unlösliche Base liefern, wie Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat. Die ausgeschiedene Doppelverbindung wird saturiert, wobei als Saturationsschlamm ein Gemisch von kohlensaurem Kalk mit Gips zurückbleibt, das als Düngemittel wertvoller als Kalk allein ist. Noch vorteilhafter wird die Saturation vorgenommen, wenn man die ausgeschiedene feuchte Verbindung durch Erwärmen in ein wieder benutzbares Gemisch von Calciumhydrat und Calciumsulfat und in lösliches Calciumsaccharat spaltet und letzteres für sich allein saturiert, wofür weniger Kohlensäure erforderlich ist. Man kann das Verfahren benutzen, um Zuckerlösung ärmer an Zucker zu machen und die zuckerarmen Filtrate für die Diffusion zu benutzen, wodurch an Eindampfkosten gespart und nebenher weiterer Zucker erhalten wird. Auch kann man die abgeschiedene Verbindung oder das durch Erwärmen abgespaltene Calciumsaccharat zur Scheidung von Rübensäften verwenden. *Karsten.*

Diffusionsverfahren und Einrichtung, bei welchen der in den mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseur geleitete Saft mittels einer Pumpe zu einem Kreislaufe aus diesem Diffuseur nach einem Zwischengefäß und aus diesem in denselben Diffuseur zurück gezwungen wird. (Nr. 162 526. Kl. 89c. Vom 21./2. 1903 ab. Léon Naudet in Paris.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Diffusionsverfahren, bei welchem der in den mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseur geleitete Saft mittels einer Pumpe zu einem Kreislaufe aus diesem Diffuseur nach einem Zwischengefäß und aus diesem in denselben Diffuseur zurück gezwungen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem mit frischen Schnitzeln beschickten, forcierten Diffuseur abgezogene Saft zum Teil in den nächstfolgenden Diffuseur zum Anmaischen der in diesem befindlichen frischen Schnitzel, zum Teil in das Zwischengefäß (Kompensator) geleitet und in bekannter Weise mit dem darin befindlichen Saft gemischt wird, während der in den Diffuseur zurückzuführende Saft dem Zwischengefäß durch die Pumpe entnommen und von dieser durch einen Kalorisator hindurch nach dem Diffuseur gedrückt wird, zum Zweck, unter ständigem Ausgleich in der Safttemperatur, der Batteriegeschwindigkeit und der Saftdichtigkeit ein vorteilhaftes Anmaischen der frischen Schnitzel zu erzielen und eine Verringerung der Umlaufgeschwindigkeit des forcierten Saftes zu verhindern. —

Die weiteren Ansprüche beziehen sich auf die Vorrichtung, die ebenso wie die Arbeitsweise in der Patentschrift, auf die wegen der Einzelheiten zu verweisen ist, sehr eingehend beschrieben ist. Die angegebenen Arbeitsbedingungen sollen, wie eingehend theoretisch erörtert ist, eine sehr hohe Ausbeute sichern. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepreßten Rübenschnitzeln. (Nr. 164 396. Kl. 89c. Vom 30./12. 1903 ab. Dr. H. Langen in Köln a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepreßten Rübenschnitzeln mit einem Saft von hohem Reinheitsgrade, dadurch ge-

Digitized by Google

kennzeichnet, daß die abgepreßten Schnitzel mit verdünntem Zuckersaft niederer Reinheit eingemaischt und dann einer weiteren Abpressung unterworfen werden. —

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß beim Versetzen von Rübenschnitzeln, welche durch das Steffsche Brühverfahren oder auch in einer Diffusion angebrüht, d. h. auf 70—90° angewärmt sind, mit verdünnten Sirupen in kürzester Zeit eine fast vollständige Vermengung der Säfte stattfindet, so daß der nach wenigen Minuten von den Schnitzeln abgegossene Saft eine Reinheit aufweist, welche dem arithmetischen Mittel der Reinheiten des Saftes der Rübenschnitzel und des zugesetzten Sirups sehr nahe kommt.

Die in den Preßlingen vorhandene reine Lösung wird so für die Aufbesserung der wenigen reinen Säfte nutzbar gemacht. Das Verfahren kann durch wiederholte Behandlung der aufgebesserten Lösung mit frischen Preßlingen schließlich eine Lösung von nahezu derselben Reinheit ergeben, wie sie in den Preßlingen vorhanden war. Die Schnitzel aus der gebräuchlichen Diffusionsarbeit sind nicht brauchbar, weil der Reinheitsgrad der Diffusionssäfte mit fortschreitender Auslaugung sinkt. Bei Diffusionsschnitzeln müssen diese daher einer so verkürzten Diffusionsarbeit entnommen werden, daß die darin enthaltenen Säfte wesentlich reiner sind, als der aufzubessernde Sirup. Je nach der Stärke der aufzubessernden Lösung kann man den Zuckergehalt der Schnitzel beliebig regeln, somit ihren Nährwert vergrößern, verringern oder unverändert lassen.
Karsten.

Preßverfahren zur Gewinnung reiner konz. Rübensäfte und wasserarmer zuckerhaltiger Preßrückstände. (Nr. 165 795. Kl. 89*c*. Vom 15./2. 1902 ab. Carl Steffen in Wien. Zusatz zum Patente 149 593 vom 15./2. 1901; s. diese Z. **17**, 899. [1904].)

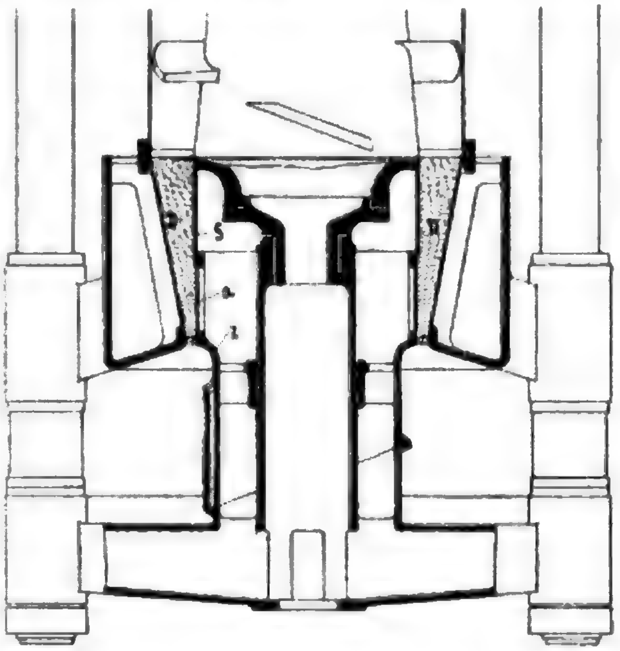
Patentanspruch: Preßverfahren zur Gewinnung reiner konz. Rübenrohsäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preßrückstände, dadurch gekennzeichnet, daß frische Schnitzel, zwecks plötzlicher Anwärmung, auf eine Temperatur von 60—100°, mit so großen Mengen von mehr als 60° heißem, nach dem Diffusionsverfahren gewonnenem Rübensaft zusammengebracht werden, daß die in dem Diffusionssaft vorhandene Gesamtwärme ausreicht, um die Schnitzel sofort auf die angestrebte Temperatur zu bringen, worauf die Schnitzel ohne weiteres der Auspressung unterworfen werden.—

Das Verfahren soll benutzt werden, wenn nur ein Teil der zu verarbeitenden Rüben nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren zur Gewinnung von zuckerreichen Futtermitteln benutzt werden soll. Die zugeführten Diffusionsrohsäfte erfahren eine erhebliche Aufbesserung ihrer Reinheit. Die Preßrückstände werden durch erhebliche Mengen aus dem Diffusionssafte stammender Nichtzucker bereichert, während die Preßsäfte keine Verschlechterung erleiden. *Karsten.*

Vertikal verschiebbarer Verschlußkörper für Schnitzelpressen zur Verlängerung oder Verkürzung des Preßraumes unter Vermeidung der Veränderung der Querschnitte des Preßraumes. (Nr. 164 539. Kl. 89*b*. Vom 4./4. 1905 ab. W. Bock in Prinzenthal b. Bromberg. Zusatz zum Patente 147 673 vom 2./12. 1902; s. diese Z. **17**, 339. [1904].)

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des durch Patent 147 673 geschützten Verschlußkörpers für Schnitzelpressen, dadurch gekennzeichnet, daß der Verschlußkörper (a) nicht mehr über den unteren zylindrischen Teil der Spindel greift, sondern der ringförmig hergestellte untere zylindrische Teil der Spindel den zylindrischen Teil des Verschlußkörpers umfaßt.

Die Vorrichtung hat den Vorzug, daß der Verschlußkörper a bei der Verstellung nicht in den Preßraum v hineingelangt und dessen Querschnitt



verändert, wie es bei der Vorrichtung des Hauptpatents der Fall ist, bei der der Verschlußkörper a um den unteren Teil der Preßspindel herumgreift.
Karsten.

Verfahren zur Herstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker. (Nr. 163 361. Kl. 89*d*. Vom 7./8. 1904 ab. Dr. Heinrich Winter in Charlottenburg. Zusatz zum Patente 147 627 vom 28./2. 1904 ab, s. diese Z. **17**, 82 [1904].)

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des durch das Patent 147 627 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Invertzucker oder andere Hexosen enthaltenden Decksirup mit Saccharose stark übersättigt, darauf über eine Lage von Zuckerkristallen abgeschleudert und schließlich der Ruhe überlassen werden, zwecks Gewinnung eines Puderzuckers von kolonialzuckerähnlichem Charakter. —

Aus dem mit Saccharose übersättigten Decksirup kristallisiert auch beim Abkühlen der überschüssige Zucker nicht aus. Dagegen erhält man durch Abschleudern über eine Lage von Zuckerkristallen im Ablauf den überschüssigen gelösten Zucker als Kristallmehl von kolonialzuckerähnlichem Wohlgeschmack, das für sich gewonnen oder in der Mutterlauge schwebend als honigartige Masse verwertet werden kann. *Karsten.*

Digitized by Google

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Dr. Franz Erban. Über die Verwendung von Bromsalzen für Ätzdruckartikel. (Färberzeitung Lehne, **16**, 337—340.)

Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von Brom auf heiße Natronlauge ein Gemenge von Bromnatrium und bromsaurem Natrium im Verhältnis $NaO_3Br : 5NaBr$. Dieses Gemenge gibt auf Zusatz von starkem Säuren sämtliches Brom in freier Form ab, denn $HO_3Br + 5HBr = 6Br + 3H_2O$.

Verf. beobachtete schon vor Jahren, daß es leicht gelingt, eine Indigofärbung rasch zu entfärben, wenn man sie mit obigem Gemenge unter Zusatz einer organischen Säure erhitzt.

In Gemeinschaft mit Leopold Specht setzte Verf. die Versuche fort und arbeitete das Verfahren für Druckzwecke aus. Essigsäure zeigte sich als unwirksam. Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure ergaben schon in der Kälte Zersetzung der Farben unter Bromentwicklung, waren also zur Herstellung von haltbaren Druckmassen ungeeignet. Saure Salze wie Kleesalz und Weinstein gaben diese Zersetzung etwas langsamer, letzteres Salz erwies sich aber seiner geringen Löslichkeit wegen als ungeeignet. Das leicht lösliche saure weinsaure Natrium und ebenso zu $^1/_3$ bzw. $^2/_3$ abgesättigte Zitronensäure zeigten zu schwache Ätzwirkung. Farben mit Monoäthylweinsäure zersetzten sich zu rasch, solche mit äthylweinsaurem Kalium, Natrium oder Ammonium waren wohl haltbar aber wieder weniger wirksam.

Als für seine Zwecke in jeder Beziehung gut geeignet, fand Verf. das Acetin. Das im Handel befindliche Acetin ist meist ein Gemisch von Diacetylglycerin und Triacetylglycerin.

Die unter Anwendung von Acetin hergestellten Druckmassen sind in der Kälte beständig, da sie keine freie Säure enthalten. Beim Dämpfen aber spaltet sich das Acetin in Glycerin und Essigsäure, die sämtliches Brom frei macht, das nunmehr mit dem Farbstoff reagieren kann. Die dabei entstehende Bromwasserstoffsäure macht wieder Essigsäure frei. Die Essigsäure, soweit sie sich nicht mit dem Natrium verbinden kann, verflüchtigt sich beim Dämpfen. Das Glycerin bleibt auf der Faser und kann diese, indem es eventuelle Überschüsse des Oxydationsmittels reduziert, gegen einen Angriff schützen.

Die mit Acetin bereiteten Druckmassen haben neben ihrer guten Haltbarkeit noch den Vorteil, daß sie, da säurefrei, die Metallteile der Druckmaschine nicht angreifen und ferner die Anwendung jedes beliebigen Verdickungsmittels gestatten.

Zum Ätzen mancher Alizarinfärbungen erwies sich der Acetinzusatz als nicht ausreichend. Hierbei muß die Essigsäure die bei Spaltung der Farblacke frei werdenden Basen binden, was sie aber infolge ihrer leichten Flüchtigkeit nicht in befriedigender Weise tut. Es erfolgt daher leicht bei längerem Dämpfen teilweise Rückbildung der Farblacke.

Für diese Zwecke erwies sich Oxalsäuredimethylester, in Alkohol oder in Wasser gelöst zugegeben, als geeigneter. Die dann entstehenden Alkalioxalate können weiterhin einen Bromüberschuß leicht unschädlich machen. *L.*

Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen. (Nr. 165 429. Kl. 8*m*. Vom 30./10. 1904 an. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reduktion von Indigo, seinen Homologen und Substitutionsprodukten, darin bestehend, daß man auf dieselben Eisenpulver bei Gegenwart von Alkalilaugen, welche 10° Bé. nicht wesentlich unterschreiten, einwirken läßt. —

Die Verwendung der konz. Alkalilauge ermöglicht die Benutzung des Eisenpulvers, das in den bisher in der Indigoküpe üblichen verdünnten Laugen den Indigo nicht reduziert. Das Verfahren besitzt vor der Reduktion mit Zinkstaub noch den weiteren Vorteil, daß kein Metall mit in Lösung geht, so daß nach dem Filtrieren sofort eine reine hochprozentige Indigweißlösung erhalten wird. *Karsten.*

Verbesserung in der Führung von Hydrosulfitküpen. (Nr. 164 880. Kl. 8*m*. Vom 13./2. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verbesserung in der Führung von Hydrosulfitüpen, dadurch gekennzeichnet, daß die mit schwefliger Säure oder deren Salzen behandelten Kondensationsprodukte aus Hydrosulfiten und Ketonen zur Anwendung gebracht werden. —

Während die Hydrosulfit-Aldehydverbindungen (Pat. 165 280) in der Küpe keine Reduktionswirkung ausüben, wird eine solche mittels der Ketonverbindungen nach dem vorliegenden Verfahren erzielt, so daß man einerseits die Haltbarkeit dieser Verbindungen ausnutzen, andererseits eine gute Küpe erhalten kann. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung echter Braunnuancen auf Baumwolle. (Nr. 164 123. Kl. 8*n*. Vom 6./3. 1904 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung echter Braunnuancen auf Baumwolle, darin bestehend, daß man 1.5-Dioxynaphtalin in alkalischer Lösung mit oder ohne Zusatz alkalischer Beizen aufdruckt und dämpft. —

Von dem Verfahren zur Erzeugung braunschwarzer Färbungen auf tierischen Stoffen wie Haaren und Federn durch Imprägnieren mit 1.5-Dioxynaphtalin und nachfolgende Einwirkung des Luftsauerstoffs (Patent 51 073) unterscheidet sich das vorliegende Verfahren zur Färbung pflanzlicher Fasern dadurch, daß dabei gedämpft wird, während das alte Verfahren bei gewöhnlicher Temperatur zur Ausführung kommt. Letzteres liefer aber bei Baumwolle keine echten Färbungen, während das vorliegende Verfahren wasch-, lichtt und chlorechte Braunfärbungen ergibt. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines gemischten, einfarbig (uni) färbbaren Gewebes aus Baumwolle und Kunstseide. (Nr. 165 218. Kl. 8*m*. Vom 9./6. 1903 ab. J. P. Bemberg, A.-G. in Barmen-Rittershausen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines gemischten einfarbig (uni) färbbaren Gewebes aus Baumwolle und Kunstseide, dadurch gekennzeichnet, daß man die Baumwolle vor dem Verweben so weit mercerisiert und einschrumpfen läßt, daß sie

Digitized by Google

beim Färben im Stück die gleiche Färbung annimmt wie die Kunstseide. —

Der erforderliche Grad der Mercerisierung wird durch Probieren bestimmt, indem man einige Probestränge Baumwolle verschieden weit einschrumpfen läßt und alsdann mit Kunstseide zusammen ausfärbt, wonach man den erforderlichen Grad der Einschrumpfung auswählt. Da die Kunstseide wegen ihres Glanzes und ihrer Durchsichtigkeit im Gewebe einen etwas anderen Eindruck macht als in Strangform, muß in der Praxis die Baumwolle etwas tiefer angefärbt werden, um ein gemischtes Gewebe von gleichmäßigem Ansehen zu erhalten. Bisher war man genötigt, die beiden Faserstoffe vor dem Verweben getrennt in gleichem Farbton zu färben, weil die sonst übliche Behandlung mit mehreren passend gewählten Farbstoffen oder Beizen hintereinander nicht anwendbar war, da sich Kunstseide mit allen Beizen und Farbstoffen dunkler anfärbt als nicht mercerisierte Baumwolle. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textilfasern. (Nr. 165 219. Kl. 8*n*. Vom 17./6. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textilfasern (Wolle, Baumwolle, Seide oder gemischten Geweben), dadurch gekennzeichnet, daß den mit Einwirkungsprodukten von Formaldehyd auf Hydrosulfit, Tannin und einem basischen Farbstoff hergestellten Ätzfarben aromatische Aminoverbindungen zugefügt werden. —

Die Herstellung von Bunteffekten mittels der Formaldehyd-Hydrosulfitätzen bot wegen der mangelhaften Fixierung der verwendbaren Farbstoffe große Schwierigkeiten. Diese Fixierung wird durch die zugesetzten Amine, wie Anilin, Dimethylanilin, Metaxylidin u. a., die eventuell in alkoholischer Lösung verwendet werden können, ermöglicht, indem die Abscheidung des Farbstoffs in der Druckfarbe verhindert wird, so daß die Nuancen voller und gleichmäßiger ausfallen. Auch werden die Ätzfarben wesentlich haltbarer. Das Amin neutralisiert das Tannin und schützt das säureempfindliche Reduktionsmittel vor dessen Einwirkung. Das Amin spielt also nicht, wie bei gewissen anderen Druckpasten, die für direkten Aufdruck bestimmt sind, lediglich die Rolle des Lösungsmittels für den Farbstoff und kann daher auch nicht durch andere Lösungsmittel, wie z. B. Glyceride, ersetzt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Verbindung aus Formaldehyd. (Nr. 164 506. Kl. 12*o*. Vom 25./3. 1904 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Verbindung aus Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf Schwefelalkalien in wässeriger Lösung einwirken läßt. —

Die Verbindung ist sowohl von dem Trithioformaldehyd, als von dem aus Hexamethylenamin und Schwefelwasserstoff erhältlichen Thiometaformaldehyd verschieden. Sie ist gegen Oxydationsmittel beständig und in der Kälte chemisch unwirksam, während sie bei höheren Temperaturen, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, Sulfiten und anderen Salzen, leicht gespalten wird. Sie soll deshalb zum Fixieren von Sulfinfarben dienen, indem man sie mit dem mechanisch verteilten Farbstoff aufdruckt, worauf beim Dämpfen das Schwefelalkali in statu nascendi lösend und fixierend wirkt. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Vorzeichnungen bei Spachtel-, Tambourier- und Stickereiartikeln. (Nr. 163 510. Kl. 8*n*. Vom 26./2. 1904 ab. August Schnauder in Treuen i. V.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung zun Vorzeichnungen bei Spachtel-, Tambourier- und Stickereiartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine aus Öl, Kaolin oder sonstigen ölaufsaugenden Stoffen und leicht entfärbbaren Farbkörpern bestehende Farbe anwendet und nach dem Besticken bzw. Tambourieren die sichtbar gebliebenen, gefärbten Stellen der Vorzeichnungen durch für die Ware nicht schädliche Mittel entfärbt. —

Das Verfahren vermeidet die bisher vorhandenen Übelstände, daß nämlich bei der Entfernung der Vorzeichnungen durch Abreiben mit Benzin oder durch Ausbürsten der Stoff verschmiert und das Gewebe deformiert wurde, sowie daß der Farbstoffstaub schädigend wirkte. Gegenüber dem Verfahren nach Patent 145 683, das diese Übelstände ebenfalls nicht zeigt, hat das vorliegende den Vorteil, daß gefärbte Körper verwendet werden, die besser erkennbar sind als die bei dem bekannten Verfahren benutzten Harze. Als Farbkörper kann man Jodstärke, Bromstärke, Phenolphtaleïnalkali, Chromoxyd usw. verwenden; zum Entfärben dienen Natriumthiosulfat, Kaliumsulfit, Natriumhydrosulfit, Weinsäure u. dgl. *Karsten.*

II. 19. Natürliche Farbstoffe.

1. Marie Breger und **St. v. Kostanecki. Zweite Synthese des Apigenins. 2. A. Gutzeit** und **St. v. Kostanecki. Über das 3'-Oxyflavonol. 3. St. v. Kostanecki** und **Fr. Rudse. Über ein Isomeres des Quercetins.** (Berl. Berichte **38**, 931—938. 11./3. [21./2.] 1905. Bern.)

Zu **1.** Verff. haben in analoger Weise, wie bei der Synthese des Luteolins und Chrysins beschrieben (s. diese Z. **18**, 1568 ff., Ref.), auch das 1, 3, 4'-Trimethoxyflavanon in Apigenin übergeführt: Bromierung zum 2, 4, *a*-Tribrom-1, 3, 4'-Trimethoxyflavanon, Abspaltung von HBr durch alkoholisches Kali, Kochen des entstandenen 2, 4-Dibrom-1, 3, 4'-Trimethoxyflavons mit HJ, wodurch Elimination der beiden Br-Atome und Entmethylierung stattfindet.

Zu **2.** Die Darstellung des 3'-Oxyflavonols erfolgte nach folgendem Verfahren: Kondensation des m-Methoxybenzaldehyds mit o-Oxyacetophenon zum Chalkon, Überführung desselben ins Flavanon, Nitrosierung, Abspaltung der Isonitrosogruppe in Form von $NH_2.OH$, Entmethylierung mittels HJ zum 3'-Oxyflavonol, welches Tonerdebeize gelb anfärbt.

Zu **3.** Die Synthese des mit Quercetin isomeren 3, 4, 3', 4'-Tetraoxyflavonols erfolgte nach dem unter 2 beschriebenen Schema. Als Ausgangsmaterial dienten im vorliegenden Falle Veratrum-

Digitized by Google

aldehyd und Gallacetophenondimethyläther. Infolge des Vorhandenseins zweier Paare von orthoständigen OH-Gruppen und außerdem der tinktogenen Gruppe —CO—COH ist das Tetraoxyflavonol ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff. Tonerde wird gelb bis orangegelb, Eisen grauschwarz gefärbt. *Bucherer.*

F. W. Brandel und **Edward Kremers. Pflanzenfarbstoffe, mit besonderer Beziehung auf die Chinhydronhypothese der Pflanzenfärbung.** (Transaction Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 489. 4.—9./9. 1905.)

Der Aufsatz ist das Resultat mehrjähriger Arbeit, die mit der Entdeckung von Thymochinon, Hydrothymochinon und Thymochinhydron in dem Öl der Monarda fistulosa begann. Nach einer einleitenden geschichtlichen Übersicht über die verschiedenen für die Pflanzenpigmente aufgestellten Hypothesen, die sich alle auf keine oder nur geringe experimentelle Beweise stützten und einer exakten chemischen Basis mangelten, enthält die erste Hälfte der eigentlichen Arbeit eine chemische Klassifizierung aller bekannten Pflanzenpigmente von bekannter Struktur an der Hand der ihnen zu Grunde liegenden Wasserstoffkohlenstoffverbindungen, die ihrerseits nach ihrem Sättigungsgrade klassifiziert sind. Verf. erwähnen dabei eine Anzahl bemerkenswerter Analogien. Die zweite Hälfte besteht in einer botanischen Klassifizierung der Pigmente. *D.*

Charles H. La Wall. Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Frucht- und vegetabilischer Farben. (Am. Journal of Pharmacy **77**, 301—311. 1905.)

Verf. hat eine Anzahl Frucht- und vegetab. Farben, sowie auch 4 Kohlenteerfarben der Farbprobe (Behandlung mit Salzsäure bzw. Ammoniakwasser); Färbeprobe; Kaolinprobe und Reduktionsprobe (Behandlung mit Zink und Salzsäure bzw. Zinnchloridlösung) unterworfen und berichtet über die dabei erzielten, teilweise neuen Ergebnisse. *D.*

C. Loring Jackson und **Latham Clarke. Die Formel von Curcumin.** (Science **22**, 79. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die ältere Formel $C_{14}H_{14}O_4$ stimmt mit den Analysen überein und wird durch die Bestimmung des Molekulargewichts bestätigt. *D.*

C. Loring Jackson und **Latham Clarke. Rosocyanin.** (Science **22**, 79. 22./6. 1905. Buffalo.)

Rosocyanin hat dieselbe prozentuelle Zusammensetzung wie Curcumin. Verff. besprechen die Verhältnisse des ersteren zu letzterem. *D.*

Ed. Lauber. Die Herstellung von Noir réduit. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 40 f. 15./1. 1905.)

Unter der Bezeichnung Indigoersatz, Noir réduit, Noir solide, versteht man einen durch Oxydation und darauffolgende Reduktion gereinigten Blauholzauszug. Verf. gibt eine hier in Kürze wiederzugebende Vorschrift für die Darstellung dieses Produktes an: 72 kg Blauholzauszug von 30° Bé. werden mit 12 l Essigsäure von 7° Bé. versetzt. Dazu fügt man bei Siedehitze in kleinen Portionen von $^1/_2$ l und unter kräftigem Umrühren eine heiße Lösung von 5,4 kg Kaliumbichromat in 1,2 l Wasser und 18 l Essigsäure von 7° Bé. Nach dem Eintragen der Oxydationsflüssigkeit wird noch eine Stunde durchgerührt, damit das Hämateïn sich möglichst fein verteilt, was für die Reduktion von Wichtigkeit ist. Diese wird bewirkt durch eine Mischung von 18 l frischer Na-Bisulfitlösung von 32° Bé. + 8 l Wasser, die zweiliterweise unter kräftigem Rühren zugesetzt wird. Die Reduktion ist vollendet, wenn vollkommene Lösung des Farbstoffs eingetreten ist, wobei die Flüssigkeit eine kräftige Olivfärbung aufweist. Das so hergestellte Noir réduit muß an einem kühlen Ort gelagert werden. *Bucherer.*

Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin. (Nr. 162 726. Kl. 22e. Vom 4./1. 1905 ab. Richard Haack in Godesberg a. Rh. Zusatz zum Patente 162 010 vom 1./7. 1904. s. diese Z. **18**, 1571 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 162 010 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalinitrit auf verdünnte Lösungen von Hämatoxylin bzw. Blauholzextrakt einwirken läßt. —

Wenn man bei dem Verfahren des Hauptpatentes Nitrit auf konz. Extrakte, etwa 30° Bé., einwirken läßt, so muß man sehr vorsichtig arbeiten, um die Entwicklung roter Dämpfe und Bildung von Hämateïn gänzlich zu verhindern. Benutzt man verdünnte Lösungen des Hämatoxylins, z. B. die dünnen Extraktionsbrühen des Blauholzes, die in der Regel höchstens 2° Bé. zeigen, so bildet sich der Farbkörper ohne Entstehung von Hämateïn, und selbst beim Erhitzen treten keine roten Dämpfe auf. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Mit welch gewaltigen Kapitalien die amerikanische Industrie arbeitet, oder besser, welch unglaublich große Summen nominell das Aktienkapital amerikanischer industrieller Gesellschaften darstellt, läßt sich entnehmen aus einer von dem Mining and Engineering Journal (Neu-York) soeben veröffentlichten Übersicht über das Jahr 1905. Wir finden da nicht weniger als 17 Gesellschaften mit einem Kapital (wo Vorzugsaktien vorhanden, sind diese mit eingerechnet) von 25 Millionen Dollars und mehr. Die Namen dieser Gesellschaften sind kurz folgende, das Aktienkapital in Millionen Doll. ausgedrückt:

Amalgamated	155
Amer. Smelting and Refin.	100
Amer. Smelters	47
Anaconda	30
Copper Range Cons.	38,5
Federal Smelting	30

Digitized by Google

United Copper	50
Allis Chalmers	25
Cambria Steel	50
Crucible Steel	25
General Chemical	50
Pennsylvania Steel	25
Philadelphia Gas	34,7
Pittsburg Coal	32
Standard Oil	100
U. S. Steel Corp.	910 (550 + 360)
Virginia-Carolina Chemical	58

Außer diesen sind noch 18 Gesellschaften aufgeführt, die als Kapital nur (!) 10—25 Millionen Doll. aufweisen.

Diese Zusammenstellung, bei der es sich hauptsächlich um einen Vergleich der Dividenden handelt, scheint aber durchaus nicht vollständig zu sein.

Kampferindustrie von Formosa und Japan. Der Konsul der Verein. Staaten Fischer hat aus Tamsice auf Formosa einen ausführlichen Bericht über die Kampferindustrie seit Begründung des Monopols nach Washington gesandt, der u. a. folgende Angaben enthält. Die Gesamtproduktion und -ausfuhr von rohem Kampfer stellte sich in den letzten 5 Jahren folgendermaßen:

Jahr:	Produktion auf Formosa	Produktion in Japan	Fabrikation zu Kohe aus Kampferöl	Gesamtproduktion	Gesamtausfuhr
	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.
1900	4511184	2190175	—	6701359	6469220
1901	4725348	2669292	1635257	9029897	6717319
1902	3676060	3396908	1513795	8586763	9328399
1903	4071628	2948585	1613851	9354064	8965568
1904	4519923	900000	1979137	7399060	7372343

Die Regierung bringt gegenwärtig 3 Sorten Kampfer auf den Markt: „A“, raffinierten Kampfer; „BB“, welche ungefähr 97%tig und „B“, welche ungefähr 95%tig ist. Auf „A“ entfallen ungefähr 6% der Ausfuhr, und von dem Rest macht die Sorte „BB“ etwas mehr als „B“ aus. Der amerikanische Markt wird fast ausschließlich mit „B“ versorgt. Um die Verteilung der vorhandenen Kampfervorräte auf die verschiedenen Marktplätze ohne Parteilichkeit durchzuführen, sucht die Regierung die Verschiffungen nach den einzelnen Ländern nach ihrer Beteiligung an der Ausfuhr zur Zeit der Gründung des Monopols zu verteilen; diese stellte sich ungefähr, wie folgt: Deutschland 37%, Amerika 33%, Frankreich 15%, Großbritannien 10% und Indien 5%. — Nach der in letzter Zeit angestellten Erhebungen über die vorhandenen Kampferwaldungen auf Formosa ist es nicht wahrscheinlich, daß die Zufuhr je aufhören wird, auch wenn die Nachfrage auch weiterhin eine dauernde Zunahme erfahren sollte. Ungeheure Waldungen im südlichen Teil der Insel sind noch völlig unberührt; es hat sich auch herausgestellt, daß die in den nördlichen, von wilden Stämmen okkupierten Distrikte vorhandenen Baumbestände erheblich größer sind, als man bisher angenommen hatte. Dazu kommt, daß die Regierung seit einiger Zeit die Waldungen künstlich aufforstet. Neuere Versuche haben ferner gezeigt, daß die Droge auch aus den Zweigen und Blättern mit Nutzen extrahiert werden kann; die Regierung beabsichtigt, diese Methode anzuwenden, sobald die vor einigen Jahren angepflanzten Bäume ihr 7. Jahr erreicht haben. Die auf diesem Wege produzierte Kampfermenge wird indessen nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtproduktion ausmachen.

In Hinsicht darauf, daß in Japan jedenfalls auch die Fabrikation an Zelluloid in den nächsten Jahren aufgenommen werden wird, empfiehlt der Konsul den amerikanischen Fabrikanten, sich durch Anlegung künstlicher Kampferwaldungen in den Vereinigten Staaten selbst oder auf den neu erworbenen Inseln von dem japanischen Rohmaterial unabhängig zu machen, und fügt hinzu, daß die Kampferindustrie auf Formosa zwar den Vorteil niedriger Arbeitslöhne für sich habe, indessen unter den mangelhaften Transportverhältnissen und den Überfällen seitens der wilden Stämme zu leiden habe, welche die Unterhaltung einer bedeutenden Schutzmannschaft notwendig machen. — In bezug auf die Preisgestaltung bemerkt der Bericht, daß die bedeutende japanische Produktion während der Saison 1902/03 die Monopolpreise drückte, so daß im Juli 1903 roher Kampfer im Ausland zu 150 shillings für 112 Pfd. abgeliefert wurde. Inzwischen wurde von dem Reichstage ein Gesetz angenommen, welches auch die Kampferindustrie in Japan vom 1. November jenes Jahres ab zu einem Monopol erklärte, und da der größte Teil der japanischen Produktion vor dem 1. August abgestoßen war, so wurde der Preis in jenem Monat auf 155 sh. erhöht, um im März 1904 auf 162 sh. 6 d., im September auf 166 sh. und im April 1905 auf 175 sh zu steigen. Auf dieser Höhe hat er sich seitdem gehalten. Wenngleich das Kampferbureau in Japan von demjenigen auf Formosa unabhängig ist, so stehen sie beide doch unter einem Gesetz, und die Preise und Produktion werden gemeinschaftlich reguliert. Die Verkaufsagentur zuerst für Formosa und späterhin auch für Japan ist der Londoner Firma Samuel Samuel & Co. übertragen worden, der Kontrakt läuft am 31. März 1906 ab, wird aber sehr wahrscheinlich mit derselben Firma wieder auf 3 Jahre erneuert werden. Wie dem Konsul aus indirekter Quelle berichtet worden ist, beabsichtigt die Regierung nicht, den Preis für rohen Kompfer im neuen Jahr zu erhöhen, obgleich unter den gegenwärtigen Marktverhältnissen ein Aufschlag von 10 sh für 1 Picul sich leicht behaupten lassen würde.

Interessant ist der für dieses Verhalten der Regierung angeführte Grund, nämlich der Wunsch, die auf die Herstellung von synthetischen Kampfer gerichtete chemische Forschung nicht noch mehr anzuspornen. Mit der Lösung dieser Frage hat man sich in letzter Zeit ja sehr eingehend beschäftigt, und wenn sie gegenwärtig noch nicht vollständig gelungen ist, so darf doch mit Bestimmtheit darauf gerechnet werden, daß dies in absehbarer Zeit geschehen wird. Einen besonderen Anstoß erhielten die diesbezüglichen Bestrebungen durch den russisch-japanischen Krieg, der den Zelluloidfabrikanten, die ja die bedeutendsten Konsumenten von Kampfer sind, ihre Abhängigkeit von der japanischen Produktion des Rohmaterials deutlich vor Augen führte. Ein Syndikat Londoner Zelluloidfabrikanten schrieb denn auch damals einen Preis von 200 000 M. für die

Digitized by Google

Herstellung eines geeigneten Kampfersurrogates aus, der indessen wohl bisher noch nicht vergeben worden ist, obwohl verschiedene Verfahren zur Erzeugung von synthetischem Kampfer ausgearbeitet worden sind. Angeblich werden auch bereits große Mengen eines künstlichen Artikels nach einem französischen Verfahren in Europa hergestellt, das ebenso, wie andere Verfahren, Terpentinöl als Ausgangsmaterial benutzt. Wie berichtet wird, soll auch in den Vereinigten Staaten in der nächsten Zeit eine Fabrik errichtet werden, in welcher dieses Verfahren praktisch verwertet werden soll. *D.*

Wien. In der Ortschaft Gurwitz a. d. Thaya, östlich von Znaim, stieß man in einer Tiefe von 60 m auf ein Braunkohlenlager. Über die Verwendbarkeit der Kohle und über den Umfang der Kohlenschichten werden nunmehr Untersuchungen angestellt.

Anläßlich der Verhandlungen über den neuen autonomen Zolltarif war vorübergehend die Einführung eines Eingangszolles auf Schwefelkies in Erwägung, welcher jedoch im Hinblick auf den Umstand, daß die einheimische Industrie auf den Bezug von Schwefelkies aus dem Auslande angewiesen ist, fallen gelassen wurde. Hingegen beabsichtigen die Staatsbahnen die Gewährung einer Tarifermäßigung für Schwefelkies im inländischen Verkehre.

Neugegründet wurde die Deutsch-Galizische Petroleum A.-G. Harklowa mit einem Aktienkapital von 1,5 Mill. M. Zweck der Gesellschaft ist die Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung von Erdöl und insbesondere der Erwerb von Ölgerechtsamen in Galizien in der Nähe von Harklowa.

Der kürzlich aufgelassene Kohlenbergwerksbetrieb in Wscherau bei Pilsen wurde von der Firma Struschka erworben und wieder in Betrieb gesetzt.

Seitens eines Konsortiums wurde die ehemalige Papierfabrik in Horazdowitz bei Pilsen angekauft, um in eine große, modern eingerichtete Stärkefabrik umgewandelt zu werden.

Die Skriwaner Zuckerraffinerie, die im Vorjahre eingeäschert wurde, ist wieder neu erbaut und feuersicher in Beton- und Eisenkonstruktion eingerichtet worden.

Herr Paul Weiller, ein junger Studierender an der technischen Hochschule in Wien, hat nach mehrjährigen Versuchen ein neues Verfahren entdeckt, welches durch Zusammenschmelzen von totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen mit Kohle und Eisen in einer einzigen Schmelzung Kupfer gewinnen läßt. Es hat sich bereits ein Syndikat gebildet, um das neue Verfahren auszubeuten. *N.*

Petersburg. Nach amtlichen Angaben ergibt die Bilanz des auswärtigen Handels Rußlands über die europäische Grenze für 1905 einen Überschuß des Exports über den Import um 469 Mill. Rubel. Der Export betrug 992 Mill. und der Import 532 Mill. Rubel.

Berlin. Gegenüber den Bestrebungen, besonders aus Apothekerkreisen, die die Abschaffung oder Abänderung des Wortschutzes für chemisch-pharmazeutische Präparate bezwecken, hat der „Verein zur Förderung der Interessen der chemischen Industrie" am 24./1. 1906 eine Eingabe an das Reichsamt des Innern gerichtet, in der er bittet, von allen Veränderungen abzusehen. Der seit dem Jahre 1894 auch in Deutschland eingeführte Wortschutz bedeutet bei gut eingeführten Präparaten für den Inhaber einen mit Aufwand von Mühe und Kosten erworbenen Schutz, aber kein Monopol, da das gleiche Präparat auch unter anderem Namen in den Handel gebracht werden kann. Mit seinem Wegfall würden die deutschen Fabriken einer skrupellosen Konkurrenz im Inland ausgesetzt sein, besonders aber auch dem Auslande gegenüber in Nachteil kommen, da sie dann auch im Auslande keine Wortmarken eintragen lassen könnten; wohl aber würden die deutschen Bezeichnungen von Ausländern usurpiert werden können. Der Verein wendet sich besonders gegen die Zusammenwerfung wohl erprobter wertvoller Präparate mit „Geheimmitteln"; diese sind sehr energisch, aber in anderer Weise als durch Abschaffung des Wortschutzes zu bekämpfen (Reklameverbot!). Die Schwierigkeiten, die die Fülle der neuen geschützten Mittel, ihre fertig dosierte Originalaufmachung, ihre Prüfung und ihre Bezeichnung bei Anfertigung von Arzneien für den Apotheker mit sich bringen, sind bei gutem Willen leicht zu überwinden. Die Fabriken werden gegebenenfalls, schon im eigenen Interesse, den Apotheken gern entgegenkommen. Erschwert wird durch den Wortschutz allerdings die Einschiebung billigerer Ersatzartikel an Stelle der Originalpräparate; da aber die Wohlfeilheit der Ersatzstoffe durch die Garantie, die der Fabrikant des geschützten Originalartikels übernimmt, mehr wie aufgewogen wird, und die Preisdifferenz dem Publikum nur in beschränktem Maße zugute kommt, liegt auch hierin kein Grund für eine Abschaffung des Wortschutzes. Gegen die zeitliche Beschränkung sprechen gleichfalls gewichtige Gründe der Sicherheit des Verkehrs in dem ganzen Gebiet. (Chem. Ind. **29**, 54—58 [1906].)

Zabrze. Von der Verwaltung der Oberschlesischen Kokswerke und chemischen Fabriken, A.-G., wird mitgeteilt, daß in der Nacht zum Mittwoch auf dem bei Mährisch-Ostrau gelegenen Ignazschachte eine Kesselexplosion stattgefunden hat, bei welcher ein Kessel demoliert und zwei beschädigt wurden. Der Materialschaden ist durch Versicherung gedeckt und auch der Betrieb hat nur eine Unterbrechung von wenigen Stunden erlitten. Bei der Katastrophe wurden leider drei Arbeiter getötet und drei schwer verletzt.

Handelsnotizen.

Berlin. Die Stettiner Schamottefabrik, A.-G., vorm. Didier in Stettin und die Berlin-Anhaltische Maschinenbau A.-G. in Berlin, haben eine Interessengemeinschaft auf die Dauer von 30 Jahren abgeschlossen, in der Weise, daß die Ergebnisse beider Gesellschaften in Zukunft vereinigt und so verteilt werden sollen, daß auf die Stettiner Schamottefabrik 65% und auf die Berlin-Anhaltische Maschinenbau A.-G. 35% entfallen. Die Fabrik-

Digitized by Google

betriebe der beiden Gesellschaften ergänzen sich insofern, als die Stettiner Fabrik den Ofenbau für Leuchtgasfabriken als Spezialität betreibt, während die Berlin-Anhaltische Maschinenbau A.-G. sich vorwiegend der Herstellung von Apparaten für die Gasanstalten und dem Bau ganzer Gasfabriken widmet.

Die A.-G. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel erzielte im abgelaufenen Geschäftsjahr ein weniger günstiges Ergebnis, so daß sie nur 7% gegen 15% i. V. Dividende verteilen konnte. Der Geschäftsbericht hebt hervor, daß die Verkaufspreise in einem ungünstigen Verhältnis zu den Rohstoffpreisen gestanden haben. Die letzteren sind durch die Auflösung des Knocheneinkaufssyndikats in die Höhe getrieben worden. Der Pachtvertrag mit der „Union" Fabrik chemischer Produkte in Stettin brachte befriedigende Einnahmen. Nach Abschreibung von 101 625 M (i. V. 101 931 M) verbleibt ein Reingewinn von 233 706 M (397 473 M), der zur Verteilung der Dividende von 7% dient. Für das neue Jahr sei eine günstige Preissteigerung zu erwarten.

Die am Anfang des Jahres 1905 gehegten Hoffnungen auf einen ersprießlichen Verlauf des neuen Betriebsjahres für die Lederleimfabrikation haben sich nicht erfüllt. Veranlassung dazu waren wesentliche Lohnsteigerungen und Erhöhung der staatlichen Lasten und Abgaben, ferner eine Steigerung der Rohstoffpreise. Der Konsum war jedoch ein befriedigender, insofern der Friede im russisch-japanischen Krieg eine Verbrauchssteigerung erwarten ließ, und der Markt die laufende Erzeugung voll aufnehmen konnte. Da die meisten Fabriken indes größere Abschlüsse zu erledigen hatten, konnte die Lage nicht entsprechend ausgenützt werden. Für 1906 dürften die Preise sich um mindestens 10—15% höher stellen.

Braunschweig. In der Generalversammlung des Verbands Deutscher Feintalgschmelzen wies man darauf hin, daß trotz der großen Schwierigkeiten, die sich dem Verbande im ersten Halbjahr seines Bestehens entgegenstellten, sich die Geschäfte befriedigend entwickelt haben. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, daß einige Verbandsmitglieder für das abgelaufene Jahr bereits zur Zeit der Verbandsgründung belangreiche Vorverkäufe abgeschlossen hatten, die sich nicht rückgängig machen ließen. Andere Mitglieder hatten wiederum noch Verträge mit übermäßig langen Lieferfristen zu erledigen und waren aus diesem Grunde nicht in der Lage, der Verbandsleitung Ware für den Verkauf zur Verfügung zu stellen. Diese Zustände sind seit Anfang dieses Jahres beseitigt; sämtliche Mitglieder können dem Verbande ihre Erzeugung jetzt zuführen.

In Heft 48 v. J. berichteten wir, daß die Errichtung einer großen chemischen Fabrik in Schöningen geplant sei, die davon abhängig gemacht wurde, daß der Landtag seine Zustimmung zur Veräußerung der Saline Schöningen erteilen würde. In dem dem Landtag jetzt zugegangenen Etat für das Jahr 1906—1908 ist der Überschuß aus der Saline wiederum eingesetzt worden; daraus geht hervor, daß die Regierung nicht mit dem Verkauf der Saline rechnet.

Breslau. Das am 31./10. 1905 abgelaufene Geschäftsjahr der Breslauer Chemischen Fabrik, A.-G., vorm. Oskar Heymann, ergibt einen Bruttoüberschuß von 86 042 M, der bis auf 7616 M zu Abschreibungen dient, so daß eine Dividende auf das 1 Mill. M betragende Aktienkapital nicht zur Verteilung gelangt.

Dresden. Das abgelaufene Geschäftsjahr der Steingutfabrik, A.-G. in Sörnewitz-Meißen schloß mit einem Bruttogewinn von 382 904 M ab (i. V. 416 878 M). Die Unkosten und Abschreibungen erfordern zusammen rund 180 000 M, wonach einschließlich des vorjährigen Gewinnsaldos ein Reingewinn von 233 867 M resultiert (gegenüber 266 558 M i. V.). Der Aufsichtsrat schlägt wiederum die Verteilung einer Dividende von 16% vor.

In der Aufsichtsratssitzung der Sächsisch-Böhmischen Portland-Zement-Fabrik, A.-G., wurde beschlossen, der auf den 28./2. 1906 einzuberufenden Generalversammlung vorzuschlagen, nach reichlich bemessenen Abschreibungen statutenmäßiger Dotierung des Reservefonds und Zuweisung von 100 000 M an den Spezialreservefonds eine Dividende von 10% zur Verteilung zu bringen.

Elberfeld. In der Seidentrocknungsanstalt in Elberfeld wurden im Jahre 1905 618 293 kg (i. V. 510 438 kg und 1903 493 098 kg) Seide getrocknet. Der Vergleich der einzelnen Sorten ergibt eine stärkere Verwendung von Japanseide. An Kunstseide wurden 2344 kg (506 kg) konditioniert, ein Zeichen, welchen Aufschwung der Verbrauch von Kunstseide genommen hat.

Ems. Die Sümpfung aller seit dem Jahre 1901 unter Wasser stehenden Tiefbauräume der Grube Merkur des Emser Blei- und Silberwerkes ist beendet. Durch das Ersaufen hatten die Strecken und die Wetterführung sehr gelitten. Alle diese Störungen sind beseitigt, so daß schon in der zweiten Hälfte des abgelaufenen Jahres 1905 die Roherzförderung der Grube und damit der ganze Werksbetrieb einen erfreulichen Aufschwung nehmen konnte, gerade früh genug, um von den steigenden Metallpreisen noch Nutzen ziehen zu können. Das abgelaufene Geschäftsjahr ergab nach Einrechnung aller Geschäftsunkosten und Zinsen einen Betriebsüberschuß von 326 775 M. Nach Abzug von 151 736 M Abschreibungen für Tilgung der Einrichtung verbleibt für 1905 bei einem Aktienkapital von 2 200 000 M ein Reingewinn von 175 030 M. (Im Vorjahr ergab sich nach 154 192 M Abschreibungen ein Fehlbetrag von 190 732 M, der aus der Sonderrücklage gedeckt wurde.)

Hamburg. Das Hefesyndikat ist nach langen Bemühungen des Vorstandes der Dampfkornbrennerei und Preßhefefabriken A.-G. vorm. Heinrich Helbing perfekt geworden.

Hannover. Die „Celle-Wietze" A.-G. für Erdölgewinnung Hannover erzielte im Jahre 1905 einen Reingewinn von 281 396 M (i. V. 187 733 M), nachdem 108 375 M (150 265 M) abgeschrieben wurden. Es werden 15% (11%) Dividende verteilt auf das erhöhte Aktienkapital von 1,75 Mill., wobei die 500 000 M

Digitized by Google

neuen Aktien für ein halbes Jahr dividendenberechtigt sind. Während in 1904 im viermonatlichen Betriebe die damals neu erbaute Raffinerie 435 t verarbeitete, hat sie in 1905 2027 t verarbeitet. Von 8 Bohrungen waren 6 erfolgreich, eine wurde wegen Meiselbruch eingestellt und eine blieb erfolglos. Es wurden 3 Tanks zu je 1500 cbm gebaut, ein vierter geht seiner Vollendung entgegen. Zu den früheren Lieferungsaufträgen sind im letzten Quartal einige größere neu abgeschlossen worden, so daß für Jahre genügend Absatz für schweres und leichtes Öl zu guten Preisen gesichert ist.

Die Gewerkschaft Elisenhall, Hannover hat von den Grundbesitzern der Gemeinden Ebstorf, Teindorf, Tatendorf, Bode, Allenbostel, Wittenwater und Melzingen in der Lüneburger Heide die Abbaugerechtsame auf Kali, Öl und sonstigen Mineralien erworben, die einen Komplex von 16 000 Morgen umfassen.

Zwischen der Saline Salzungen und Heldburg, A.-G. für Bergbau ist ein Vertrag abgeschlossen worden, nach dem die letztere von Salzungen auf 90 Jahre gegen jährlichen Förderzins 2 Kaliterrains pachtet, die vom Schacht der benachbarten, Heldburg gehörigen Gewerkschaft Bernhardshall abgebaut werden sollen.

In der letzten, vor einigen Tagen fündigen Mutung des Kaliwerks Krügershall, A.-G., wurde ein ca. $5^1/_2$ m starkes Hartsalzlager von ausgezeichneter Beschaffenheit erschlossen, dessen Analysen einen Chlorkaliumgehalt bis zu ca. 52% ergaben.

Über den Stand der Aufschlußarbeiten teilt der Grubenvorstand der Gewerkschaft Desdemona in Alfeld mit, daß auf der 690 m-Sohle in einem querschlägig angesetzten Vorbohrloch ein neues Karnallitlager erschlossen wurde. Der Chlorkaliumgehalt scheint normal zu sein.

Das letzte Jahresviertel 1905 verlief bei der Gewerkschaft Glückauf in Sondershausen in allen Abteilungen regelmäßig. Das Geschäft hat sich in mäßigen, aber doch befriedigenden Grenzen gehalten. Das Ergebnis des ganzen Jahres stellt sich auf 1 958 528 M (i. V. 1 751 545 M) Überschuß, woraus 1 000 000 (800 000 M) als Ausbeute verteilt wurden.

Köln. Die Internationale Kohlen-Bergwerks-A.-G. beabsichtigt, 35 in Deutsch-Lothringen belegene Kohlenfelder in ungefährer Größe von je 200 ha von der Internationalen Bohrgesellschaft in Erkelenz zu übernehmen und mit der Aufschließung dieser Felder durch Schachtanlagen alsbald zu beginnen. Die Internationale Bohrgesellschaft hat der neuen A.-G. ferner eine Option auf 17 weitere, in Deutsch-Lothringen belegene Kohlenfelder auf angemessene Zeit gewährt. Im Aufsichtsrat, dessen Vorsitz Landrat Langen-Köln (A. Schaaffhausenscher Bankverein) führt, ist sowohl die französische Gruppe unter Führung der Banque de l'Union Parisienne als die deutsche Gruppe entsprechend vertreten.

Die A.-G. Deutsche Solvaywerke in Bernburg legen bei Borth am Niederrhein zwei neue Schächte an, die einen Kostenaufwand von 4—5 Mill. M verursachen.

Krefeld. Die Vereinigung der niederrheinischen Leinölmühlen, mit dem Sitz in Krefeld, ist auf ein weiteres Jahr verlängert worden. Die neu überarbeiteten Verkaufsbedingungen treten mit dem 15./2. 1906 in Kraft.

Leipzig. Die Hauptversammlung der Thüringer Gasgesellschaft genehmigte die Aufnahme einer $4^1/_2$%igen Anleihe im Betrage von 3 Mill. M (vgl. diese Z. **19**, 39 [1906]). Das der Gesellschaft dadurch neu zugeführte Kapital dient u. a. zum Ankauf der bisher der Fa. P. H. W. Oechelhäuser in Berlin gehörenden Gasanstalten Wilhelmshaven und der Nachbargemeinde Bant. Wohl schließe der Kaufpreis für das Unternehmen einen sehr hohen Wert in sich, aber die Grundlage für seine Ausnutzung sei vorhanden. Die Vertragszeit laufe bis 1920. Man werde noch 1 Mill. M hineinstecken müssen, aber eine gute Verzinsung (10% Brutto) zu erwarten, und beim Verkauf keinen Verlust zu befürchten haben. — Die Gesellschaftsorgane haben ferner beschlossen, um das Grundkapital auf 6 Mill. zu erhöhen, die noch im Besitz der Gesellschaft befindlichen 162 Stück Stammaktien zu 1500 M nominell bei passender Gelegenheit auszugeben und den Aktionären das Bezugsrecht — vielleicht zu 270 oder 275 — einzuräumen.

Der Aufsichtsrat der Porzellanfabrik Kahla hat beschlossen, der Generalversammlung die Verteilung einer Dividende von 35% (wie i. V.) auf das um 900 000 M erhöhte Aktienkapital vorzuschlagen und ca. 100 000 M auf neue Rechnung vorzutragen. Der Gewinn übersteigt den des Vorjahres um ca. 100 000 M.

Oppeln. Die Schlesische A.-G. für Portlandzementfabrikation zu Groschowitz bei Oppeln erzielte nach Abschreibung von 550 472 M (i. V. 502 358 M) einen Reingewinn von 549 085 M (448 842 M), aus dem 13% ($10^1/_2$%) und 54 942 M (39 680 M) als Tantieme verteilt werden. Der Geschäftsbericht führt aus, daß das Ergebnis durch einen Brandschaden beeinträchtigt sei, der fast ein halbes Jahr eine teilweise Betriebsstockung zur Folge hatte. Der Wiederaufbau und die Einrichtung moderner Maschinen an Stelle der bisherigen veralteten, wurde so beschleunigt, daß der größte Teil des Betriebes wieder aufgenommen ist, und der erhöhte Absatz des abgelaufenen Geschäftsjahres bewältigt werden konnte. Die Aussichten für das kommende Jahr sind günstig.

Der Bruttogewinn der Oppelner Portlandzementfabriken vorm. F. W. Grundmann betrug 965 735 M (i. V. 771 883 M). Nach Abzug von 228 737 M für Reparaturen, Verwaltungsunkosten, Zinsen usw. und Abschreibungen von 280 834 M (240 582 M) verbleibt ein Reingewinn von 456 163 M (312 479 M), aus dem 13% (9%) Dividende = 390 000 M zur Ausschüttung kommen. „Das letzte Geschäftsjahr steigerte den Versand gegen das Vorjahr um ca. 8%; es war daher möglich, die Produktionsfähigkeit unserer Werke mit ca. 70% auszunützen. Das befriedigende Ergebnis des verflossenen Jahres beruhte indessen sowohl bei unserer Gesellschaft als auch bei anderen oberschlesischen Portlandzementwerken in der Hauptsache auf den günstigen internen Verhältnissen der Fabriken, die ausnahmslos nur sehr niedrige Anlagekapitalien

Digitized by Google

zu verzinsen haben. In das begonnene Geschäftsjahr kann die Gesellschaft mit guten Erwartungen eintreten, weil der erfolgte gruppenweise Zusammenschluß der deutschen Portlandzementfabriken eine ungestörte Entwicklung des Geschäfts verspricht".

Staßfurt. Obschon die Nachricht von der Auflösung der Bromkonvention sich dem Berl. Tgbl. zufolge nicht bewahrheitet, hat die Spannung zwischen der Bromkonvention und der Chlormagnesiumkonvention zur Kündigung des zwischen den beiden Vereinigungen bestehenden Vertrages geführt. Der Vertrag verlangt, daß die Firmen der Bromkonvention kein Chlormagnesium, und die der Chlormagnesiumkonvention kein Brom herstellen sollen. Die vereinigten Chlormagnesiumfabriken beabsichtigen eine eigene Bromvereinigung zu errichten, der sich die Gewerkschaften Wilhelmshall und Hedwigsburg voraussichtlich anschließen werden. Wilhelmshall wird eine Bromfabrik errichten, Hedwigsburg die bestehenden Anlagen erweitern.

Angesichts der hohen Ansprüche der zur Aufnahme in das Syndikat angemeldeten neuen Werke sind innerhalb des Kalisyndikats ernste Schwierigkeiten entstanden, die dessen Weiterbestand in Frage stellen. Zurzeit handelt es sich um die Aufnahme der betriebsfähigen Werke Sollstedt, Roßleben und Ronnenberg. Ronnenberg soll so übertrieben hohe Ansprüche stellen, daß das Syndikat schon mit Rücksicht auf die früher aufgenommenen jüngeren Werke, die sich mit wesentlich niederen Quoten zufrieden geben mußten, darauf nicht eingehen konnte. Auch die Ansprüche von Roßleben sollen dem Syndikat nicht erfüllbar erscheinen. Bei Sollstedt soll der Einigung besonders die Tatsache im Wege stehen, daß diese Gewerkschaft Verkäufe nach dem Ausland im größeren Maßstab abgeschlossen hat. Während bezüglich Sollstedt und Roßleben einige Hoffnung auf die schließliche Einigung besteht, scheinen die Verhältnisse bezüglich Ronnenberg nahezu aussichtslos. Das Kalisyndikat hat deshalb erklärt, daß, wenn auch nur eines der genannten Werke dem Syndikat nicht beitritt, die Kündigung des Syndikats erfolgen wird. Als Termin für die Entschließung der drei Werke ist der 10./2. 1906 festgesetzt. Die jetzigen Verhandlungen haben um so größere Bedeutung, als die Anzahl der im Entstehen begriffenen Kaliwerke eine verhältnismäßig große ist. Immerhin ist damit zu rechnen, daß die Großbanken, die ein erhebliches Interesse an der Kaliindustrie besitzen, im kritischen Moment zugunsten einer friedlichen Entscheidung und eines Weiterbestandes des Syndikats eingreifen werden.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Zellulosefabrik Feldmühle, Breslau	12	9
Braunkohlenverein „Zum Fortschritt", Meuselwitz, Prioritätsaktien	12	14
„ Stammaktien	8	10
Porzellanfabrik Schönwald	11	12
Porzellanfabrik Triptis	12	10
Greppiner Werke, A.-G.	8½	7½
Glas- und Spiegelmanufaktur in Gelsenkirchen-Schalke	14	10
Sächsisch-Thüringische Portland-Zementfabrik Prüssing & Co., Göschwitz	12	8
Oberschlesische Portland-Zement- und Kalkwerke, A.-G., Groß-Strelitz	9	7

Personalnotizen.

Der Hygieniker Geh. Hofrat Prof. Dr. Gärtner, Prof. an der Universität Jena, ist zum Mitgliede des Reichsgesundheitsrates bis zum Jahre 1910 ernannt worden.

Geh. Kommerzienrat E. de Haen, Seniorchef und Begründer der Chemischen Fabrik „List" in Seelze bei Hannover, feierte im Januar sein 50jähriges Doktorjubiläum; aus diesem Anlaß wurde ihm von der philosophischen Fakultät der Universität Heidelberg das Doktordiplom erneuert.

Geh. Hofrat Dr. H. Weber, o. Prof. der Physik an der Technischen Hochschule zu Braunschweig, tritt am 1./4. in den Ruhestand.

Kommerzienrat Hermann Güttler, Inhaber der Firma W. Güttler, Besitzer des Arsenikbergwerks und der Hütte „Reicher Trost" in Reichenheim sowie der Pulverfabrik Maifritzdorf, ist am 10./1. 1906 im Alter von noch nicht 50 Jahren gestorben.

Hofrat Wilhelm Mayer, Dozent für Pharmakognosie in der Tübinger naturwissenschaftlichen Fakultät, ist im Alter von 72 Jahren gestorben.

Neue Bücher.

Adler, Dr. Frdr. Wolfg. Bemerkungen üb. die Metaphysik in der Ostwaldschen Energetik. Aus: „Vierteljahrsschr. f. wiss. Philosophie u. Soziologie". (II, 47 S.) gr. 8°. Leipzig, R. Reisland 1905. M 1.—

Ebert, G. Der Zugmesser in der Feuerungstechnik. (46 S. m. 1 Taf.) kl. 8°. Leipzig, J. J. Weber 1905. Geb. in Leinw. M 1.80

Ettinger, Dr. Mark. Die Regelung des Wettbewerbes im modernen Wirtschaftssystem. I. Tl.: Die Kartelle in Österreich. Eine orientier. Darstellg. der gesetzl. Bestimmgn. sowie der Vertragstechnik österreich. Unternehmerverbände unter Berücksicht. ihrer Struktur u. der herrsch. Preislehre. Mit e. Vorworte v. Hofr. Prof. Dr. Karl Menger. (LIX, 267 S.) gr. 8°. Wien, Manz 1905. M 6.80

Fresenius, Prof. Dr. H. Chemische u. physikalisch-chemische Untersuchung des Landgrafenbrunnens in Bad Homburg v. d. H. Ausgeführt im chem. Laboratorium Fresenius. gr. 8°. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1905. bar M —.80

— Chemische Untersuchung der Römer-Quelle in Bad Ems. Ausgeführt im chem. Laboratorium Fresenius. gr. 8°. Ebenda 1905. bar M —.80

Hemmelmayr, Frz. v., Realsch.-Prof. Priv.-Doz. Lehrbuch der anorganischen Chemie f. die 5. Klasse der Realschulen. Mit 40 Abbildgn. u. 1 Spektraltaf. in Farbendr. 3., verb. Aufl. (237 S.) 8°. Wien, F. Tempsky 1906. Geb. M 3.—

Hoff, Prof. J. H. van't. Untersuchungen üb. die Bildung ozeanischer Salzablagerungen. Lex. 8°. Berlin, G. Reimer. XLIV. Existenzgrenze v. Tachhydrit bei 83°. Mit J. d'Ans. (4 S.) 1905. bar M —.50

Digitized by Google

Jahresbericht der Pharmazie, hrsg. vom deutschen Apothekerverein. Bearb. v. Geh. Med.-R. Prof. Dr. Heinr. Beckurts. Unter Mitwirkg. v. DD. G. Frerichs u. Assist. H. Frerichs. 39. Jarg., 1904. (Der ganzen Reihe 64. Jahrg. 1. Tl. (S. 1—320.) gr. 8°. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht 1905. M 10.—

Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie. Handwörterbuch f. Apotheker, Ärzte u. Medizinalbeamte. Begründet v. DD. Ewald Geißler u. Jos. Moeller. 2., gänzlich umgearb. Aufl. Hrsg. v. Vorständen Proff. DD. Jos. Moeller u. Herm. Thoms. 6. Bd. (VII, 712 S. m. Abbildgn.) Lex. 8°. Wien, Urban & Schwarzenberg 1905. M 18.—; geb. in Halbfrz. M 20.50

Silberstein, J., Dr. Über e. neues Eisenphosphorpräparat (Hämostogen Löffler). (14 S.) 8°. Leipzig, B. Konegen 1905. bar M 1.—

Stelzner, Alfr. Wilh. Die Erzlagerstätten. Unter Zugrundelegg. der hinterlassenen Vorlesungsmanuskripte u. Aufzeichngn. bearb. v. Prof. Dr. Alfr. Bergeat. II. Hälfte. 1. Abtlg. (S. 471—812 m. 65 Abbildgn. u. 2 Karten.) Lex. 8°. Leipzig, A. Felix 1905. M 12.—

Storch, Prof. Dr. Karl. Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Veterinärmedizin, Hygiene u. Sanitätspolizei. Leitfaden zum Gebrauche f. Tierärzte u. Studierende. (XXIII, 369 S. m. 23 Abbildgn.) gr. 8°. Wien, W. Braumüller 1906. M 6.80; geb. in Leinw. M 8.40

Bücherbesprechungen.

Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlich-wichtiger Stoffe von C. Böhmer. Verlag von Paul Parey. Berlin 1906. M 3.50

Der vorliegende Leitfaden ist in erster Linie für Studierende der Landwirtschaft beim Arbeiten in landwirtschaftlichen und agrikulturchemischen Laboratorien bestimmt und wird diesem Zwecke durch seine Kürze, Übersichtlichkeit und genügende Vollständigkeit gut entsprechen. Der Inhalt des Leitfadens zerfällt in 1. Die mechanische Bodenanalyse; 2. Untersuchung der künstlichen Düngemittel; 3. Untersuchung der Futtermittel; 4. Bestimmung des Zuckergehaltes der Rübe; 5. Milchuntersuchung; 6. Zur chemischen Analyse des Bodens; 7. Herstellung der Lösungen. Bei der Auswahl der beschriebenen Methoden sind auch die vom internationalen Kongreß für angewandte Chemie und vom Verband Landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche vereinbarten Verfahren berücksichtigt worden, sodaß der Leitfaden nur bewährte Methoden enthält und zum Gebrauch für Landwirte empfohlen werden kann. *W. Roth.*

Untersuchung der Mineralöle und Fette. Von D. Holde. 408 S. Abb. Julius Springer, Berlin. Geb. M 10.—

Das Buch ist die zweite Auflage der „Untersuchung der Schmiermittel" und ist den Fortschritten der Wissenschaft in den ca. 9 Jahren seit seinem ersten Erscheinen entsprechend beträchtlich gewachsen. Zu begrüßen ist vor allem die Erweiterung durch die Prüfungsmethoden, die für Mineralölproduzenten von Interesse sind, so widmet Holde allein dem Petroleum und seinen Produkten ca. 70 Seiten. Nicht minder angebracht ist der Hinweis auf die Fabrikationsmethoden, und es wäre nur zu wünschen, daß sich das Buch in dieser Hinsicht noch weiter auswächst, vielleicht in einem gesondert herauszugebenden Teil, denn an einem Buche, das, auf moderner Grundlage aufgebaut, die Methoden der verschiedenen Zweige der Fett- und Mineralindustrie zusammenfaßt, ist tatsächlich Mangel. Auf S. 259 hätte vielleicht noch von Boyens Methode der Ozokerituntersuchung angeführt und S. 367 der sog. Benzinseifen Erwähnung getan werden können, die von Wichtigkeit für chemische Reinigungsanstalten sind. Wünschenswert wäre ferner eine Angabe über die Untersuchung der Kabelisolierungsmittel (Kabelwachs), die neuerdings in verschiedenster Zusammensetzung auf den Markt kommen. In allen anderen Fällen wird man das Buch wohl kaum vergeblich um Rat fragen, und die vorliegende zweite Auflage dürfte für den Interessenten ebenso unentbehrlich werden, wie es die erste war. *Graefe.*

Biochemie der Pflanzen. Von Dr. phil. et med. Friedrich Czapeck, o. ö. Professor der Botanik in Prag. 1. Band. Verlag von Gustav Fischer in Jena. 1905. Beide Bände M 19.00

Das vorliegende Buch ist einem eigenen Wunsche und Bedürfnis des Verf. entsprungen; er wollte eine möglichst vollständige und kritisch gesichtete Sammlung des pflanzenbiochemischen Tatsachenmaterials besitzen. Damit war in erster Linie die Gewähr dafür gegeben, daß etwas Gutes geleistet wurde.

Das Buch ist nicht für den Anfänger auf dem Gebiete der botanischen Physiologie gedacht. Es setzt, wie der Verf. im Vorwort sagt, die Kenntnisse in Botanik und Chemie, soweit sie in den theoretischen und praktischen Universitätsvorlesungen erworben werden, voraus und soll besonders als Nachschlagebuch und Literaturrepertorium bei der Orientierung über spezielle Fragen dienen.

In erster Linie ist das Buch bestimmt für die, die auf dem Gebiete der chemischen Physiologie der Pflanzen wissenschaftlich tätig sind. Doch ist sein Wirkungsbereich ein viel größerer; er erstreckt sich auf alle Zweige, die mit der chemischen Pflanzenphysiologie Berührungspunkte haben, auf Agrikulturchemie und Pflanzenbau, medizinische Physiologie und Bakteriologie, landwirtschaftliche und technische Mikrobiologie, Pharmazie usw.

Verf. weist darauf hin, daß gegenwärtig die Vertreter der medizinischen Physiologie und Pathologie mit größter Aufmerksamkeit die Fortschritte der botanischen Physiologie verfolgen. Man kann diese Tatsache mit Freude registrieren; es war die höchste Zeit; die Medizin wandelte viele Jahre lang falsche Bahnen.

Wenn man die Literatur verfolgt, so wird man zu dem Schluß kommen, daß zurzeit auf dem Gebiete der chemischen Biologie ganz außerordentlich stark gearbeitet wird. Allen Forschern auf diesem Gebiete wird das vorliegende Buch vortreffliche Dienste leisten. Die Literatur auf diesem Gebiete hat heute schon einen mächtigen Umfang angenommen; diese zu sammeln, war die Absicht des Verf. Er hat sich dieser Mühe mit außerordentlicher Gewissenhaftigkeit — man kann auch sagen mit höchst glücklichem Erfolge unterzogen. Man

Digitized by Google

kann wohl behaupten, daß eine vollkommene oder auch nur annähernd ebenso vollkommenere Zusammentragung der Literatur dieses weitverzweigten und viel bearbeiteten Gebietes wohl kaum ein andermal schon geleistet worden ist.

Verf. selbst gibt sich bescheiden nicht der Hoffnung hin, allerorts sämtliche wichtigen Arbeiten zitiert zu haben. Es hieße ihm aber seine höchst verdienstliche Arbeit schlecht lohnen, wollte man kleinlich tadeln, wo dies wirklich zutreffen sollte. Es dürfte vielmehr im Interesse des Herausgebers, ebenso auch im Interesse seines Werkes liegen, das einer großen Allgemeinheit zugute kommt, wenn die Forscher auf dem Gebiete der Biochemie — und deren gibt es nicht wenige — etwaige Unterlassungen oder Irrtümer, die sie bei der Benutzung des Buches entdecken, vermerken und dem Verf. mitteilen würden, damit später in einem Ergänzungshefte oder in der zweiten Auflage, die wir dem Buche recht bald wünschen, gut gemacht werden könnte, was in der ersten Auflage versäumt wurde.

Alles in allem — ein ganz vortreffliches Buch, das bald auf dem Arbeitstisch keines Biochemikers fehlen wird. *Prof. Dr. W. Windisch.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 29./1. 1906.

6*b*. St. 9485. Apparat zur Abscheidung von Vorlaufprodukten aus **Spiritus.** Zus. z. Anm. St. 9291. Fa. Max Strauch, Neisse. 6./4. 1905.

8*m*. K. 26 984. Verfahren zur Erzeugung von **Blauholzschwarz** auf Seide. Jacob Knup, Paterson, V. St. A. 16./3. 1904.

8*n*. B. 37 527. Verfahren zum **Ätzen** von **gefärbten Textilfasern.** Zus. z. Anm. B. 37 493. (B). 27./6. 1904.

12*a*. L. 20 291. Verfahren zur Beseitigung der **Krustenbildung** an den **Heizflächen** beim Eindampfen von Kristallen ausscheidende Lösungen. S. M. Lillie, Philadelphia. 21./11. 1904.

12*d*. L. 20 789. **Filterkörper.** Oswald Löffler und Dr. W. Weidle, Wien XVIII. 13./3. 1905.

12*n*. F. 19 200. Vorrichtung zur Oxydation von **Metallen.** Dr. L. Fink-Huguenot, Paris. 17./8. 1904.

12*o*. C. 13 506. Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner **Milchsäure** aus milchsauren Salzen. Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann, Güstrow i. M. 24./3. 1905.

12*o*. F. 16 871. Verfahren zur Darstellung einer **Acetylverbindung** der **Zellulose.** Zus. z. Pat. 159 524. (By). 28./10. 1902.

12*o*. F. 19 832. Verfahren zur Darstellung von **Cyanacetylharnstoff** und dessen Alkyl- unl Aryklderivaten. (By). 17./2. 1905.

12*o*. F. 20 156. Verfahren zur Darstellung von **Cyklocitrylidenessigsäure** aus aliphatischer Citrylidenessigsäure durch Einwirkung von Säuren. (By). 26./1. 1905.

12*o*. K. 30 328. Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter Verbindungen der **Citralreihe.** Zus. z. Pat. 164 366. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 13./9. 1905.

12*o*. K. 30 340. Verfahren zur Darstellung aromatischer **Sulfinsäuren.** Dieselben. 15./9. 1905.

12*o*. V. 5786. Verfahren zur Herstellung von **Anhydriden** der einbasischen **organischen Säuren.** Zus. z. Pat. 161 882. Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M. 30./11. 1904.

12*o*. V. 5816. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der **Gallussäure** mit **Formaldehyd** und **Harnstoff** oder mit Formaldehyd und Urethanen. Zus. z. Pat. 160 273. Dr. Arnold Voswinkel, Berlin. 22./12. 1904.

12*p*. B. 36 755. Verfahren zur Darstellung von **Benzanthronchinolinen.** (B). 25./3. 1904.

12*p*. F. 19 756. Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des **Alizarinblaues** bzw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers. (By). 30./1. 1905.

12*p*. H. 35 512. Verfahren zur Darstellung von 3-Methyl- und **1. 3-Dimethyl-4-amino-2, 6-dioxypyrimidin.** Dr. Paul Höring und Dr. Fritz Baum, Berlin. 9./6. 1905.

12*p*. T. 9793. Verfahren zur Darstellung von **C-C-Dialkylbarbitursäuren.** Dr. W. Traube, Berlin. 13./7. 1904.

12*q*. F. 18 939. Verfahren zur Darstellung von chlorsubstituierten **Chinizarinen.** (M). 4./6. 1904.

21*d*. M. 27 485. Verfahren zur Herstellung geschichteter Blocks aus **Graphit.** The Morgan Crucible Company, Limited, Battersea Works, Battersea, London. 13./5. 1905.

21*f*. S. 21 196. Verfahren zur Herstellung von Glühlampen mit **Metallglühfäden.** Zus. z. Pat. 159 027. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 31./5. 1905.

21*h*. S. 18 091. Elektrisch geheizter **Verbrennungsofen** für chemische Zwecke. Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. 30. 5. 1903,

22*e*. O. 4818. Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten roten **Monoazofarbstoffs.** Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. 20./3. 1905.

22*f*. F. 20 229. Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in **Fetten** und in **Ölen** löslichen Salzen **organischer Farbbasen.** (M). 19./5. 1905.

23*e*. M. 27 730. Kocher zur Herstellung von **Harzleim.** Carl Mayr, Langenthal bei Hirschhorn a. Neckar. 20./6. 1905.

26*b*. G. 21 374. **Acetylenentwickler** mit mehreren, unter Wasser nach Bedarf zu öffnenden Carbidbehältern. Henriette Caesar, geb. Schlaudraff, Elberfeld, Sedanstr. 26. 22./5. 1905.

26*d*. B. 38 399. Verfahren, in Generatoren erzeugte **Gase** von **schwefliger Säure** zu **befreien.** Deutsche Bauke-Gas G. m. b. H., Berlin. 31./10. 1904.

29*a*. F. 19 268. Vorrichtung zur Herstellung **künstlicher Fäden.** Ernst Willy Friedrich, Brüssel. 7./9. 1904.

29*a*. F. 20 252. Vorrichtung zur Trennung von **Kunstfäden** von der **Erstarrungsflüssigkeit** und zum Aufspulen dieser Fäden. Derselbe. 7./9. 1904.

29*b*. F. 19 223. Verfahren zur Herstellung von **Kupferoxydzelluloselösungen.** Derselbe. 25./8. 1904.

29*b*. F. 19 226. Verfahren zur Herstellung von **Kunstfäden.** Derselbe. 26./8. 1904.

29*b*. S. 21 041. Verfahren zur Herstellung **künstlicher Seide.** Société Anonyme des Plaques & Papiers Photographiques A. Lumiere & ses fils, Lyon. 29./4. 1905.

40*a*. L. 20 489. **Amalgamator** mit paarweise angeordneten amalgamierten Kupferplatten, zwischen welchen der goldhaltige Schlamm o. dgl. hindurch geführt wird. B. A. Langridge, Boulder, V. St. A. 9./1. 1905.

Digitized by Google

Klasse:

40*a*. U. 2675. Vorrichtung zum Abstechen von **Zink** aus den Vorlagen direkt in Formen. Dr. Ing. O. Unger, Eichenau bei Rosdzin-Schoppinitz. 10./6. 1905.

40*a*. W. 23 702. Verfahren zur Erzeugung von **Kupfer** aus totgerösteten oder oxydischen Kupfererzen durch Reduktion mit Kohle unter Zusatz von Zuschlägen. P. Weiller, Wien, und A. Weiller, Triest. 5./4. 1905.

48*a*. P. 13 246. Verfahren zur galvanotechnischen und elektrometallurgischen **Zinkabscheidung** unter Anwendung von Borsäure oder deren Verbindungen enthaltenden Zinksalzbädern. Dr. H. Paweck, Wien. 7./1. 1902.

48*d*. P. 17 336. Verfahren zum **Härten** von **Kupfer** oder dessen Legierungen mittels Kupfersulfat. C. R. Plumer, geb. Lundberg, Seattle, Washington. 9./6. 1905.

53*k*. M. 25 680. Verfahren zur Herstellung von aromatischem **Fleischmehl**. E. Maragliano, Genua. 20./6. 1904.

Reichsanzeiger vom 1./2. 1906.

4*f*. H. 34 143. Verfahren, **Gasglühkörper** haltbar zu machen. Elma Hirsch, geb. Schönrock, Berlin. 12./11. 1904.

8*a*. H. 34 471. Kessel zum Kochen, Färben und **Imprägnieren** von **Geweben** in breitem Zustande unter Umwickeln des Gewebes im Kesselinneren. Adolph Leupold, Dresden-A., 6./1. 1905.

8*n*. B. 40 023. Verfahren zum **Weiß-** und **Buntätzen** gefärbter Böden. Zus. z. Pat. 167 530. (B). 20./5. 1905.

12*d*. H. 30 456. Selbsttätig kippender Verteilungstisch, insbesondere für **Filteranlagen** mit mehreren Filterbeeten. R. Harvey und Ch. J. Bruce, Sydney. 2./5. 1903.

12*i*. N. 7671. **Kondensationsvorrichtung** für Gase und Dämpfe, z. B. für Salzsäure, mit ihre Wände durchdringenden Kühlrohren. H. H. Niedenführ, Halensee. 31./1. 1905.

12*m*. B. 40 530. Verfahren zur Trennung der **Beryllerde** von Tonerde und event. Eisen. Dr. F. Braun und Dr. G. van Oordt, Mannheim. 15./7. 1905.

12*o*. C. 13 322. Verfahren zur Herstellung von **Antimondoppellaktat** mittels Calciumlaktat. Chemische Werke Schuster & Wilhelmy, A.-G., Görlitz. 20./1. 1905.

12*o*. C. 13 656. Verfahren zur Darstellung von **Trichloräthylen** aus symmetrischem Tetrachloräthan. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 26./5. 1905.

12*o*. F. 19 861. Verfahren zur Darstellung von **Methionsäurechlorid**. (By). 21./2. 1905.

12*p*. F. 19 754. Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten **Chinolinderivaten** der **Antrachinonreihe**. (M). 30./1. 1905.

12*q*. F. 20 169. Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des **Guajakols**, Kreosots und deren Derivaten. (By). 5./5. 1905.

18*c*. L. 19 559. **Zementierverfahren** für Eisen und Stahl mittels Kohle. Carlo Lamargese, Rom. 10./11. 1903.

22*a*. O. 4294. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten **Monoazofarbstoffs** für Wolle. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt. 30./7. 1903.

22*d*. A. 10 989. Verfahren zur Darstellung gelber **Schwefelfarbstoffe**. (A). 24./5. 1904.

Klasse:

22*f*. St. 8776. Verfahren zur Darstellung von **Schwefelzink**. Zus. z. Pat. 167 172. H. W. de Stucklé, Dieuze. 22./3. 1904.

23*f*. Sch. 23 521. Vorrichtung zur Herstellung komprimierter **Seifenstangen** aus flüssiger Seifenmasse, bei der mehrere einerseits in einen gemeinsamen Druckbehälter mündende, andererseits durch eine bewegliche Platte verschließbare wagerechte Formrohre in einem gemeinsamen Kühlbehälter angeordnet sind. Ph. H. Schrauth jr., Frankfurt a. M. 15./3. 1905.

39*a*. K. 26 401. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von **Zelluloidgegenständen**. Offenbacher Celluloid- & Kautschukwarenfabrik Kohl & Wengenroth, Offenbach a. M. 4./12. 1903.

Eingetragene Wortzeichen.

Acetinor für pharmazeutische Produkte, Seifen, Parfümerien usw. Franz Schwarzlose, Berlin.

Arminia für Seifen, Parfümerien usw. Waldheimer Parfümerie- und Toiletteseifen-Fabrik A. H. A. Bergmann.

Beß für Farben und Lacke, chemische Produkte usw. Rosenzweig & Baumann, Kasseler Farben-, Glasuren- und Lackfabrik, Kassel.

Candilys für Eau de Cologne, kosmetische Präparate, Parfümerien, Seifen usw. Gustav Lohse, Berlin.

Citrocoll für Heil- und Arzneimittel. Chemische Fabrik Falkenberg, M. Seeger, Falkenberg-Grünau b. Berlin.

Cordiale für Parfümerien, kosmetische Präparate, Seifen usw. Eau de Cologne- u. Parfümerie-Fabrik „Glockengasse Nr. 4711" Ferd. Mülhens, Köln a. Rh.

Globus-Kieselkreide für kieselarme Tonerde, Putzpulver. Fritz Schulz jun. A.-G., Leipzig.

Hansa für Bleichsoda, Chlorkalk, Stiefelwichse usw. Bergische Anilin- und Sodafabrik L. Lettermann, Elberfeld.

Heimalol für Präparate zum Schutz gegen feuchte Wände. Bernard Heimann, Röllinghausen i. W.

Helical-Öl für Fußbodenöle. Deutsch-Amerikanische Helical-Öl-Fabrik, Zentrale: Adolf Steiner, Leipzig.

Laudal für Eiweißpräparate. Lausalx & Lindt, Frankfurt a. M.

Manico für Parfümerien, Seifen usw. Kronen-Parfümerie E. H. Leismann, Düsseldorf.

Mayrol für Stoffimprägnierungsmittel. E. Mayer, Berlin.

O-Pa-Sol für chemisch-pharmazeutische Präparate, Drogen, Seifen, Parfümerien usw. Dr. Friedrich Tetzner, Altona-Ottensen.

Perlucoplast für div. chem.-technische Präparate usw. Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich, Helfenberg b. Dresden.

Rubinose für Heilmittel. A. Kloß, Dresden.

Saeldin für technische Fette, Lederkonservierungsmittel, Schmieren usw. K. v. Koeppel, Pasing (Bayern).

Sanguinose für pharmazeutische Präparate. H. Wolfrum & Co., Augsburg.

Sonnenglanz für Stärke, Seife usw. G. Wedehase, Gingen a. Fils.

Torfol für Seifen, Salben, Ingredenzien für Bäder usw. Keßler & Co., Berlin.

Ysotta für Seifen, Putzmittel, Parfümerien usw. Fa. A. Nichterlein, Berlin.

Digitized by Google

Patentliste des Auslandes.

Herstellung von **Ätzalkalien.** Henry S. Blackmore, Mount Vernon, N. Y. Amer. 809 088—809 089. (Veröffentl. 2./1.)

Verwendung eines aktiven Materials zur Herstellung von **Akkumulatoren.** Jeantaud. Engl. 52/1906. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung von Aminobenzoesäureestern der **Alkine** (Aminoalkohole). (M). Belg. 188 404. (Ert. 15./12. 1905.)

Herstellung von **Anilinschwarz** auf Pflanzenfasern, Garnen und Geweben. Singer und Bradford Dyers Association Ltd. Engl. 17 218/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Gelber **Anthracenfarbstoff.** Max Kugel, Wiesdorf. Amer. 808 762. Übertr. (By). (Veröffentl. 1./2.)

Neue Reihe von Derivaten und Farbstoffen der **Anthracenreihe** und ihre Anwendung in Färberei und Druckerei. (B). Belg. 188 360. Zusatz zu 181 543. (Ert. 15./12. 1905.)

Roter **Azofarbstoff.** J. Hagenbach. Amer. 808 919. Übertr. (Geigy). (Veröffentl. 1./2.)

Maschine zur Herstellung von **Bleiweiß.** Scott. Engl. 23 915/1904. (Veröffentl. 1./2.)

Verfahren zum **Destillieren** und Kondensieren. John S. Forbes, Philadelphia, Pa. Amer. 808 649. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung von **Dialkylmalonylharnstoffen.** (M). Engl. 26 275/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Benzoylchloridderivat des β-Äthyltetramethyl**diaminoglycerins.** Fritz Hofmann. Amer. 808 748. Übertr. (By). (Veröffentl. 1./2.)

β-Substituierte Ester des **Diaminoglycerins.** Fritz Hofmann. Amer. 808 747. Übertr. (By). (Veröffentl. 1./2.)

Erzeugung von **Eisenerzbriketts.** Weiß. Engl. 17 844a/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung beständiger, nichtalkoholischer **Eisenverbindung.** C. Dieterich, Helfenberg. Amer. 809 101. (Veröffentl. 1./2.)

Elektrische Öfen. Soc. Anon. electrométallurgique Procédés Paul Girod. Engl. 25 174/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Elektrolytischer Apparat. H. S. Blackmore, Mount Vernon, N. Y. Amer. 808 985. (Veröffentl. 1./2.)

Erzeugung von Zirkulation bei **elektrolytischen** Verfahren. H. Koller, Wien und P. Askenasy, Nürnberg. Amer. 819 116. (Veröffentl. 1./2.)

Behandlung von **Erzen.** J. H. Haynes und W. D. Engle. Amer. 808 839. Übertr. The Dolores Refining Co. (Veröffentl. 1./2.)

Benutzung von Hitze für die Behandlung von **Erzen** und metallhaltigem Sande. W. J. Jackson, San Francisco, Cal. Amer. 808 754. (Veröffentl. 1./2.)

Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender **Fäden** durch Fällung von Zellulose in alkalischen Lösungen. Soc. Gén. de la Soie Artificielle Linkmeyer, St. Gilles. Belg. 188 519. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat zur Aufnahme und Verflüssigung von **Fäkalien.** L. Meyer, Issy lez-Moulineaux. Belg. 188 403. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat zur Extraktion von **Fetten** mittels Kohlenstofftetrachlorid. Bernard. Engl. 18 766/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Erzeugung nicht absorbierender **Films,** Blätter und Schnüre. Blainsdell. Engl. 3098/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Konservierung lebender **Fische.** S. Stephan, London. Belg. 188 585. (Ert. 15./12. 1905.)

Filtrations-, Reinigungs- und Dekantationsapparat. H. Desrumeaux, Paris. Amer. 809 099. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung eines fettfreien **Fischextrakts** aus fetten Fischen. P. Hagen, Hannover. Belg. 188 468. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat zum Kochen unreiner **Flüssigkeiten,** welche während des Kochens feste Bestandteile absetzen. H. Kestner, Mülhausen. Belg. 188 488. (Ert. 15./12. 1905.)

Filter zum Reinigen von **Flüssigkeiten** besonders für die Extraktion von Ölen aus Kondenswasser. Milne. Engl. 12 716/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Verfahren und Apparat zur Erzeugung brennbarer **Gase** mittels pulverförmiger Brennstoffe. G. Marconnet., Paris. Belg. 188 376. Zusatz zu 181 852. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat zum Entwässern komprimierter **Gase.** R. P. Pictet, Steglitz. Amer. 809 219. (Veröffentl. 1./2.)

Apparat zur Trennung von **Gasen** aus ihren Mischungen. Derselbe. Amer. 809 218. (Veröffentl. 1./2.)

Behandlung von Fäden oder röhrenförmigen Geweben für **Glühstrümpfe.** A. J. van Vriesland, Scheveningen. Belg. 188 415. (Ert. 15./12. 1905.)

Nutzbarmachung der **Hochofenschlacken.** G. L. Lamort, Sierck. Belg. 188 338. (Ert. 15./12. 1905.)

Flüssigkeit zum Imprägnieren von **Holz.** K. H. Wolmann, Idaweiche O/S. Belg. 188 294. (Ert. 15./12. 1905.)

Indigoweißpräparate. (M). Engl. 4647/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Verfahren zur Herstellung künstlicher **Kohlensäurebäder.** Majert & Majert. Engl. 24 854/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung von **Korkmasse.** Matas y Rodes. Engl. 248, 248a/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Metallurgie von **Kupfer** und **Blei.** J. Gathy, Mons. Belg. 188 614. (Ert. 15./12. 1905.)

Mischungen von **Linoxyn** und ihre Anwendung. A. E. Bretmacher, Paris. Belg. 188 441. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat zur Bewegung von **Lösungen** bei der elektrischen Abscheidung von Metallen. W. C. Wood und B. Oaksford, London. Amer. 808 798. (Veröffentl. 1./2.)

Verflüssigung von **Luft** und Gewinnung von **Sauerstoff** mit oder ohne Wiedergewinnung von Arbeit. R. Mewes, Berlin. Belg. 188 346. (Ert. 15./12. 1905.)

Flüssiges unveränderliches Produkt zur Reinigung und Erhaltung von **Metallen.** C. J. Lacoste, Brüssel. Belg. 188 343. (Ert. 15./12. 1905.)

Behandlung von **Metallen** mit Hilfe des Lichtbogens. V. Mitkevitch, St. Petersburg. Belg. 188 429. (Ert. 15./12. 1905.)

Verfahren zum Reinigen **metallhaltiger** Materialien. King. Engl. 15 367/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Milchkonserve. Sarason, Berlin. Amer. 809 138. Übertr. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. (Veröffentl. 1./2.)

Raffinieren von **Mineralölen.** The Alcohol Syndicate Limited, London. Belg. 188 448. Zusatz zu 170 506. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat zur Filtration schwerer **Öle** für Schmierzwecke. Rattray. Engl. 21 708/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung von **Papiermasse.** Des Varannes und D. Vains. Engl. 505/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Digitized by Google

Entfernung von Schwefel aus schwefelhaltigen Bestandteilen des **Petroleums.** Henry S. Blackmore, Mount Vernon, N. Y. Amer. 809 086 809 087. Übertr. Bradford Utility Oil Co. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung farbiger **Photographien.** (M). Engl. 7557/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Schönen und Schützen **photographischer Flächen.** Blaisdell. Engl. 639/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Reinigungsmittel und Herstellung derselben. Heys. Engl. 17 999/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung von **Schmierölen.** Klever. Engl. 27 254/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Unlösliche **Seife.** Krebitz. Engl. 4092 1905. (Veröffentl. 1./2.)

Sekundärbatterie. Meusnier & Mounier. Engl. 521/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Behandlung von **Siloxicon.** Seaboldt. Engl. 17 890/1906. (Veröffentl. 1./2.)

Verfahren zur Herstellung von Sicherheits**sprengkapseln.** Gehre. Engl. 19 402/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Sprengstoffe. Reschke. Engl. 24 780 1905. (Veröffentl. 1./2.)

Herstellung von Sicherheits**sprengstoffen.** F. Volpert, Dortmund. Belg. 188 390. (Ert. 15./12. 1905.)

Pulverisieren von **Thomasschlacken.** T. Kalinowsky, Biebrich a. Rh. Belg. 188 374. (Ert. 15./12. 1905.)

Ofen zur Herstellung oder Wiederbelebung von **Tier-** und anderer **Kohle.** Buchanan. Engl. 4925/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Entfetten von Roh**wolle** mittels Elektrizität. J. M. Brandot, Tourcoing, Frankreich. Belg. 188 453. (Ert. 15./12. 1905.)

Apparat, um **Zeichnungen** und Dokumente **durchsichtig** und wasserdicht zu machen. Charles L. Crabb, Neu-York. Amer. 808 901. (Veröffentl. 1./2.)

Schmelzen von **Zinkschlacke,** Barry. Engl. 7154/1905. (Veröffentl. 1./2.)

Extraktion von **Zucker** aus Melasse. R. Battistoni und R. Rotello, Ancona und Venedig. Belg. 188 592. (Ert. 15./12. 1905.)

Extraktion von Korn**zucker** aus Abläufen des ersten Produkts. W. Raabe, Broistedt bei Braunschweig. Belg. 188 297. (Ert. 15./12. 1905.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein für Mittel- und Niederschlesien.

Der Vorstand des Bezirksvereins setzt sich für das Jahr 1906 wie folgt zusammen:

Dr. R. Woy, Vorsitzender; Dr. E. Richters, Stellvertreter; Dr. G. Karau, Schriftführer; Dr. F. A. Basse, Stellvertreter; Direktor E. Milde, Kassenwart; Prof. Dr. Felix, B. Ahrens, Dr. L. Gottstein, Prof. Dr. Hulwa Beisitzer.

Vertreter zum Vorstandsrat Dr. Woy, Stellvertreter Dr. E. Richters.

Bezirksverein an der Saar.

Der Vorstand des Bezirksvereins besteht für 1906 aus folgenden Mitgliedern:

V. Meurer, Vorsitzender; W. Steffen, Stellvertreter; V. Meurer, Schriftführer; Dr. Schröder, Kassierer; Dr. Schulz, Beisitzer.

Vertreter zum Vorstandsrat V. Meurer, Stellvertreter W. Steffen.

Bezirksverein Oberschlesien.

In der Hauptversammlung des Bezirksvereins wurde am 20./1. für 1906 der folgende Vorstand gewählt:

Direktor F. Russig, Vorsitzender; Chefchemiker A. Vita, Stellvertreter; E. Täger, Schriftführer; O. Meißner, Stellvertreter; Hütteninspektor Petersen, Kassenwart.

Vertreter zum Vorstandsrat Direktor F. Russig, Stellvertreter A. Vita.

Bezirksverein Frankfurt a. M.

Für das Jahr 1906 wurde folgender Vorstand gewählt:

Dr. H. Becker, Vorsitzender; M. Epting, Höchst a. M., und Prof. Dr. W. Fresenius, Wiesbaden, Stellvertreter; O. Wentzky, Frankfurt a. M., Dr. Th. Meyer, Offenbach a. M., Schriftführer; J. Pfleger, Kassenwart.

Bezirksverein Belgien.

Auf der Hauptversammlung des Bezirksvereins ist für das Jahr 1906 der folgende Vorstand gewählt worden:

Dr. A. Zanner, Lacken, Vorsitzender; Dr. H. Vollberg, Dr. A. Wermund, Stellvertreter; Dr. F. Groll, Schriftführer; Dr. H. Besecke, Stellvertreter; R. Drosten, Kassenwart.

Vertreter zum Vorstandsrat Dr. A. Zanner, Stellvertreter Dr. A. Wermund.

Bezirksverein Berlin.

Auf der Hauptversammlung des Bezirksvereins ist für das Jahr 1906 der folgende Vorstand gewählt worden:

Dr. Wilhelm Ackermann, Vorsitzender; Dr. Paul Obermüller, Stellvertreter; J. Bronn, Schriftführer; Dr. F. Wiedermann, Stellvertreter; H. Schimmel, Kassenwart.

Vertreter zum Vorstandsrat Dr. H. Kast, Stellvertreter Dr. A. Koch.

Württembergischer Bezirksverein.

Sitzung am 12./1. 1906. Vorsitzender Prof. Hugo Kauffmann, Schriftführer Dr. Röhm. Anwesend 29 Mitglieder, 8 Gäste.

Prof. Hugo Kauffmann sprach: „Über die Umwandlungen der radioaktiven Elemente", und gab einen Überblick über die neueren Forschungen und Anschauungen auf dem Gebiete der Radioaktivität. Zum Schlusse zeigte er ein Spinthariskop vor, das im wesentlichen

Digitized by Google

aus einem Sidotblendenschirm besteht, vor welchem ein Splitter Radiumsalz und ein Mikroskop angebracht ist. Betrachtet man im Dunkeln durch das Mikroskop den Schirm, so bemerkt man kein gleichmäßiges Leuchten, sondern ein herrliches Funkeln, dessen Zustandekommen nach Crookes durch das Bombardement zu erklären ist, welches die vom Radium abgeschleuderten materiellen α-Teilchen auf den Schirm ausüben.

Anschließend hielt Dr. Seel seinen angekündigten Vortrag über:

„Desinfektionsmittel, mit besonderer Berücksichtigung neuer Präparate".

Der Vortragende gab wegen der bereits sehr vorgeschrittenen Zeit nur noch einen Überblick über die Fortschritte, welche die chemische Technik in den letzten Jahrzehnten bei der Herstellung von Desinfektionsmitteln, sowohl für Zwecke der rohen Desinfektion, als auch für die der chirurgischen Antisepsis gemacht hat.

Als typisches Beispiel hierfür führte er aus der Industrie des Steinkohlenteers das Phenol und dessen homologe Verbindungen an und zeigte, welche Verbesserungen vorgenommen werden mußten, um für das sehr giftige und ätzende Phenol (die sogenannte Carbolsäure) brauchbare Ersatzmittel zu schaffen; als solche demonstrierte er in erster Linie die Kresole, die anfangs als rohe Carbolsäure in unreinem Zustande, später in reiner Form als Trikresol in den Handel kamen und eine hinreichende Löslichkeit für Desinfektionszwecke besaßen; gerade zur Erzielung besserer Löslichkeit mußten viele Versuche gemacht werden, die auch von Erfolg gekrönt waren; denn es erschien bereits 1891 das „Solveol", welches eine Lösung der Kresole in kresotinsaurem Natrium darstellt, ferner das „Solutol", ein durch Kresolnatrium löslich gemachtes Kresol; besonders bekannt ist das Lysol, das durch Auflösen der Kresole in schmelzender Kaliseife bereitet wird und sich dann leicht im Wasser löst; infolge dieser Eigenschaft und seiner durch den hohen Kresolgehalt bedingten guten Desinfektionskraft wird dieses Mittel vielfach verwendet; leider neuerdings aber auch sehr häufig infolge seiner Giftigkeit von Selbstmördern, denn es ist ein im Handel freigegebenes Mittel, d. h. kann in jeder Apotheke oder Drogerie ohne ärztliche Verordnung oder Giftschein gekauft werden; dies ist um so unbegreiflicher, als die Giftigkeit des Lysols schon lange bekannt ist und schon vor Jahren auf Grund einwandsfreier wissenschaftlicher Untersuchungen die Entziehung des Lysols aus dem freien Verkehr beantragt wurde; erst jetzt will die Behörde daran gehen, das Lysol wie andere Gifte dem freien Verkehr zu entziehen, nachdem die Kenntnis der Giftwirkung desselben so populär geworden ist, daß bereits ein bekanntes Witzblatt von einer in Berlin gegründeten Lysolkneipe berichtet, in welcher vor dem Genusse des Getränkes dessen Bezahlung und das übliche Trinkgeld verlangt wird.

Nach dieser Abschweifung über die Giftigkeit des Lysols und anderer ähnlicher Präparate sowie über den Grund der verschiedenen Desinfektionskraft der Kresolpräparate ging der Vortragende wieder zu den mehr chemischen Eigenschaften der Desinfektionsmittel über und demonstrierte eine Anzahl kresolhaltiger Mittel, welche von der Firma Nördlinger in Flörsheim seit Jahren in den Handel kommen unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Krelution, Kremulsion, Kresol pur. liquefactum, Saprol usw. Einige dieser Präparate hat der Vortragende vor Jahren schon untersucht mit dem Resultate, daß sie stets den angegebenen Gehalt an Kresolen besaßen und die in der Offerte versprochene Wirkung hatten.

Einen bedeutenden Fortschritt in der Chemie der Kresole hat die Firma Hauff & Comp. in Feuerbach erzielt durch Reindarstellung der drei isomeren Kresole, der ortho-, meta- und para-Verbindung, von denen namentlich das meta-Kresol ganz besonders für die Wundbehandlung und Desinfektion der chirurgischen Instrumente geeignet ist; es lag daher nahe, dasselbe in Form von Tabletten, analog den bekannten Sublimatpastillen in der Medizin zur gefahrlosen und bequemen Mitnahme für die Praxis einzuführen. Dies gelang trotz der durch den flüssigen Aggregatzustand zu überwindenden Schwierigkeiten im Jahre 1904 dem Stuttgarter Apotheker Seeger, der das m-Kresol-Hauff mit Hilfe von Seife und dergl. zu festen Pastillen formte und unter der Bezeichnung „Segerin" in den Verkehr brachte. Dieselben sollen sich wegen ihrer leichten Dosierung großer Beliebtheit bei den Ärzten erfreuen und in vielen Krankenhäusern usw. eingeführt sein.

Ungefähr gleichzeitig ist es dem Chemiker Gentsch gelungen, das m-Kresol selbst in feste Form zu bringen, indem er anfangs auf umständliche Weise mit Hilfe organischer Lösungsmittel und Pottasche, später direkt durch Alkali eine feste Doppelverbindung, bestehend aus einem Molekül m-Kresolkalium und drei Molekülen m-Kresol

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ OK \end{matrix} \right. \cdot 3\ C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} \right.$$

darstellte; dieselbe läßt sich leicht mit 20% fester Seife zu Tabletten formen, welche nahezu 75% m-Kresol enthalten und unter dem Namen „Metakalin" von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Comp. in Elberfeld in den Handel gebracht werden. Mit diesem Präparate und besonders den Tabletten hat der Vortragende selbst seit Oktober 1905 chemische und pharmakologische Versuche angestellt, welche den Erwartungen vollkommen entsprachen.

Den Ärzten ist somit durch die Bemühungen der chemischen Technik in dem m-Kresol ein Präparat in die Hand gegeben, das bequem auf die Praxis mitgenommen werden kann und für die Desinfektion nicht nur der Hände und Instrumente, sondern auch der Wunden als vorzügliches Mittel bekannt ist.

Sodann ging der Vortragende noch kurz auf die Schilderung einer anderen wichtigen Gruppe von Desinfektionsmitteln, den ebenfalls sehr beliebten Formaldehydpräparaten ein und demonstrierte u. a. das Lysoform, eine formaldehydhaltige Kaliseife, Lysol-Lysoform oder Carbollysoform, Mischung aus 5 Lysol und 1 Lysoform, das Septoform, Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Verbindungen der Terpen, Naphtalin- und Phenolgruppe, gelöst in weingeistigem Kaliumlinoleat; das letztere ist be-

Digitized by Google

kanntlich als desodorisierendes Mittel beliebt, doch hat es wie alle verseiften, weniger giftigen und nicht mehr riechenden Formaldehydpräparate den Nachteil, daß es schwächer desinfizierend wirkt als die obengenannten Kresolpräparate. Sodann wurde noch der schon vielfach bekannte Formaldehyd-Desinfektionsapparat (System Flügge) gezeigt und erläutert, der sich zur Wohnungsdesinfektion bei verschiedenen Infektionskrankheiten gut bewährt hat und auch in der hiesigen Stadt eingeführt ist.

Zum Schlusse machte der Vortragende noch kurze Mitteilung über seine chemischen und pharmakologischen Untersuchungen mit Isoform, p-Jodoanisol

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} OCH_3 \\ JO_2 \end{matrix} \right.$$

das als Trockenantiseptikum und besonders als Ersatz für das sehr unangenehm riechende und giftige Jodoform in den letzten Jahren von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst eingeführt wurde; das wirksame Agens bei dieser Verbindung ist der Sauerstoff, dessen desinfizierende Eigenschaften auch schon lange bekannt sind. Das p-Jodoanisol hat sich besonders als Dauerantiseptikum und Desodorans bewährt, was der Vortragende an Hand seiner bisherigen Versuche auch bestätigen kann. *Röhm.*

Bezirksverein Neu-York.

Am 20./10. 1905 vereinigten sich die Mitglieder des Bezirksvereins sowie diejenigen der Society of Chemical Industry zur ersten Versammlung dieser Saison. Es wurde dort über die Sitzungen der Society of Chemical Industry in London sowie über die Besuche technischer Anlagen in England berichtet. Da eine große Anzahl unserer Mitglieder zu der Londoner Hauptversammlung gereist waren, und auch verschiedene der Herren damit den Besuch der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Bremen am 14./7. 1905 verbanden, wurde an unserem ersten Sitzungsabend eine Reihe höchst interessanter Mitteilungen über die Erlebnisse und Beobachtungen der einzelnen Mitglieder dargeboten.

Die von den Herren Dr. Schweitzer, M. Toch, Prof. Coblentz u. a. während der Reise und des Aufenthalts in Europa gewonnenen Momentaufnahmen trugen viel zur Unterhaltung und zum Erfolg dieses glänzenden ersten Abends im Vereinshause (Chemists Club) bei.

Die zweite Sitzung fand am 24./11. 1905 statt; es standen die folgenden Vorträge auf dem Programm: Allen Rogers: „Neue Methode zur Enthaarung von Fellen und Häuten. J. Alexander: „Wertbestimmung und Verwendung von Leim und Gelatine". A. H. Richards: „Über die Existenz von bromiger Säure."

An jeden dieser Vorträge schloß sich die übliche Debatte; die Herren Alexander und Rogers hatten durch Ausstellung einer Anzahl einschlägiger Produkte — gefärbtes Luxusleder sowie aus Leim und Gelatine hergestellter Gegenstände — das allgemeine Interesse zu erhöhen verstanden.

Es wurde in dieser Sitzung beschlossen, die Dezemberversammlung ausfallen zu lassen, da der vorgemerkte Abend auf den zweiten Tag vor dem Weihnachtsfeste fiel. Es wird demnach die Generalversammlung und Vorstandswahl erst am 19./1. 1906 stattfinden.

Bei den sich anschließenden Kommersen führte Dr. Schweitzer mit bekanntem Geschick den Vorsitz. *G. Drobegg.*

Oberrheinischer Bezirksverein.

Robert Haass †.

Am 22. Dezember 1905 ist der Laboratoriumsvorstand der Großh. badischen chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, Prof. Dr. Robert Haaß, im Alter von 57 Jahren gestorben. Mit ihm ist einer der seltenen Männer geschieden, die ein Stolz unseres Standes sind, weil sie mit der vollkommnen Erfüllung ihrer Berufsaufgaben eine persönliche Bedeutung verbinden, die ihnen weit über den Kreis der Berufsgenossen hinaus Verehrung und Liebe erwirbt.

Ein Schüler Bunsens, unter dessen Leitung er von 1865—1867 in Heidelberg seine chemische Ausbildung begann, ist er sein Leben lang analytischen Interessen zugewandt geblieben. Bunsens Empfehlung führte ihn, nachdem er seine Studien in Karlsruhe (1867—1869) beendet hatte, 1871 als Chemiker in ein Bergwerk nach Irun (Pyrenäen), von wo ihn nach $1^1/_4$ Jahren carlistische Unruhen vertrieben. Danach war er ein zweites Mal im Hüttenwesen von 1873—1875 tätig, indem er auf dem Burbacher Werke im Saargebiet als Chemiker arbeitete. Die letzten dreißig Jahre seines Lebens hat er dauernd in Karlsruhe gewirkt, zunächst in dem landwirtschaftlich-chemischen Laboratorium von Dr. Blankenhorn, in welchem er schon nach beendetem Studium vor der Übersiedlung nach Spanien eine Zeitlang beschäftigt gewesen war, dann seit 1876 als Chemiker der Badischen Staatsbahn und seit 1878 zugleich in dem Dienste der chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, deren Laboratoriumsvorstand er bis zu seinem Ende war.

Er kannte keinen äußeren Ehrgeiz im Beruf, aber anvertraute Pflichten nahm er mit einer unbegrenzten Hingabe wahr, die seiner stets schwankenden Gesundheit oft Eintrag tat.

Er kannte auch keinen äußeren Ehrgeiz im Leben, aber er besaß eine Herzensgüte, die jeden gewann, und eine innere Vornehmheit, die jedem ein Vorbild war.

Die Neigung, öffentlich hervor zu treten, war ihm fremd, aber er war ein Dichter, der Vaterlandsempfinden und Naturfreude so rein und kraftvoll auszusprechen wußte, daß seine Lieder noch lange die Menschen erfreuen werden, wenn wir alle gegangen sind, die jetzt um ihn trauern.

F. Haber.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 7.** 16. Februar 1906.

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

L. M. Wohlgemuth: Zur Begründung einer chemischen Reichsanstalt 273.
H. Reckleben u. G. Lockemann: Über Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Arsenwasserstoff 275.
G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen 283.
Dr. Engel: Über die Baudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen 283.
Karl Voigt: Über die Stabilität des Zelluloids 286.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 287; — Elektrochemie 297; — Zellulose, Faser und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Goldproduktion der Welt im Jahre 1905; — Das Warenzeichengesetz in den Vereinigten Staaten 304; — Valparaiso 305; — Petersburg; — Wien 306; — Bern: Der Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen in der Schweiz; — Krefeld: Verein der Textilveredlungsindustrie; — Hamburg 307; — Berlin 308; — Stuttgart: — Handelsnotizen 309; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten; des Verbandes und Vereins deutscher Spiritusfabrikanten 311; — Ausstellung im Institut für Gärungsgewerbe; — Tagung des Vereins für Ton- Zement- und Kalkindustrie; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 312; — Patentlisten 315.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hannover; — Mittelfränkischer Bezirksverein: A. Gutbier: Über das Atomgewicht des Palladiums 318; — M. Busch: Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Benzylidenbasen der aliphatischen Amine; — Märkischer Bezirksverein: Dr. Plath: Über neue Messungen an Zentrifugalpumpen 319; — Bezirksverein Oberschlesien: Dr. Arthur Urbanczyk †.

Zur Begründung einer chemischen Reichsanstalt.

Von L. M. Wohlgemuth, Essen-Ruhr.

Vor mehr als einem Jahrzehnt wurde, einem allgemein anerkannten Bedürfnisse entsprechend, die Physikalisch-Technische Reichsanstalt geschaffen; ihre Tätigkeit auf den verschiedenen Gebieten der Physik, vor allem der Elektrotechnik und der physikalischen Technik überhaupt ist ja wohl auch dem Chemiker hinlänglich bekannt, so daß ich hierauf nicht näher einzugehen brauche. Sie ist — das kann man wohl ohne Übertreibung sagen — eine Musteranstalt geworden, ein Vorbild für ähnliche Einrichtungen, die neuerdings in anderen Staaten entstehen.

Es lag nun wohl nahe, das, was man hier mit so gutem Erfolge für die Physik und die physikalische Technik geschaffen hatte, auch für die Chemie und die chemische Technik zu wünschen. Dieser Wunsch ist denn auch schon verschiedentlich geäußert worden, wohl zuerst und unter Zugrundelegung eines Arbeitsplanes in allgemeinen Umrissen von Dr. Emil Bose (damals Privatdozent in Göttingen) in einem Artikel, betitelt: „Die chemisch-technische Reichsanstalt ein wichtiges Erfordernis für die Weiterentwicklung von Wissenschaft und Technik“[1]). Bose führt darin aus, daß auch die Chemie viele überaus wichtige rein wissenschaftliche und chemisch-technische Probleme bietet, „welche zur grundlegenden Bearbeitung und Durchführung dringend der Unterstützung der Allgemeinheit bedürfen, da dieselben sonst trotz größter Wichtigkeit und weittragendster Bedeutung in absehbarer Zeit ungelöst und unerledigt bleiben würden, die aber eben durch ihre Lösung und Regelung auf das energischste zur Weiterentwicklung und Hebung von Wissenschaft und Technik beitragen könnten. Solchen Zwecken zu dienen, würde die große Aufgabe einer der physikalisch-technischen Reichsanstalt ganz analog organisierten chemisch-technischen Reichsanstalt sein“.

Dieser Gedanke ist nun unlängst wieder aufgenommen worden: am 14. Oktober 1905 sind, einer Einladung von E. Fischer, W. Nernst und W. Ostwald folgend, etwa 30 Vertreter der deutschen chemischen Wissenschaft und Industrie zusammengekommen, um den Plan der Begründung einer chemischen Reichsanstalt zu besprechen. Auf Grund der an jenem Tage gepflogenen Beratungen und verschiedener brieflicher Äußerungen ist eine Denkschrift ausgearbeitet worden, die weitere Kreise für die Sache gewinnen soll. Da letztere wohl für alle Chemiker von größter

[1]) Chem.-Ztg. 1900, 9, vom 31. Jan. 1900.

Digitized by Google

Bedeutung ist, so soll hier kurz der Inhalt der Denkschrift besprochen werden.

Die neu zu schaffende chemische Reichsanstalt soll von einem Präsidenten geleitet werden, der ein hervorragender Fachmann auf dem Gebiete der Chemie sein müßte und in Rang und Befugnissen dem Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gleichzustellen wäre. Am zweckmäßigsten erscheint es, eine Anzahl von verhältnismäßig selbständigen Abteilungen einzurichten. Die Leiter dieser Abteilungen — Männer, die sich auf dem betreffenden Sondergebiete hervorragend betätigt haben — müßten eine möglichst freie, dem Charakter der wissenschaftlichen Arbeit angepaßte Stellung einnehmen. Es werden zunächst — weitere können vorbehalten bleiben — etwa folgende vier Abteilungen eingerichtet: 1. Abteilung für anorganische Arbeiten, speziell Atomgewichtsbestimmungen; 2. Abteilung für analytische Chemie; 3. Abteilung für organische Arbeiten; 4. physikalisch-chemische Abteilung.

Die Aufgaben der Anstalt würden sowohl wissenschaftliche wie technische Arbeiten umfassen. Was erstere anbetrifft, so müßte sich die chemische Reichsanstalt vor allem zu einer Zentralstelle der analytischen Chemie im weitesten Sinne als der für alle chemischen Arbeiten grundlegenden Disziplin entwickeln. Zu ihren Aufgaben wären beispielsweise zu zählen: planmäßige experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der Atomgewichte, Ausbildung der verschiedensten analytischen Methoden, um so die Sicherheit der Wertbestimmung der verschiedenartigsten Stoffe durch die chemische Analyse zu erhöhen, ferner Ausführung von Entscheidungsanalysen in wichtigen Fragen, derart, daß die Anstalt, ohne in das Arbeitsgebiet der zahlreichen öffentlichen wie privaten Anstalten einzugreifen, als oberste Instanz bei Streitfällen von größerer Tragweite sich vernehmen lassen würde. Ein weiteres Arbeitsgebiet der chemischen Reichsanstalt wäre die Bearbeitung und Beschaffung zuverlässiger physikalischer Konstanten für wohldefinierte chemische Substanzen, als da sind: spezifisches Gewicht, Brechungskoeffizienten wässeriger Lösungen, Dichte, Schmelzpunkt usw. der chemischen Elemente, ferner der viel gebrauchten organischen Verbindungen u. dgl. Von technischen Aufgaben, die der Erledigung durch die chemische Reichsanstalt harren, wären in erster Linie zu nennen solche analytische Methoden, für deren Durchbildung gerade ein starkes praktisches Bedürfnis vorliegt, z. B. Beurteilung und Analyse von Wasser zu technischen Zwecken, der Luft, Analyse von Erzen, Wertbestimmung von Petroleum, Kautschuk, Brennmaterialien usw. usw. Vor allem wird es sich hier um eine Vereinheitlichung der analytischen Methoden zur Wertbestimmung der verschiedensten Waren handeln. Weiter würden auch die Untersuchung und nähere Klarstellung wichtigerer technischer Prozesse, die Beantwortung von Fragen aus dem Gebiete der Thermochemie, der Elektrochemie und der Photochemie zu den Aufgaben der Reichsanstalt zu zählen sein.

Endlich sei noch eine Arbeit erwähnt, durch deren Ausführung die chemische Reichsanstalt sich der chemischen Großindustrie von nicht zu unterschätzendem Nutzen erweisen könnte, nämlich dadurch, daß sie chemische Präparate auf Reinheit und auf ihre physikalischen Konstanten hin untersuchen und mit der aus solchen Untersuchungen sich ergebenden Beglaubigung der Allgemeinheit zugänglich machen würde.

Dies sind in kurzem die Ziele und Aufgaben der chemischen Reichsanstalt, durch deren musterhafte Erledigung sie nicht nur konkrete Bedürfnisse der Industrie befriedigen, sondern auch nach den verschiedensten Seiten hin erziehlich wirken, zu wissenschaftlicher Mitarbeit und weiterem Forschen anregen würde.

Die Denkschrift äußert sich auch noch über die Kosten, die durch Schaffung der chemischen Reichsanstalt unter Annahme der obigen vier Abteilungen erwachsen würden, und die (ausschließlich des Bauplatzes) auf 1 600 000 M veranschlagt werden; für den Etat müßten weiter etwa 216 000 M in Aussicht genommen werden. Was die Aufbringung der Kosten anbelangt, so wird zu erwarten sein, daß die Gemeinde oder der Bundesstaat, in dessen Gebiet die Anstalt entsteht, den Bauplatz kostenlos hergibt. Weiter ist zu hoffen, daß die chemische Industrie erhebliche Beiträge sowohl zu den Kosten der ersten Einrichtung, wie auch zu künftigen Erweiterungsbauten leisten wird. Die weiteren einmaligen Zuschüsse, wie auch die Bestreitung der Unterhaltungskosten, abzüglich der der Anstalt zufallenden Gebühren, würden Sache des Reiches sein.

Daß nicht nur die chemische Wissenschaft, sondern vor allem auch die chemische Industrie von einer chemischen Reichsanstalt mannigfache Förderung erfahren würde, ist zweifellos. Die chemische Industrie Deutschlands ist heute noch derjenigen aller anderen Länder voraus, doch werden verschiedentlich gewaltige Anstrengungen gemacht, uns zu

Digitized by Google

erreichen oder schließlich zu überholen. Man vergesse dies in den beteiligten Kreisen nicht, man denke aber auch in Regierungskreisen daran, daß die chemische Industrie für das volkswirtschaftliche Leben Deutschlands, für seine Entwicklung, für seinen Handel von allergrößter Bedeutung ist, und daß gerade die deutsche chemische Industrie erst kürzlich bei Abschluß der neuen Handelsverträge recht schlecht weggekommen ist.

Über den Sitz der chemischen Reichsanstalt ist aus leicht begreiflichen Gründen bislang noch keine Erörterung entstanden; eine solche kommt immer noch früh genug, wenn wir erst der Zustimmung der maßgebenden Stellen sicher sind. Da es sich um eine Reichsanstalt handelt, deren Unterhaltung dem Reichshaushalt zur Last gelegt werden soll, so käme in erster Linie natürlich die Reichshauptstadt Berlin in Betracht, und zwar um so mehr, als auch schon die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, die ja durch das neu zu schaffende Institut gewissermaßen eine Ergänzung und weitere Ausdehnung des Arbeitsgebietes auf chemische Fragen erfahren soll, sich in jener Stadt befindet. Man wird auch seitens der Stadt Berlin eine tatkräftige Unterstützung des Planes erwarten können.

Wie die Entscheidung in dieser Frage aber auch ausfallen möge, — für uns deutsche Chemiker gilt es zunächst, mit allen uns zu Gebote stehenden Mitteln für ein Unternehmen zu wirken, das unsere Industrie und unsere Wissenschaft in gleicher Weise zu fördern berufen ist. Die Besten unter uns[2]) treten für dieses Unternehmen ein; möge es bald gelingen, den Plan zu verwirklichen!

Über Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Arsenwasserstoff.

Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor für angew. Chemie der Universität Leipzig.

Von Hans Reckleben und Georg Lockemann.

(Eingeg. den 12./1. 1906.)

Zweite Abhandlung über Arsenwasserstoff[1]).

Seitdem James Marsh im Jahre 1836 seine Methode des Arsennachweises veröffentlichte, gibt es wohl keinen Chemiker mehr, der nicht schon wiederholt Arsenwasserstoff entwickelt hätte. Obgleich nun dieses Gas schon so oft von den verschiedensten Seiten untersucht worden ist, so glaubten wir doch, sein Verhalten gegen mehrere Agentien nochmals prüfen zu sollen, mit besonderer Berücksichtigung des in Reaktion tretenden Gasvolumens. Es schien uns kein Grund vorzuliegen, weshalb die Analyse eines arsenhaltigen Gases nicht durch einfache Absorption in denselben Apparaten sollte ausgeführt werden können, die man zur gewöhnlichen Gasanalyse benutzt.

Als brauchbare Methoden für die quantitative Bestimmung des Arsenwasserstoffs finden wir in der Literatur und den einschlägigen Handbüchern im wesentlichen drei angegeben: W. Hempel z. B. empfiehlt in seinem Leitfaden: „Gasanalytische Methoden" (3. Aufl. 1900, 220) Zersetzung des Gases durch Silberlösung, Fällen des überschüssigen Silbers durch Salzsäure und Bestimmung des Arsens als $Mg_2As_2O_7$. In Muspratts „Chemie" (4. Aufl. 1891, **3**, 1128—1129) findet man außer diesem Verfahren noch zwei andere aufgeführt: jodometrische Bestimmung der durch Einwirkung auf Silbernitratlösung entstehenden arsenigen Säure; ferner: Zerlegung des Gases (bei Abwesenheit von Sauerstoff) durch erhitzten Platinasbest und Bestimmung der Volumenzunahme oder des abgeschiedenen Arsens.

Statt dessen hatte der eine von uns bereits anläßlich seiner Untersuchungen über katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff[1]) den Prozentgehalt durch die Volumenabnahme bei Absorption mit Silbernitratlösung zu bestimmen versucht. Bei genauerem Studium zeigte sich jedoch, daß die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitratlösung durchaus nicht immer nach der von Lassaigne[2]) aufgestellten und allgemein gebräuchlichen Formelgleichung: $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12Ag + 12HNO_3$ verläuft, daß sich vielmehr nebenbei noch andere Vorgänge abspielen, welche das Endergebnis mehr oder minder stark beeinflussen.

Die Prüfung einer Reihe anderer Agentien führte dann zu brauchbaren Absorptionsmethoden, wie sich aus den weiter unten mitzuteilenden Versuchen ergeben wird.

Wir benutzten ausschließlich ein Gemisch von Wasserstoff und Arsenwasserstoff, welches durch Einwirkung von Zink auf arsenhaltige Salzsäure entsteht. Um aber mehrere aufeinander folgende Untersuchungen miteinander vergleichen zu können, wurde das durch Wasser gewaschene möglichst luftfreie Gasgemisch zunächst in einem Glasgefäß aufgefangen, und zwar über konz. Kochsalzlösung. Eine solche hat vor Wasser den Vorzug, wahrscheinlich wegen des geringeren Luftgehalts, auf Arsenwasserstoff weniger zersetzend zu wirken. Um außerdem ein Eindringen von Luft infolge Undichtigkeit von Hähnen oder anderen Glasschliffen auszuschließen und gleichzeitig den Experimentator gegen die giftigen Wirkungen des Arsenwasserstoffs zu schützen, wurde dem Gasometer die in Figur 1 skizzierte Form gegeben: Eine größere mit doppeltdurchbohrtem Gummistopfen verschlossene Flasche A wurde mit dem Halse nach unten in einen Stativring gesetzt; die eine Durchbohrung des

²) Der engere Ausschuß zur weiteren Verfolgung der Angelegenheit setzt sich zusammen aus den Herren Böttinger, Brunck, Delbrück, Ehrensberger, E. Fischer, Heraeus, Holtz, Merck, Nernst, Oppenheim, Ostwald, Witt.

¹) Erste Abhandlung, diese Z. **18**, 491 (1905).

²) J. Chim. medic. **16**, 685 (1840).

Digitized by [redacted]

Stopfens ist mit einem dicht über dem Stopfen endenden Glasrohr d versehen, das durch einen Schlauch mit einem größeren Niveaugefäß B verbunden ist; durch die zweite dagegen ist ein bis an die höchste Stelle des Flascheninnern reichendes Rohr e geschoben, an dessen unterem Ende ein T-Rohr mit zwei Glashähnen f und g angeschmolzen ist. Der eine Glashahn f ist durch einen Schlauch mit einem zweiten kleineren Niveaugefäß C verbunden, der andere g dient zur Entnahme des Gases. Die beiden Niveaugefäße sind an dem oberen Teile des Stativs aufgehängt, und zwar das kleinere C etwas höher als das größere B. Es ist so ein leichtes, nach Entnahme von Gas den in dem T-Rohr und in der Verbindung desselben mit der Gasbürette befindlichen Rest durch Wasser zu verdrängen, so daß nichts in die Luft entweichen kann, und das im Gasometer verbleibende Gas weder mit den Glashähnen, noch mit Gummi in Berührung bleibt.

Figur 2 zeigt eine etwas andere Ausführung des Gasometers[3]). Das Niveaugefäß B ist durch eine Flasche ersetzt, welche die gesamte Sperrflüssigkeit aufzunehmen vermag und auf das Gefäß A in dem eisernen Stativ H gesetzt ist; zwischen beiden Flaschen liegt eine Filzplatte. Der ganze Apparat läßt sich bequem an den beiden Handgriffen i_1 und i_2 tragen. Beim Einleiten des Gases wird B abgenommen und auf den Tisch gestellt, damit die Sperrflüssigkeit ablaufen kann. Das kleine Niveaugefäß C ist nur dann notwendig, wenn die Sperrflüssigkeit (z. B. Kochsalzlösung) nicht in die Kapillaren der Meßgefäße eindringen soll, weil sie mit der Reagensflüssigkeit (z. B. Silbernitrat) einen Niederschlag bilden würde. In allen anderen Fällen kann C mit seinem Halter als entbehrlich weggelassen und der Schlauch desselben mit dem zweiten Rohr der Flasche B verbunden werden.

Die Vorteile dieses Gasometers gegenüber den sonst gebräuchlichen sind folgende:

1. Undichtigkeiten von Schliffen und Hähnen haben keine Kommunikation des Gases mit der äußeren Luft zur Folge, da das Gas während der Aufbewahrung mit diesen garnicht in Berührung steht.

2. Aus demselben Grunde ist Verunreinigung oder Diffusion durch die Schläuche ausgeschlossen.

3. Das Füllen des Apparates mit Gas kann an jeder beliebigen Stelle erfolgen, während bei den gewöhnlichen Gasometern die ablaufende Sperrflüssigkeit in einen Abfluß abgeleitet oder in einem besonderen Gefäß aufgefangen werden muß.

4. Ein Nachfüllen der Sperrflüssigkeit ist nicht nötig, da die obere Flasche die gesamte Flüssigkeitsmenge von vornherein aufnimmt.

5. Der Apparat kann auch als Aspirator wirken, indem man die Flasche B entsprechend tiefer stellt.

6. Beim Überfüllen in andere Gefäße geht keine Spur von Gas verloren, so daß man mit demselben sehr sparsam umgehen kann und auch gegen unan-

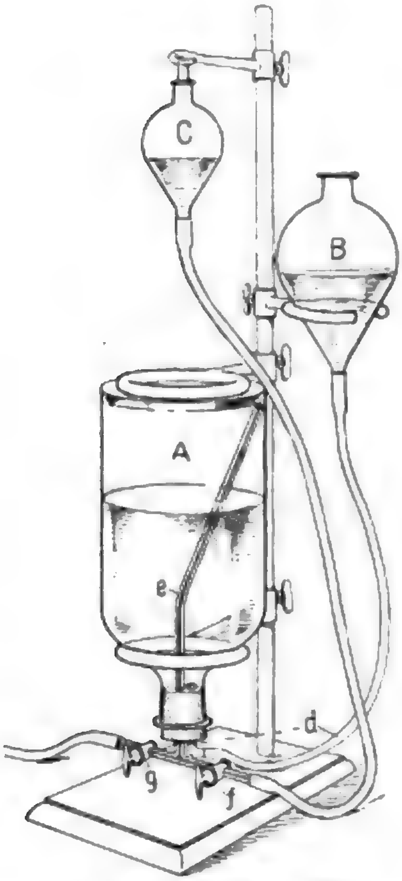


Fig. 1. $^1/_{10}$ der natürl. Größe.

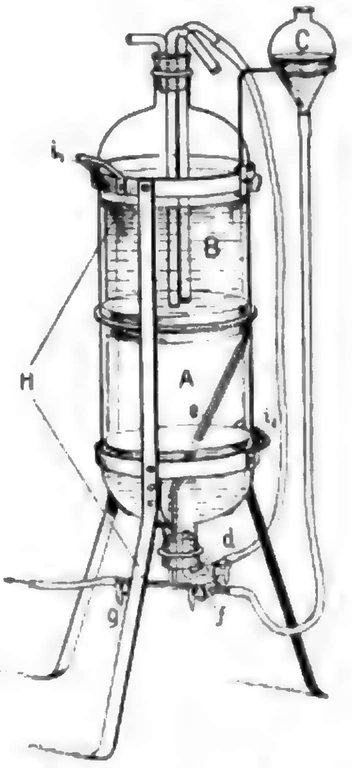


Fig. 2. $^1/_{10}$ der natürl. Größe.

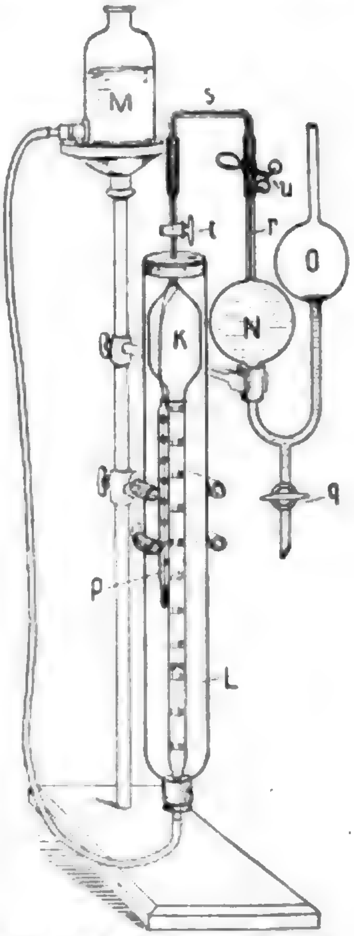


Fig. 3. $^1/_{10}$ der natürl. Größe.

[3]) Anmerkung während der Korrektur. Dieses Gasometer ist inzwischen durch geringe Abänderungen für den allgemeinen Gebrauch geeigneter gemacht und ist in der Zeitschrift für chemische Apparatenkunde 1, 238 [1906] beschrieben worden. Die Firma Otto Pressler in Leipzig, Brüderstraße 39, hat für den Apparat Musterschutz angemeldet.

Digitized by Google

genehme oder schädliche Wirkungen sicher geschützt ist.

7. Alle Glasteile des Apparates sind derart, daß sie im Falle einer Beschädigung ohne große Kosten leicht ersetzt werden können; Schliffe sind mit Ausnahme der kleinen Glashähne nicht vorhanden. Die Glasgasometer gewöhnlicher Konstruktion werden dagegen oft schon durch kleinere Beschädigungen wertlos.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln hielt sich das Gas nicht lange unverändert, und schon nach wenigen Tagen bildete sich eine Arsenabscheidung, während gleichzeitig der Prozentgehalt anfangs schneller, dann aber immer langsamer zurückging. Wie sich später herausstellte, war in dem Gase auch nach längerer Entwicklung immer noch eine geringe Menge Luft enthalten, welche diese Zersetzung verursacht oder begünstigt haben mag. Längere Zeit hielt sich das Gas unverändert, wenn es durch Überleiten über Phosphor vollständig von Sauerstoff befreit und dann durch mehrere Waschflaschen gut gewaschen wurde.

Um in der Gasbürette K (Figur 3) genauere Ablesungen zu ermöglichen, ohne das Gefäß bei größerem Volumen unhandlich zu gestalten, war der obere Teil unter dem Kapillarhahne t erweitert und nur der untere etwa ein Viertel des Gesamtvolumens fassende zylindrische Teil graduiert. Die Bürette war von einem mit Wasser gefüllten Glasmantel L umgeben, und in diesem hing ein Thermometer p. Als Niveaugefäß diente eine tubulierte Flasche M, welche beim Hinüberdrücken des Gases in die Pipette auf einen am oberen Ende des Stativs befestigten Teller, z. B. den umgedrehten Fuß einer Hempelschen Gasbürette oder eines Azotometers, gesetzt wurde.

Bei den Versuchen, durch bloßes Einleiten des Gases in die Reaktionsflüssigkeit den Gang der Reaktion zu studieren, war es nicht möglich festzustellen, wie sich das Volumen des Gases änderte. Daher wurden diese Versuche, bei denen es überdies oft sehr schwer war, eine vollständige Einwirkung zu erzielen, aufgegeben und auch dann zur Gaspipette gegriffen, wenn es eigentlich nur auf die Reaktionsprodukte ankam. Bei dieser war es jedoch schwer, nach erfolgter Reaktion den Inhalt ohne Verlust in ein anderes Gefäß umzufüllen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, brachten wir an dem untern Teile der Pipette NO einen Glashahn q mit weiter Durchbohrung an.

Die Reaktion zwischen dem Gase und der Flüssigkeit wird durch gutes Schütteln des Apparates in fast allen Fällen bedeutend beschleunigt. Häufig ist aber trotzdem die Reaktionsgeschwindigkeit eine so geringe, daß mehrstündiges Schütteln erforderlich ist. Während wir nun gewöhnlich Bürette und Pipette an einem und demselben Stative befestigt hatten und durch zeitweiliges Schaukeln desselben eine heftige Bewegung der Flüssigkeit erzielten, wurde in solchen Fällen die Verbindung mit der Bürette gelöst und die mit einem Quetschhahn verschlossene Pipette durch eine Schüttelmaschine dauernd geschüttelt, wie dieselbe von M. Siegfried[4]) für die Kjeldahlschen Bestimmungen benutzt wird.

[4]) Z. physiol. Chem. **41**, 1—2 (1903).

In allen Fällen wurde darauf geachtet, daß das ganze Gas aus der Bürette K in die Kugel N der Pipette übergeführt und während des Schüttelns die Kapillare r der letzteren mit Wasser gefüllt blieb, daß also infolge Diffusion durch den Schlauch oder Undichtigkeit der Hähne kein Verlust entstehen konnte.

Da es uns darauf ankam, die Reaktionsprodukte quantitativ weiter zu untersuchen, so machten wir auch insofern eine Abweichung von den sonst üblichen Vorschriften für die Gasanalyse, als wir beim Verbinden der Pipette mit der Bürette durch die Capillare s den ganzen Raum derselben zwischen den beiden Hähnen t und u mit Luft gefüllt ließen, nach Öffnung des Quetschhahnes u das Niveau in der Pipettenkapillare r durch einen Strich markierten und nach Beendigung der Reaktion die Flüssigkeit in der Pipette wieder bis an diese Marke steigen ließen.

Wenn die Pipetten an der Schüttelmaschine geschüttelt werden sollten, die Verbindung mit der Bürette also gelöst werden mußte, so wurden zur Anbringung der Marke nach Öffnung des Quetschhahnes u die Kapillaren innerhalb des Gummischlauches fest gegeneinander geschoben. Die Ungenauigkeit, die durch Volumenänderung in den Verbindungsstücken verursacht werden würde, ist somit auf ein Mindestmaß herabgedrückt und kann bei dem meist zur Anwendung gelangenden Volumen von etwa 200 ccm Gasgemisch vernachlässigt werden.

Bei der Berechnung der Resultate wurde, falls der aus der Volumenabnahme berechnete Prozentgehalt mit gewichtsanalytischen Resultaten verglichen werden sollte, oder falls sich während der Dauer des Versuches der Druck oder die Temperatur änderte, das Volumen unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes auf 0° und 760 mm berechnet.

Verhalten gegen Silberlösung.

Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silbernitrat ist schon sehr lange bekannt. Dieselbe ist verschieden, je nachdem ob sehr konzentrierte oder verdünntere Silberlösung verwendet wird. Im ersteren Falle entsteht ein durch Wasser leicht zersetzlicher gelber Niederschlag von $Ag_3As, 3AgNO_3$, der von Gutzeit[5]) zum Nachweis des Arsens benutzt und von R. Otto[6]) sowie von Poleck und Thümmel[7]) näher untersucht wurde. Die Gutzeitsche Arsenprobe ist so empfindlich, daß derselben bis vor kurzem[8]) manche Chemiker[9]) den Vorrang vor dem Nachweis mit Hilfe des Marshschen Apparates einräumten.

Zur quantitativen Bestimmung scheint das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen verdünntere Lösungen geeignet zu sein. In diesem Falle soll die Reaktion, wie oben erwähnt, nach Lassaigne[10]) gemäß der Gleichung verlaufen:

[5]) Pharm.-Ztg. 1879, 263.

[6]) Arch. d. Pharmacie **221**, 583 (1883).

[7]) Arch. d. Pharmacie **222**, 19 (1884).

[8]) Diese Z. **18**, 416 (1905) s. a. o.

[9]) Z. B. Flückiger, Arch. d. Pharmacie **227**, 1 (1889), Headden u. Sadler, Am. Chem. J. 7, 338 (1886), Ref.: Berl. Berichte **19**, R. 116.

[10]) J. Chim. medic. **16**, 685 (1840).

Digitized by Google

$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12Ag + 12HNO_3$

Dementsprechend bestimmte auch Lassaigne durch Wägung des ausgeschiedenen Silbers die Quantität des Arsens. Russel[11]) gibt zwar an, daß bei Abwesenheit von salpetriger Säure eine Salpetersäure von weniger als 7% metallisches Silber nicht mehr angreife. Aber im vorliegenden Falle wird, wie Marchlewski[12]) hervorhebt, durch Einwirkung der arsenigen Säure auf die Salpetersäure immer etwas salpetrige Säure gebildet, welche sich leicht durch das Ilosvay-Lungesche Reagenz[13]) nachweisen läßt, und außerdem wird nach Marchlewski fein verteiltes Silber noch durch eine 0,4%ige Salpetersäure merklich angegriffen. Aus diesem Grunde erklärt Z. Pozzi[14]) obige Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Arsens für ungeeignet und schlägt dafür vor, eine ammoniakalische Silberlösung anzuwenden und durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Silbers die Arsenmenge zu finden.

Wir versuchten es, durch Wägen des ausgeschiedenen Silbers den Arsengehalt zu bestimmen, und verglichen die erzielten Resultate mit den auf anderem Wege erhaltenen. Wir fanden ebenfalls in der sauren Lösung stets zu wenig Silber:

1. 95,2 ccm Gasgemisch bei 15° und 760 mm fällten aus 5%iger $AgNO_3$-Lösung 0,0606 g Ag, entspr. 2,32% AsH_3 (durch Absorpt. 2,8%);
2. 84,2 ccm bei 19° und 739 mm fällten 0,1287 g Ag, entspr. 5,8% AsH_3 (durch Absorpt. 6,03%);
3. 89,0 ccm bei 20° und 750,5 mm fällten 0,1189 g Ag, entspr. 5,14% AsH_3 (durch Absorpt. 6,12%);
4. 80,3 ccm bei 22° und 744 mm fällten 0,1093 g Ag, entspr. 5,33% AsH_3 (durch Absorpt. 6,12%).

Auch die Fällung in ammoniakalischer Lösung führte nicht immer zu befriedigenden Resultaten. Mitunter stimmte allerdings das Gewicht des ausgeschiedenen Silbers mit dem aus dem Prozentgehalte berechneten einigermaßen überein, z. B.: 250 ccm Gas bei 16° und 759 mm fällten 0,7182 g Ag, entspr. 10,66% AsH_3 (durch Absorpt. 10,29%).

Unter anderen Bedingungen wurden aber häufig derartige Abweichungen gefunden, daß wir hier davon absehen und in einer späteren Abhandlung auf dieses Thema zurückkommen wollen.

O. Brunn[15]) berechnet den Prozentgehalt aus der in Lösung gegangenen arsenigen Säure, indem er zuerst das Silber fällt und das Filtrat nach Zusatz von $NaHCO_3$ mit Jodlösung titriert. Wir glaubten, die gewichtsanalytische Bestimmung (Oxydation mit $HCl + KClO_3$ und Fällung durch Mg-Lösung) vorziehen zu sollen. Da aber einesteils das durch AsH_3 ausgefällte metallische Silber häufig stark arsenhaltig ist, andererseits ein Teil der arsenigen Säure beim Ausfällen des überschüssigen Silbers mitgerissen und wahrscheinlich infolge Adsorption von Chlorsilber energisch zurückgehalten wird, und da schließlich in der großen Flüssigkeitsmenge die Löslichkeit des Mg-Niederschlags schon bedeutende Fehler verursacht, so fielen die gefundenen Werte immer zu niedrig aus. So wurden in neutraler 5%iger Silbernitratlösung nur 0,0303 g As statt der berechneten 0,0312 g und in ammoniakalischer Lösung 0,0639 und 0,0665 g statt 0,0750 und 0,0669 g As gefunden.

Wie bereits oben erwähnt, beabsichtigten wir, die Volumenabnahme des Gases bei der Reaktion zu messen, um zu entscheiden, ob man so zuverlässige und einwandsfreie Resultate erhalten könne. Diese gasanalytische Methode zeichnet sich durch die Kürze der dazu verwandten Zeit aus und gestattet außerdem eine sichere Kontrolle, ob die Einwirkung beendet ist, d. h. ob sich das Volumen des Gases nach nochmaligem Schütteln mit der Absorptionsflüssigkeit nicht mehr ändert. Erst dann hat man vor der endgültigen Ablesung kurze Zeit zu warten, bis an den inneren Wandungen der Bürette das Wasser zusammen gelaufen ist.

So erhielten wir mit neutralen Silberlösungen gut übereinstimmende Werte:

a)	Gasvolumen:	90,6	93,3	95,4	ccm	Mittel
	absorbiert:	5,0	5,2	5,2		
	Prozent:	5,53	5,57	5,45		5,52
b)	Gasvolumen:	96,3	86,0	92,0	ccm	Mittel
	absorbiert:	9,7	8,6	9,4		
	Prozent:	10,07	10,00	10,22		10,10

Die Reaktion geht sehr schnell vor sich, und die Analyse ist spätestens nach 10 Minuten beendet. Ein gutes Schütteln der Pipette ist jedoch notwendig, da sonst die Resultate zu gering ausfallen. Es ist dies wahrscheinlich der Einwirkung der Reaktionsprodukte zuzuschreiben, worauf wir weiter unten noch zurückkommen werden.

In gleicher Weise wurde auch die Einwirkung von AsH_3 auf ammoniakalische Silberlösung vorgenommen, nachdem der Silbernitratlösung so viel Ammoniak zugesetzt war, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hatte. Ferner wurden auch Versuche in essigsaurer Lösung (durch Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat) gemacht.

Hierbei mag nicht unerwähnt bleiben, daß sich das Silber in salpeter- oder essigsaurer Lösung mit matt-hellgrauer Farbe, in ammoniakalischer Silberlösung dagegen tiefschwarz-glänzend abscheidet.

Infolge dieser auffallenden Farbe ist der in der ammoniakalischen Lösung entstehende Silberniederschlag auch bei Gegenwart ganz geringer Arsenwasserstoffmengen immer noch überaus deutlich zu erkennen, sodaß wir hierin ein sehr empfindliches und bequemes Reagens erblickten, um das bei den einzelnen Versuchen restierende Gas auf seinen etwaigen Arsengehalt zu prüfen. Die Empfindlichkeit wurde für dieses Reagens in der Weise festgestellt, daß ein Gas von bekanntem Arsenwasserstoffgehalt allmählich immer stärker mit Wasserstoff verdünnt wurde, und jedesmal einige Kubikzentimeter durch eine kleine Kapillare in wenige Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung geleitet wurden. Ein Gas mit dem Arsenwasserstoffgehalt von 0,01 pro mille zeigte dabei in weniger als 2 Minuten noch deutliche Trübung des Reagens.

11) Berl. Berichte 6, 1423 (1873).
12) Berl. Berichte 24, 2269 (1891).
13) Diese Z. 1889, 666.
14) L'Industria chim. 6, 144 (1904).
15) Berl. Berichte 21, 2546 (1888).

Digitized by Google

In der ammoniakalischen Lösung verlief die Reaktion etwas langsamer als in der neutralen, und bei dem Acetat, welches wegen seiner geringen Löslichkeit nur in ziemlicher Verdünnung ($^1/_2$—1%) angewandt werden konnte, war noch längere Zeit erforderlich. Anfangs gab die Anwendung ammoniakalischer Lösungen meist etwas zu niedrige Werte, bis es sich später herausstellte, daß der als reiner Wasserstoff angesehene Gasrest stark NH_3-haltig war, und daß dieses Ammoniak bei der geringen Flüssigkeitsoberfläche vom Wasser in der Bürette nicht schnell genug absorbiert wurde. Durch Ansäuern der Sperrflüssigkeit wurde diesem Übelstande leicht abgeholfen.

Die Absorption in ammoniakalischer Nitrat- und neutraler Acetatlösung gab meist ähnliche Werte wie diejenigen in neutraler Nitratlösung; so z. B.:

Abs.-Mittel:	$AgNO_3$		$AgNO_3 + NH_3$				$AgNO_3 + CH_3COONa$		
angew. Gas:	100	100	100	100	95	250	100	100	ccm
absor., in %:	9,9	9,7	8,6	8,8	9,7	9,9	9,7	9,6	
Durchschn.:	9,8		9,13				9,65		

Wie sich später zeigen wird, stimmen diese Werte auch mit den auf anderem Wege (s. Halogene und Halogensäuren) gewonnenen Resultaten ziemlich gut überein. Da jedoch in manchen Fällen erhebliche Schwankungen der Volumenabnahme eintraten, so wurden Versuche darüber angestellt, ob etwa die entstehenden Reaktionsprodukte den normalen Verlauf der Reaktion beeinträchtigen könnten.

Das am meisten in die Augen fallende Reaktionsprodukt ist das ausgeschiedene Silber. Um zu prüfen, ob derartiges durch Einleiten von Arsenwasserstoff in Silbernitratlösung erhaltenes fein verteiltes Silber auf Arsenwasserstoff einwirkt, wurde solches nach sorgfältigem Auswaschen auf eine mittels eines Gummiringes im oberen Teile einer Gaspipette befestigte Porzellanfilterplatte gebracht. 90,2 ccm des Gasgemisches (9,57% AsH_3) zeigten nach einstündigem Stehen in der Pipette eine Volumenabnahme von 1,2 ccm. Eine Analyse ergab 0,0537 g Arsen dem Silber beigemischt, während dem gesamten angewandten Gase nur 0,026 g Arsen entsprechen. Trotz des sorgfältigen Auswaschens muß also das Silber noch arsenhaltig gewesen sein.

Eine Wiederholung des Versuches zeigte, daß das wie oben dargestellte Silber nicht arsenfrei erhalten werden kann; wenigstens wurde nach zweitägiger Behandlung (20 Stunden) im Soxhletschen Extraktionsapparate durch das Filtrat immer noch Jodlösung entfärbt. Allerdings geht bei diesem langen Auslaugen ein Teil des Silbers in kolloidalen Zustand über, und, wie sich herausstellte, wirkt kolloidales Silber ebenfalls auf Jodlösung ein. Zu den weiteren Versuchen verwendeten wir daher Silber, dessen Gewinnungsweise von vornherein einen Arsengehalt ausschloß.

In der Gaspipette wurde durch Milchzucker aus ammoniakalischer Lösung ein schwacher Silberspiegel gefällt; 98,1 ccm Gas von 11,6% Arsengehalt diesem ausgesetzt, nahmen in $1^1/_2$ Stunden 0,26%, in 15 Stunden 1,6% ab, und dann blieb das Volumen über 40 Stunden konstant. In dem Silberspiegel war kein Arsen nachzuweisen. Die geringe Volumenabnahme ist jedenfalls nur durch die Absorption vom Wasser verursacht.

Anders verhielt sich das Gas zu kolloidalem Silber. Beim Schütteln mit Kollargollösung verminderte sich das Volumen von 92 ccm innerhalb $2^1/_2$ Stunden um 15,2% und in 17 Stunden um 17,4%, während es nur 11,6% AsH_3 enthielt.

Ferner wurde Silber aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Nitratlösung durch Zink gefällt, gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert und dann der Wirkung des Gases ausgesetzt. 84,2 ccm desselben 11,6%igen Gases nahmen nach dreimaligem Schütteln um 4,6% ab, bei weiterem Schütteln allmählich immer mehr, bis nach 18 Stunden 8,3% absorbiert waren. Ein zweiter Versuch verlief in gleicher Weise. Reiner Wasserstoff mit demselben, bereits zweimal benutzten, in Wasser suspendierten Silber geschüttelt, nahm um 2,8% ab, während sich sein Volumen bei der gleichen Behandlung mit frischem Reagens nicht änderte. Daß dieses Reagens auf Arsenwasserstoff ebenso wirksam war, wie das erste, wurde experimentell bewiesen. Wie diese Absorptionen trotz der Abwesenheit jeglicher Oxydationsmittel zustande kommen können, muß durch weitere Versuche noch aufgeklärt werden.

Reiner Wasserstoff wirkt zwar auch, wie bereits Poleck und Thümmel[16]) fanden, auf Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber ein. Unsere Versuche ergaben folgendes:

Beim Schütteln von Wasserstoffgas mit neutraler Silberlösung trat sofort, mit saurer nach wenigen Minuten eine hellgraue Trübung ein; bei der neutralen bildete sich außerdem ein dunkler Silberspiegel an der Glaswandung. Ammoniakalische Silberlösung blieb auch nach mehrstündigem Schütteln völlig klar. Die Volumenabnahme des Gases betrug mit der neutralen Lösung nach 3stündigem Schütteln 0,91%, nach 50 Stunden 1,92%, mit der ammoniakalischen dagegen in gleicher Zeit 0,34% bzw. 0,5%. Bei der gewöhnlichen Versuchsdauer von 20—30 Sekunden wird das Resultat der Absorptionsanalyse durch derartige Wasserstoffwirkungen nicht merklich beeinflußt.

Wohl aber wirkt konz. Ammoniak auf Arsenwasserstoff ein. Nach 3 Stunden hatte ein Gas von 8,9% Arsengehalt sein Volumen um 4,77% und nach 50 Stunden um 6,60% verringert, unter Abscheidung eines fein verteilten schwarzbraunen Niederschlages, welcher in Natriumhypochlorit leicht löslich war und daher als Arsen angesprochen wurde. Das wässrige Ammoniak enthielt nach der Absorption ebenfalls Arsen, und zwar vorwiegend als Arsensäure neben einem geringen Teil arseniger Säure.

Weitere Versuche hierüber sind bereits gemacht, sollen jedoch erst später in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden.

Verhalten gegen Halogene und Halogensäuren.

Halogenwasserstoffsäuren wirken auf Arsenwasserstoff nicht[17]) oder erst nach längerer Zeit[18])

[16]) Arch. d. Pharmacie **222**, 15 (1884).
[17]) Parsons, Chem. News **35**, 235 (1877).
[18]) Napoli, J. prakt. Chem. **64**, 93 (1855).

Digitized by Google

in geringem Maße ein, was nicht eingehend nachgeprüft wurde. Ebenso erschien uns auch die Einwirkung auf trockene Halogene[19]) für analytische Zwecke weniger brauchbar, vielmehr interessierten uns die Lösungen derselben. Eine wässrige Chlor- oder Bromlösung[20]) soll je nach der Menge des Halogens unter Bildung von arseniger Säure oder Arsensäure neben Halogenwasserstoff reagieren. Mit Chlorwasser und mit Bromwasser erhielten wir auch eine Absorption des Gases unter Bildung von Arsensäure, jedoch war die Einwirkung zu langsam, so daß nach einer Stunde weder durch Volumenabnahme, noch durch Bestimmung des in Lösung gegangenen Arsens mehr als ein Viertel oder ein Drittel des angewandten AsH_3 gefunden wurde.

Leichter geht die Reaktion mit Jodlösung von statten. Nach Simon[21]) wird alkoholische Jodlösung entfärbt, und bei längerem Durchleiten entsteht ein schwarzer Niederschlag, während von Anfang an das Arsen nur teilweise zurückgehalten wird. Wir benutzten eine Lösung von Jod in Jodkalium, die ebenfalls entfärbt wird, wenn zu wenig Jod vorhanden ist, verwandten aber immer einen Überschuß an Jod. Die Absorption vollzog sich in der Gaspipette ziemlich rasch und vollkommen, so daß z. B. von einem 9,6%igen Gase 9,4 und 9,3% und von einem 9,45%igen Gase 9,7 und 9,1% gefunden wurden. Reiner Wasserstoff ändert bei längerem Schütteln mit Jodjodkaliumlösung sein Volumen nicht merklich.

Bei der Feststellung der stöchiometrischen Verhältnisse stießen wir jedoch anfangs auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Wir versuchten nämlich, die Menge des verbrauchten Jods titrimetrisch zu bestimmen, die dabei erhaltenen Resultate stimmten jedoch weder unter sich, noch auch mit irgend einer theoretischen Reaktionsgleichung überein. Schließlich stellte es sich heraus, daß das mit Rücksicht auf das in Lösung gegangene Arsen hinzugefügte Natriumbicarbonat nicht indifferent gegen Jod ist, wie dieses auch Puckner[22]) vor kurzem ebenfalls bewiesen hat. Wir vermuteten zunächst den Grund darin, daß das Bicarbonat nicht ganz frei von neutralem Carbonat wäre, und versuchten, uns absolut reines Bicarbonat zu verschaffen. Solches ist jedoch im Handel nicht zu haben. Ein mehrstündiges Schütteln des Bicarbonats mit Wasser und Kohlensäure unter gelindem Druck führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate. Darauf versuchten wir, als Neutralisationsmittel andere Carbonate anzuwenden, z. B. Calcium-, Baryum-, Blei-, Eisen-, Mangancarbonat; doch auch diese wirkten auf Jod ein, wenn auch zum Teil bedeutend weniger als Natriumbicarbonat. Magnesium-, Cadmium-, Zink- und Nickelcarbonat erwiesen sich als ganz unbrauchbar.

10 ccm J-KJ-Lösung verbrauchten;

ohne weiteren Zusatz		10,0 ccm Thiosulf.
mit $NaHCO_3$		8,3 „ „
„ $CaCO_3$	nach 15 Minuten	8,5 „ „
„ $BaCO_3$	„ 10 „	8,3 „ „
„ $PbCO_3$	„ 5 „	9,2 „ „
„ $FeCO_3$	„ 15 „	8,9 „ „
„ $MnCO_3$	„ 15 „	9,1 „ „
„ $MgCO_3$	„ 20 „	5,7 „ „
„ $CdCO_3$	„ 15 „	4,2 „ „
„ $ZnCO_3$	„ 15 „	4,7 „ „
„ $NiCO_3$	„ 15 „	6,6 „ „

Günstiger verläuft die Reaktion nach Zusatz von Calciumcarbonat und Ansäuern mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur Bildung von Bicarbonat; dann verbrauchten 10 ccm J-KJ-Lösung nach 15 Minuten 9,8 ccm Thiosulfatlösung. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß Schumacher und Feder[23]) durch Anwendung von $CaCO_3$ befriedigende Resultate erhielten. Da es jedoch schwierig ist, einen Überschuß von $CaCO_3$ zu vermeiden, so zogen wir es vor, das freie Jod aus der Lösung auszuschütteln und es so von dem gelösten Arsen zu trennen. Dietz und Margosches[24]) empfehlen dazu Toluol. Wir wählten jedoch Henneckes Methode[25]) der Titration in Chloroformlösung, da dann bei wiederholtem Ausschütteln die wässerige Lösung als die leichtere im Scheidetrichter bleiben kann, bis sie vollkommen entfärbt ist. Die Chloroformlösung wurde dann direkt mit etwas Stärkelösung versetzt und unter Umschütteln im Erlenmeyerkolben mit Thiosulfat titriert.

200 ccm Gasgemisch bei 22° und 753 mm Druck mit gemessener $^1/_{10}$-n. J-KJ-Lösung geschüttelt, verbrauchten 0,9442 g J, während 22,8 ccm = 11,4% des Gases absorbiert wurden. Aus der Absorption berechnet sich das Gewicht des angewandten AsH_3 auf 0,07115 g. Danach ist das Molekularverhältnis $AsH_3 : J = 1 : 8,14$. Die wässerige Lösung entfärbte nach Zusatz von $NaHCO_3$ Jodlösung nicht mehr, das Arsen war vielmehr in Arsensäure übergeführt. Die Reaktion verlief also nach der Gleichung:

$$AsH_3 + 8J + 4H_2O = H_3AsO_4 + 8HJ.$$

Hiernach berechnet sich der Prozentgehalt aus der verbrauchten Menge Jod zu 11,6%, während aus der Volumenabnahme 11,4% gefunden wurde.

Es ist sehr auffallend, daß sich hierbei keine arsenige Säure bildet, da doch sonst Arsensäure durch Jodwasserstoff reduziert und auch arsenige Säure nach F. Foerster und Gyr[26]) durch freies Jod nicht zu Arsensäure oxydiert wird.

Von den Halogensauerstoffsäuren wählten wir zuerst die Jodsäure, und zwar das neutrale Kaliumjodat, sodann säuerten wir dieses mit verdünnter Schwefelsäure an und benutzten schließlich auch reine Jodsäure. In allen drei Fällen ging die Reaktion schnell von statten und zwar vollkommen, nur bei neutralem Jodat bedurfte sie erst einer Auslösung. Wenn die Apparate und sämtliche Verbindungsstücke vorher mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit und darauf mit Thiosulfat gereinigt waren, ließ der Beginn der Reaktion, der sich durch die Färbung der ursprünglich farblosen

19) Stromeyer, Berzelius, Soubeiran (Dammers Handbuch II, 164), Brunn, Berl. Berichte **21**, 2546 (1888).

20) Soubeiran, l. c.; Simon, Pogg. Annal. **42**, 564 (1837), Ogier, Ann. Chim. (5) **20**, 17 (1880).

21) Pogg. Annal. **42**, 564 (1837).

22) 25. Jahresversamml. d. Amerik. pharm. Ges. 1—9 (1904), Chem. Centralbl. 1905, I, 1186.

23) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 415 (1905).

24) Chem.-Ztg. 1905, 1191.

25) Pharmazeut.-Ztg. **49**, 957 (1904).

26) Z. f. Elektrochem. **9**, 6 (1903).

Digitized by Google

Jodatlösung bemerkbar macht, ziemlich lange auf sich warten; war jedoch die Verbindungskapillare nur mit Wasser gründlich ausgespült, so erfolgte die Reaktion sofort infolge der darin gebliebenen Spuren von Jod, Arsen, Silber oder dergleichen.

Beim Titrieren des durch Reduktion aus der Jodsäure entstandenen Jods waren dieselben Schwierigkeiten zu überwinden wie bei der Jodjodkaliumlösung[27]). Das Jod wurde schließlich ebenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt und dann titriert, wie oben erwähnt ist. Dabei wurden folgende Werte gefunden: Von 199,6 ccm bei 22° u. 758 mm Druck wurden absorbiert: 23,8 ccm = 11,97%, entsprechend 0,07482 g AsH_3. Das ausgeschiedene Jod betrug 0,128 g. Beim Ansäuern der restierenden Jodatlösung wurden weitere 0,0648 g Jod ausgeschieden; es war also neben Jod auch Kaliumjodid entstanden. Nach dem Neutralisieren mit $NaHCO_3$ und Zusatz von Stärkelösung wurde die durch Ausschütteln mit Chloroform völlig entfärbte Lösung durch 2 Tropfen J-KJ-Lösung intensiv gebläut, das Arsen war also in Form von Arsensäure in Lösung.

Bei dem direkt ausgeschiedenen Jod berechnet sich das Molekularverhältnis $AsH_3 : J = 1 : 1,05$. Aus der zweiten Titration berechnet sich $AsH_3 : J = 1 : 0,532$ bzw.: da dieses Jod sekundär aus KJ und überschüssigem KJO_3 durch Ansäuern erhalten wurde, bei Umrechnung auf Kaliumjodid $AsH_3 : KJ = 1 : 0,443$.

Addiert man nun das vor und nach dem Ansäuern gefundene Jod, so ergibt sich 0,1928 g Jod und $AsH_3 : J = 1 : 1,58 = 5 : 7,90$.

Das gleiche Resultat wurde erhalten bei der Einwirkung auf saure Jodatlösung oder auf freie Jodsäure, z. B.: von 199,6 ccm Gas bei 22° und 758 mm Druck absorbierte eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumjodatlösung 23,8 ccm = 11,97% = 0,07482 g AsH_3. Die Titration ergab 0,1939 g J; demnach das Verhältnis $AsH_3 : J = 1 : 1,59 = 5 : 7,95$. Die Reaktion verlief also nach der Gleichung:

$$5AsH_3 + 8HJO_3 = 5H_3AsO_4 + 8J + 4H_2O.$$

Hiernach berechnet sich aus der gefundenen Jodmenge der AsH_3-Gehalt auf 0,074 01 und 0,074 44 g, bzw. 11,84 und 11,91%, gegen 11,97% durch Absorption.

Die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf neutrales Kaliumjodat vollzieht sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$10AsH_3 + 15KJO_3 = 10KH_2AsO_4 + 5KJ + 10J + 5H_2O.$$

Das entstandene KJ wirkt beim Ansäuern auf überschüssiges KJO_3:

$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 = 6J + 3K_2SO_4 + 3H_2O,$$

so daß nunmehr im ganzen 16 KJO_3 mit 10 AsH_3 reagieren. Aber bei den Versuchen, aus der in neutraler Jodatlösung abgeschiedenen Jodmenge den Prozentgehalt nach obiger Gleichung zu berechnen, fanden wir diesen stets zu hoch, so in obiger Analyse zu 12,6% statt 11,95%. Die Vermutung, daß das zum Ausschütteln verwandte Chloroform vielleicht geringe Mengen von Säure enthielte, erwies sich als unrichtig, da nach dem Schütteln des Chloroforms mit trockener oder gelöster Soda wieder gleiche Resultate erhalten wurden. Es ist somit anzunehmen, daß das saure Salz KH_2AsO_4 sich dem Jodid-Jodatgemisch gegenüber nicht vollkommen neutral verhält.

Die Absorption mit frisch bereiteten Lösungen von Jodsäure oder Kaliumjodat bei Gegenwart von Schwefelsäure scheint ohne störende Nebenwirkung zu verlaufen. Über Komplikationen, welche unter anderen Verhältnissen eintreten, werden wir später berichten. Eine Einwirkung auf reinen Wasserstoff konnte weder in saurer, noch in neutraler Jodatlösung nachgewiesen werden.

Wir glauben somit bewiesen zu haben, daß die Reaktion der angegebenen Gleichung gemäß ververläuft, obwohl wir uns hiermit in Widerspruch setzen zu den Angaben von Parsons[28]), nach welchen bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodsäure arsenige Säure entstehen soll.

Derselbe Forscher gibt auch an, daß Chlorsäure weder in neutraler, noch in saurer Lösung einwirke, während Hendrixson[29]) als Einwirkungsprodukt Arsensäure fand.

Bei neutraler Kaliumchloratlösung konnten wir ebenfalls trotz mehrstündigen Schüttelns und trotz Anwendung eines Katalysators (Ag) eine Einwirkung nicht konstatieren. Nach dem Ansäuern trat allerdings eine Reaktion ein, aber nur äußerst langsam und unvollständig. Sobald jedoch nur ein Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung als Katalysator in die Kapillare gebracht wurde, verlief die Reaktion wenigstens in dem Tempo, daß sie nach mehrstündigem Schütteln beendet war. Die Volumenabnahme stimmte mit dem auf andere Weise ermittelten Prozentgehalt überein. Das Gas gab nachher mit Silbernitrat keine Trübung mehr, die Reaktion war also vollständig. Der Pipetteninhalt wurde mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt und das ausfallende Chlorsilber gewogen. Das Filtrat gab bei vorsichtigem Neutralisieren einen rein gelben Niederschlag von Silberarsenit. Von 200,2 ccm bzw. 199,4 ccm Gas bei 20,5° und 752,5 mm Druck absorbierte eine mit Schwefelsäure versetzte Kaliumchloratlösung 12,17 bzw. 12,04 ccm = 0,07652 bzw. 0,07544 g AsH_3. Gefundene Menge Chlor (aus dem AgCl) = 0,034 bzw. 0,0353 g. Auf HCl berechnet, ergibt sich das Verhältnis $AsH_3 : HCl = 1 : 0,98$ bzw. $1 : 1,03$. Die Reaktion verläuft also gemäß der Gleichung:

$$AsH_3 + HClO_3 = As(OH)_3 + HCl.$$

Hiernach berechnen sich die Resultate der Analyse zu 11,97 bzw. 12,44% AsH_3. Wir fanden also weder Parsons, noch Hendrixsons Angabe (siehe oben) bestätigt, wohl aber diejenige von Gooch und Blake[30]), daß $HClO_3$ durch arsenige Säure kaum reduziert wird.

Neutrales Kaliumbromat zeigte sich anfangs gegen AsH_3 indifferent, doch ließ sich durch eine Spur Silbernitrat die Reaktion einleiten, so daß sie nach mehrstündigem Schütteln beendet war. Die Volumenabnahme stimmte mit dem Prozentgehalte überein. Das Gas trübte Silberlösung

[27]) s. a. C. Meineke, Chemiker-Ztg. 1895, 2.

[28]) Chem. News **35**, 235 (1877).

[29]) J. Am. Chem. Soc. **26**, 747 (1904). Chem. Centralbl. 1904. II, 814.

[30]) Am. J. Science, Silliman (4) **14**, 285 (1902). Z. anorg. Chem. **33**, 96 (1902).

Digitized by Google

nicht mehr. Der Pipetteninhalt war gelb gefärbt; nach Zusatz von Silbernitrat wurde das mitfallende $AgBrO_3$ durch Ammoniumcarbonat wieder gelöst und das AgBr gewogen. Das Filtrat enthielt das Arsen als Arsensäure.

Von 199,8 ccm Gas bei 19° und 756 mm Druck absorbierte eine Kaliumbromatlösung mit einer Spur Silber als Katalysator 10,79% = 0,06858 g AsH_3. Gefundene Menge Brom: 0,0943 g. Auf HBr berechnet, ergibt sich: $AsH_3 : HBr = 1 : 1,34$ oder $= 3 : 4,02$, gemäß der Reaktionsgleichung:

$$3AsH_3 + 4HBrO_3 = 3H_3AsO_4 + 4HBr.$$

In gleicher Weise reagierte eine angesäuerte Bromatlösung; dabei verlief die Reaktion schneller und bedurfte keines Katalysators.

Auch die Einwirkung von reinem Wasserstoff auf $HBrO_3$ und auf $HClO_3$ in neutraler und saurer Lösung wurde untersucht, die Volumenabnahme blieb jedoch während mehrtägigen Schüttelns unter 1,5%.

Natrium- oder Kaliumhypochlorit oder Chlorkalk absorbieren ebenfalls Arsenwasserstoff vollständig. Wir benutzten hierzu sowohl die käuflichen Hypochlorit- und Chlorkalklösungen, wie auch eine durch Sättigen einer 10%igen Natronlauge mit Chlor erhaltene. In letzterem Falle mußte das überschüssige Chlor, welches die Reaktion wesentlich anders beeinflußt, durch längeres Durchleiten von Luft wieder entfernt werden. Die Absorption betrug in einem Falle 12,13; 12,17; 12,15% und bei einem andern Gase 11,85 und 11,92%, während von letzterem durch neutrales Silbernitrat 11,80 und 11,90% absorbiert wurden.

Die Absorption war bei einer frischen käuflichen Hypochloritlösung mit 3% aktivem Chlor ebenso schnell oder noch schneller beendet als bei einer 5—10%igen Silbernitratlösung, bei älteren oder verdünnteren Lösungen dauerte sie wesentlich länger. In den käuflichen, kalkhaltigen Hypochloritlösungen entsteht dabei ein weißer Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren mit Silbernitrat die Arsensäurereaktion gibt. Dieser Niederschlag wirkt nicht störend auf die Ausführung der Analyse, da er sich schnell zu Boden setzt und nicht wie die Silberniederschläge von der wässerigen Lösung mit in die Kapillaren geführt wird.

Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Hypochlorite wird in ihren Einzelheiten, auch quantitativ, noch weiter verfolgt. Die bisher angestellten Versuche ergaben jedenfalls, daß die Hypochloritlösungen als Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff ganz besonders geeignet sind.

Verhalten gegen Chromsäure und Übermangansäure.

Nach Parsons[31]) soll Chromsäure weder in neutraler, noch in saurer Lösung einwirken, eine angesäuerte Permanganatlösung soll zu arseniger Säure, neutrales Kaliumpermanganat dagegen zu Arsensäure oxydieren.

An der Schüttelmaschine wirkte eine konz. Lösung von Kaliumchromat nur langsam und sehr unvollkommen auf Arsenwasserstoff ein. 199,9 ccm Gas mit 12% AsH_3 hatten nach mehreren Stunden erst um 8,96% abgenommen; das Gas erwies sich noch als arsenhaltig. Eine längere Einwirkungsdauer ist unstatthaft, da auch reiner Wasserstoff von konz. Kaliumchromatlösung angegriffen wird. So wurden von 99,4 ccm H_2 in einer Stunde 2,62% absorbiert.

Durch Bichromat wird zwar eine vollständige Absorption des Arsenwasserstoffs bewirkt, doch ist hier die Einwirkung noch langsamer als bei neutralem Chromat, da es nicht in gleicher Konzentration angewandt werden kann. 200 ccm des 12%igen Gases nahmen in 16 Stunden um 11,6% ab, nachdem während der ersten $1^1/_2$ Stunden die Haupteinwirkung stattgefunden hatte, und das verbrauchte Kaliumbichromat durch neues ersetzt war. Die Zersetzung des Gases war eine vollständige, und in dem übrigbleibenden Gase ließ sich Arsen durch Silberlösung nicht mehr nachweisen.

Auch Bichromat und Schwefelsäure wirken nur langsam ein, so daß einige Stunden geschüttelt werden mußte, bevor die Reaktion beendet und von dem 12%igen Gase 11,73% absorbiert waren.

Die Einwirkung des Chromsäuregemisches auf reinen Wasserstoff war nicht so groß wie diejenige des neutralen Chromates, es wurden vielmehr in 4 Stunden nur 0,9% absorbiert.

Die Chromsäure wirkt also sowohl in neutraler wie in saurer Lösung auf Arsenwasserstoff, aber diese Einwirkung scheint doch nicht derart zu sein, daß sich eine quantitative Arsenbestimmung durch dieselbe ausführen ließe.

Ebenso ist auch Übermangansäure in neutraler oder saurer Lösung hierzu nicht brauchbar. Durch neutrale Lösung wurden von dem 12%igen Gasgemisch in etwa einer Stunde 12% absorbiert, ohne daß aber damit die Einwirkung beendet gewesen wäre; die Volumenabnahme wurde bis zu 15,55% verfolgt.

Mit Permanganat und Schwefelsäure wurden von dem gleichen Gasgemische in $1^1/_2$ Stunden 12,7% und nach einigen weiteren Stunden 18,3% absorbiert. In beiden Fällen war also auch der Wasserstoff in Mitleidenschaft gezogen. Daß derselbe auch in Abwesenheit von Arsen durch Permanganat angegriffen wird, zeigte ein Versuch, bei welchem in kurzer Zeit von reinem Wasserstoff 4,53% in saurer Lösung absorbiert wurden.

Das Arsen wird durch die Chromsäure und die Übermangansäure in neutraler bzw. alkalischer Lösung bis zur Arsensäure oxydiert. In saurer Lösung wirkt die Chromsäure ebenso, während bei der Übermangansäure ein Gemisch von Arsensäure und arseniger Säure entsteht.

Schluß.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß zur quantitativen Bestimmung von Arsenwasserstoff in einem Gasgemisch eine Wägung des abgeschiedenen Silbers nicht immer zuverlässige Resultate gibt, und die Ermittlung der in Lösung gegangenen arsenigen Säure mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Brauchbarere Resultate in bedeutend kürzerer Zeit erhält man durch Messen der Volumenabnahme beim Schütteln mit den Lösungen von Silbernitrat, Jod-Jodkalium, Jodsäure und Hypochlorit. Besonders das letztere und zwar in der Form, wie es

[31]) l. c.

unter dem Namen „Eau de Javelle" im Handel zu haben ist, dürfte sich seiner Billigkeit halber und wegen der äußerst schnellen Einwirkung in erster Linie als Absorptionsmittel empfehlen.

Zur qualitativen Prüfung eines Gases auf Arsenwasserstoff scheint uns eine ziemlich konz. ammoniakalische Silberlösung am geeignetsten zu sein, welche bei den geringsten Spuren von Arsenwasserstoff sogleich dunkel getrübt wird. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß z. B. Antimon-, Schwefel-, Phosphorwasserstoff ebenfalls Schwärzungen bzw. dunkle Fällungen hervorrufen. Tritt aber diese Reaktion nicht ein, so ist auch sicher kein Arsenwasserstoff zugegen.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt. Auch haben wir seit längerer Zeit über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Arsenwasserstoff Beobachtungen angestellt, deren Ergebnisse wir später mitzuteilen gedenken.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen.

Von G. Lunge.

(Eingeg. d. 18./1. 1906.)

Im Jahre 1894 hatte ich mit Lwoff eine Arbeit veröffentlicht (siehe diese Z. 1894, 348), in der u. a. auch die Bestimmung der salpetrigen Säure auf kolorimetrischem Wege behandelt war. Wir benutzten dabei die schon früher von mir modifizierte Reaktion von Grieß. Diese Abänderung beruht darauf, daß nicht nur, was schon Ilosvay vorgeschlagen hatte, in essigsaurer Lösung gearbeitet wird, sondern daß beide Komponenten, die essigsaure Lösung des α-Naphtylamins und die wässerige Lösung der Sulfanilsäure, schon vorher zusammengegossen und in diesem Zustande aufbewahrt werden, wobei eine etwa auftretende Verunreinigung durch salpetrige Säure sich durch Rotwerden des „Reagens" von selbst verrät. Die Ausarbeitung und Kontrolle der Benutzung dieses Reagens wurde von uns damals in erster Linie für die Bestimmung sehr kleiner, durch die Permanganatmethode nicht mehr sicher bestimmbarer Mengen von salpetriger Säure (Nitrosylschwefelsäure) in Schwefelsäure durchgeführt, doch wurde allerdings auch die Anwendung zur Wasseranalyse mit angeführt.

Beide Anwendungen finden sich in den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden", 5. Aufl., Band I, beschrieben. Auf S. 380 ff. ist die Beschreibung der Bestimmung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, auf S. 795 auch für Wasser ausführlich gegeben. Es scheint, daß diese Methode sich in ziemlich weiten Kreisen, namentlich eben auch für Wasseranalyse, eingeführt hat, so daß man häufig der Kürze wegen obige Mischung als das „Reagens von Lunge" bezeichnet, was mir selbst gar nicht bekannt war. Ich wurde nun soeben durch eine freundliche Mitteilung des Herrn Apotheker O. Haastrup in Ahrensboeck darauf aufmerksam gemacht, daß die erwähnte Methode in der neuesten Auflage von Hagers Handbuch der pharmaz. Praxis (1905) 334 abgedruckt und daraus auch in den Ahrensschen pharmazeutischen Kalender für 1905, 245 übergegangen ist, daß sie aber bei Befolgung der dort gegebenen Vorschriften öfters versagt, wenn man nicht dem zu prüfenden Wasser etwas Schwefelsäure zusetzt.

Diese Beobachtung ist ganz richtig, aber der Fehler liegt nicht an mir, sondern daran, daß in den eben angeführten Quellen die Vorschrift zur Prüfung von Schwefelsäure mit derjenigen zur Prüfung von Wasser verwechselt worden ist. Bei der ersteren, sowie auch bei der Verwendung der behufs der Haltbarkeit ebenfalls mit Schwefelsäure hergestellten Normallösung wird vorgeschrieben, eine große Menge (5 g) Natriumacetat zuzusetzen. Dies geschieht, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, deren großer Überschuß die Reaktion verhindert. Wenn man aber Wasser prüfen will, so muß man das „Reagens" diesem direkt zusetzen, ohne Zusatz von Natriumacetat, was ja auch auf S. 795 der „Untersuchungsmethoden" richtigerweise gar nicht erwähnt ist. Natürlich muß auch bei der Wasseranalyse die stark schwefelsaure Normallösung diesen Zusatz von Natriumacetat erhalten, nicht aber das zu prüfende Wasser selbst.

Wenn man nun, in mißverständlicher Ausführung der Reaktion in der für Prüfung von Schwefelsäure gegebenen Form, auch dem Wasser ganz große Menge von Natriumacetat zufügt, so wird die durch das Reagens hinzukommende geringe Menge von freier Essigsäure durch das Natriumacetat in ihrer Ionisation so stark zurückgedrängt, daß nur ganz wenig Wasserstoffionen zurückbleiben, nicht genug um die „Kuppelung" und Bildung des roten Azofarbstoffes herbeizuführen. Dies änderte sich natürlich, als Herr Haastrup etwas Schwefelsäure zufügte, denn es wird nun so viel Essigsäure frei, daß die Kuppelung erfolgen kann.

Das einfachste ist natürlich, die bei Hager usw. gegebene Anweisung zur Prüfung des Wassers dadurch zu berichtigen, daß man der Worte: „fügt 5 g kristall. reines Natriumacetat" da wegläßt, wo von dem zu prüfenden Wasser (40 ccm auf 1 ccm des Reagens) die Rede ist. Dann braucht man nicht nur keine Schwefelsäure hinzuzusetzen, sondern soll dies gar nicht tun. Dagegen bleibt der Zusatz von Natriumacetat für die mit bekannten Mengen von (schwefelsaurer!) Normallösung zu beschickenden Kontrollzylinder bestehen.

Ich möchte diejenigen, welche sich meines Reagens auf salpetrige Säure bedienen wollen, ersuchen, diese Anweisung zu beachten; dann werden sich keine Schwierigkeiten dabei einstellen.

Aus dem Dresdener Säuglingsheim.

Über die Baudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen.

Von Dr. med. Engel,
Assistenzarzt am Säuglingsheim zu Dresden
(Prof. Schloßmann).

(Eingeg. 9./12. 1905.)

Durch Reichsgesetz wurde im Jahre 1894 bestimmt, daß die Margarine einen Zusatz von 10% Sesamöl erhalten müsse, um eine leichte und sichere

Digitized by Google

Unterscheidung von der Naturbutter zu ermöglichen. Während nämlich die meisten Fette zu ihrer Identifizierung eines langwierigen chemischen Verfahrens bedürfen, ist das genannte Öl mit Hilfe einer Reagensglasprobe zu erkennen, die sich in wenigen Minuten anstellen läßt. Hiermit schien also für Butter und Margarine ein Unterscheidungsmerkmal von praktischem Wert gesichert. Für die Interessenten, Produzenten und Händler, erwuchs jedoch mit dem Inkrafttreten des genannten Gesetzes die Aufgabe, nachzuforschen, ob das charakteristische Kennzeichen des Sesamöles, die Baudouinsche Reaktion, nicht auch mit der Naturbutter gelegentlich zu erhalten sei. Fiele die Probe positiv aus, hätte also Naturbutter gelegentlich das besondere Erkennungsmerkmal der Margarine, würde nicht nur das wertvollere Produkt diskreditiert, sondern der Produzent noch dazu der Gefahr ausgesetzt werden, wegen Nahrungsmittelfälschung zur Verantwortung gezogen zu werden.

Der Verdacht, daß Naturbutter die Baudouinsche Reaktion geben könne, liegt deshalb gar nicht so fern, weil die gepreßten Rückstände der zur Ölgewinnung benutzten Sesamkörner als „Kuchen“ bei der Viehfütterung Verwendung finden. Andrerseits ist es ja hinlänglich bekannt, daß Stoffe der verschiedensten Art, namentlich fettige, aus der Nahrung in die Milch übergehen können.

Angesichts der weitgehenden Konsequenzen dieser Möglichkeit für die praktische Landwirtschaft wurde die experimentelle Untersuchung der Frage von verschiedenen Seiten mit aller Energie in Angriff genommen.

Es wurden Sesamkuchen oder auch gar das reine Öl selbst an Kühe verfüttert und dann mit dem Milchfett die Baudouinsche Reaktion[1]) angestellt. Diese besteht darin, daß das zu prüfende Fett mit einer 2%igen alkoholischen Lösung von Furfurol und mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 gut durchgeschüttelt wird. Bei Gegenwart selbst von weniger als 1% Sesamöl färbt sich der wässerige Teil der sich am Boden absetzt, lebhaft rot. Lauterwald[2]) hat nachgewiesen, daß in ungefärbter Butter sich noch ein Gehalt von 0,3% Sesamöl nachweisen läßt. Das Ergebnis all dieser Untersuchungen war durchaus nicht einheitlich. Die einen konnten einen positiven Ausfall der Baudouinscehn Reaktion beobachten, die anderen einen negativen. Manche Autoren hatten wechselnde Erfolge, ohne ein System in die schwankende Reihe bringen zu können. Gleichgültig war hierbei, ob Sesamkuchen oder gar reines Öl verfüttert wurde. Ja gerade bei den Autoren, die das letztere taten, z. B. Ramm und Mintrop[3]) und Sohn[4]) verhielt sich das Butterfett der Furfurolprobe gegenüber gänzlich refraktär.

Ich hatte Gelegenheit, Experimente ganz analoger Natur, wie sie einst an Kuh und Ziege gemacht waren, am Menschen anzustellen, als ich versuchte, den Übergang des Nahrungsfettes in die Milch eingehender zu studieren. Im Verfolg dieses Gedankens mußte mir natürlich daran gelegen sein, ein Fett zu verfüttern, das sich leicht in der Milch wieder nachweisen ließ. Hierzu wurden sonst jodierte Öle verwandt (Winternitz[5]), Bendix[6])) oder solche Fette, deren Jodbindungsvermögen von dem des Milchfettes stark differiert. (Caspari[7]), Gogitidse[8]) u. a.). Mir erschien als Versuchsobjekt das Sesamöl besonders geeignet, weil ich hoffen durfte, den Übergang in die Milch einmal durch die Baudouinsche Reaktion und ferner auch durch das veränderte Jodbindungsvermögen des Milchfettes[9]) verfolgen zu können. Winternitz und Bendix haben ebenfalls Sesamöl aber jodiertes, verwendet. Sie haben jedoch die Baudouinsche Reaktion nicht verfolgt, sondern nur das Auftreten von Jod in der Milch registriert.

Die Versuche wurden von mir an drei Ammen vorgenommen, die im Hause ständig unter ärztlicher Aufsicht waren, ebenso wie die von ihnen versorgten Kinder. Sie erhielten zunächst nur einmal am Tage je 100 g Sesamöl, das zu einem Salat oder zu Mayonnaise verarbeitet war. Die Milch wurde dann durch Abmelken mit der Hand entnommen jeweils vor dem Stillen, und zwar 6 mal am Tage um 6, 9, 12, 3, 6, 10 Uhr. Die Sesammahlzeit fand zwischen 10 und 11 Uhr am Vormittag statt. Die Milch wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und das Fett im Trockenschrank nachbehandelt. Die Baudouinsche Reaktion wurde nach Vorschrift mit 2%iger alkoholischer Furfurollösung und Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 angestellt. Hierbei ergab sich übereinstimmend folgendes Resultat:

Schon um 12 Uhr, also kaum 1—1½ Stunden nach der Sesammahlzeit, war eine deutliche Rotfärbung des wässerigen Bodensatzes zu bemerken. In gleicher Weise war sie auch um 3 Uhr noch vorhanden, bei der Amme G. auch noch um 6 Uhr. Alsdann trat ein Intervall ein, das bei den Ammen M. und G. sich über 2, bei der Amme Z. über 3 Entnahmezeiten, also 6—10 St., erstreckte. In dieser Zeit war nur eine schmutzig-braune Verfärbung des wässerigen Anteils der Probe festzustellen. Nun aber trat wieder eine deutliche Rötung auf, die bei den Ammen M. und Z. während

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1903.

[2]) Lauterwald, Über die Sesamölreaktion in gefärbter Butter. Milch-Ztg. Bd. 31.

[3]) Ramm und Mintrop, Die Wirkung von Sesamkuchen und Sesamöltränke auf die Milchsekretion und Butterqualität sowie die Reaktion des dabei gewonnenen Butterfettes. Milch-Ztg. Bd. 27.

[4]) Sohn, Die Sesamölreaktion und die Sesambutter. Milch-Ztg. Bd. 27.

[5]) Winternitz, Findet ein unmittelbarer Übergang von Nahrungsfetten in die Milch statt? Deutsch. Med. Wochenschr. 1897.

[6]) Bendix, Über den Übergang von Nahrungsfetten in die Frauenmilch. Deutsch. med. Wochenschr. 1898.

[7]) Caspari, Ein Beitrag z. Frage n. d. Quelle des Milchfettes. Arch. f. Anat. u. Physiol. Suppl. 1899.

[8]) Gogitidse, Vom Übergang des Nahrungsfettes i. d. Milch. Z. f. Biolog. N. F. XXVII. 4. Heft. Derselb. Ibid. Bd. XXVIII, 3. Heft.

[9]) Das Jodbindungsvermögen des menschlichen Milchfettes, ausgedrückt durch die Hüblsche Jodzahl, liegt um 42, das des Sesamöls um 105.

Digitized by Google

zweier, bei der Amme G. nur bei einer Mahlzeit nachweisbar war.

Die Verhältnisse lassen sich am leichtesten an den folgenden Tabellen übersehen:

Tabelle I.

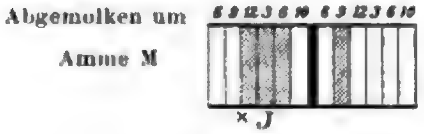


Tabelle II.

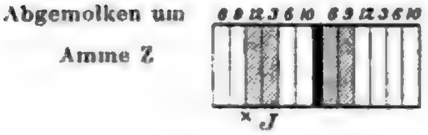


Tabelle III.

Je eine senkrechte Kolumne stellt eine Entnahmezeit dar. Durch den dicken schwarzen Strich werden die Tage abgetrennt.

× = Sesamölmahlzeit, J = Anstieg der Jodzahl, schraffiert = Baudouin posit.

Weiterhin erschien es mir von Interesse, das Verhalten des Milchfettes bei länger audauernder Sesamölfütterung zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde der Amme G. drei Tage nach der ersten Sesammahlzeit an sieben aufeinanderfolgenden Tagen in der gleichen Weise wie zuvor — d. h. zur selben Tageszeit und in übereinstimmender Form und Menge — Öl verabreicht. Das Ergebnis ist in Tabelle IV veranschaulicht.

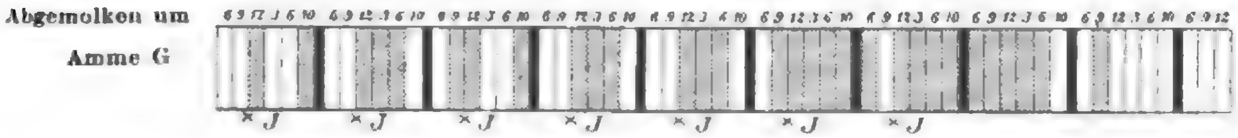
bis zum Schluß des Versuches am Mittag des zehnten Tages zu verschwinden.

Um den Übergang des Sesamöles in die Milch zu verfolgen, wurde neben der Ausführung der Baudouinschen Reaktion auch noch das Verhalten der Jodzahl geprüft. Ich will darauf hier nicht näher eingehen, sondern verweise auf die diesbezüglichen Mitteilungen an anderer Stelle[9]). Erwähnen möchte ich nur, daß, wie das J in den Tabellen andeutet, die Baudouinsche Reaktion ganz gesetzmäßig immer schon um eine Stillzeit, also 3—4 Stunden, früher positiv ausfiel, als sich der Übergang des Sesamöles in die Milch durch Ansteigen der Jodzahl dokumentierte. Ferner möchte ich noch kurz darauf hinweisen, daß das Jodbindungsvermögen des Milchfettes ebenso gesetzmäßig um 6 Uhr abends seinen Höhepunkt erreichte. Ich komme auf beide Angaben noch später zurück.

Ehe ich nun dazu gehe, aus den angeführten Tatsachen Schlüsse zu ziehen, muß ich noch einige Einzelheiten über die von mir geübte Methodik anführen. Es wurde nämlich behauptet, wie auch Benedikt-Ulzer[10]), wenn auch unter Protest, erwähnen, daß rötliche Verfärbungen bei der Furfurolprobe durch Zersetzung dieses Stoffes allein auftreten, und daß auch andere Öle eine ganz ähnliche Reaktion geben können. Ganz ähnliche Behauptungen, welche den Wert der Methode herabsetzen könnten, hat Weigmann[11]) auch mit Bezug auf die Butter aufgestellt. Die von ihm beobachtete sehr schwache Rotfärbung trat allerdings erst etwa $^1/_2$ Stunde nach der Mischung auf, eine Beobachtung, welche die Hinfälligkeit seiner Behauptungen beweist, da ja bei einer typischen Baudouinschen Reaktion der Farbumschlag sofort beim Schütteln stattfinden muß.

Ich habe sämtliche Reaktionen mit derselben Furfurollösung und Salzsäure ausgeführt. Erwärmt

Tabelle IV.



× = Sesamölmahlzeit, J = Anstieg der Jodzahl, schraffiert = Baudouin posit.

Man kann sehen, daß in den ersten 5 Tagen der Ausscheidungstypus sich von dem oben geschilderten nur unwesentlich entfernt. Die Reaktion ist jeweils schon in der ersten Milchprobe, die nach der Sesammahlzeit entnommen wurde, nachweisbar. Alsdann folgt ein Zeitraum, wo keine Rötung bei der Furfurolprobe eintritt. Dieses Intervall reicht teils bis zur erneuten Ölmahlzeit, teils wird es durch positiven Ausfall der Reaktion in den späten Abendstunden unterbrochen. Vom 6. Tage an ändert sich das Bild ein wenig insofern, als hier die Reaktion bis zum Abend ununterbrochen andauert. Am 7. Tage geht es dann sogar ununterbrochen weiter auf den achten über, wo, ohne daß eine erneute Öldarreichung stattgefunden hätte, das Fett bis zur 6 Uhr-Mahlzeit unter der Einwirkung des Furfurols und der Salzsäure Rotfärbung gibt. Nun versagt allerdings die Reaktion. Am 9. Tage kehrt sie noch einmal um 9 Uhr wieder, um nun endgültig

wurde das Fett nur so weit im Wasserbade, daß es eben geschmolzen war. Der Farbenumschlag trat sofort beim Schütteln auf. Die Intensität der Tinktion schwankte von einem hellen Kirschrot bis zu einem lebhaften Rosa. Die gefärte Flüssigkeit war vollkommen klar. Beim negativen Ausfall der Probe war der wässerige Teil schmutziggelblich bis bräunlich gefärbt. Jene Fälle, wo der Bodensatz gelbrötlich, oder zwar deutlich rosa, aber nicht ganz klar war, habe ich als negativ bezeichnet.

10) Engel, Zur Sekretionsphysiologie des Milchfettes. Medizin. Klinik 1905. No. 24. Engel, Nahrungsfett und Milchfett. Verhandl. d. Gesellsch. f. Kinderheilk. 1905.

11) A. a. O.

12) Weigmann, Versuche über die Frage, ob bei Sesamfütterung Stoffe in die Butter übergehen, welche die Baudouinsche Reaktion geben. Milch-Ztg. 21.

Digitized by Google

Kontrollbestimmungen wurden mit dem Milchfett solcher Frauen angestellt, die kein Sesamöl erhalten hatten. Hier blieb der wässerige Teil stets farblos oder matt gelblich. Zuweilen zeigte er allerdings rötlichen Schimmer, der aber in keinem Vergleich zu dem „lebhaften Rosa" meiner positiven Reaktionen stand.

Ich fasse nun meine Befunde zusammen. Sichergestellt ist, daß — wenigstens bei meiner Versuchsanordnung — das Milchfett der mit Sesamöl gefütterten Ammen stets die Baudouinsche Reaktion gibt und zwar immer schon kurze Zeit — 1—1½ Stunden — nach der Sesammahlzeit. Ferner bleibt immer gleich, daß bei einmaliger Fütterung nach einer längeren oder kürzeren Periode der positiven Baudouinschen Reaktion eine solche der negativen folgt, worauf wieder Rotfärbung eintritt.

Auch bei täglichem Genuß von Sesamöl ist die Furfurolprobe nicht andauernd positiv. Gesetzmäßig positiv fällt sie jedoch in der ersten Stillperiode nach der Ölmahlzeit aus. Dieser Zustand hält dann längere oder kürzere Zeit an. Das nun folgende freie Intervall wird nach einigen Tagen immer kleiner, um schließlich vom siebenten zum achten Tage ganz zu verschwinden. In der 1., 2., 3., 5. Sesamperiode kann man auch bei der Amme G wieder sehen, daß, wie bei den erst geschilderten Einzelmahlzeiten, nach den negativen Baudouinschen Milchproben wieder am Ende der Periode eine positive Baudouinsche kommt. Schließlich möchte ich auch noch darauf hinweisen, daß die erste positive Baudouinsche Periode jeweils beginnt, noch ehe sich das Erscheinen des Sesamöles in der Milch durch Erhöhung der Jodzahl kundgibt und sich wenigstens in den ersten fünf Tagen höchstens bis 6 Uhr abends erstreckt, wie erinnerlich jenem Zeitpunkte, wo auch die Jodzahl ihren Höhepunkt erreicht hat.

Das erste und wichtigste, was aus diesen Befunden hervorgeht, ist, daß beim Menschen wenigstens, diejenige Substanz des Sesamöles, welche die Baudouinsche Reaktion gibt, in die Milch übergeht. Ob bei den Pflanzenfressern und unter diesen beim Wiederkäuer andere Verhältnisse vorliegen, oder ob es eine andere Versuchsanordnung war, welche so viele der an der Kuh angestellten Versuche mißlingen, oder, um mich neutral auszudrücken, negativ ausfallen ließ, möchte ich an dieser Stelle nicht entscheiden. Zweierlei nur möchte ich zu bedenken geben. Zum ersten, ob wohl auch immer genügende Mengen verfüttert worden sind. Schließlich enthalten doch die Sesamkuchen nur noch relativ geringe Ölmengen (nach meinen Untersuchungen bei Alkohol-Chloroformextraktion etwa 12% ätherlösliche Substanz), so daß, wenn sie auch in großen Massen gereicht werden, doch nur wenig Öl zugeführt wird. Hiergegen spräche allerdings, daß auch bei Verabfolgung größerer Mengen Öl an mehreren Tagen hintereinander — wie es z. B. Ramm und Mintrop[12]) getan haben — kein positives Resultat erzielt wurde. Ferner kann es wohl vorkommen, da ja nach den gemachten Erfahrungen bei der Frau nicht alle Milchproben gleich viel der rotfärbenden Substanz enthalten werden, daß man eine Milchmenge prüft, die gerade wenig davon aufweist. Untersucht man aber gar ein Gemenge, wie es gewöhnlich getan wurde, so kann leicht die Verdünnung zu groß werden. Will man also sicher gehen, so muß man Milchproben in Abständen von wenigen Stunden entnehmen und zwar etwa in den ersten 7—8 Stunden nach der Sesammahlzeit. Ich wies schon oben darauf hin, daß die erste positive Baudouinsche Periode innerhalb eines Sesamtages nie die 6 Uhrprobe überschreitet; vorausgesetzt, daß die Sesammahlzeit zwischen 10 und 11 Uhr stattfand. Ganz sicher geht man — immer die Analogie mit dem Menschen vorausgesetzt —, wenn man Milch 1—2 Stunden nach der Fütterung entnimmt, zu einer Zeit, wo ich stets positive Resultate erzielt habe.

Besonders interessant ist, daß zu eben dieser Zeit das Sesamöl selbst noch nicht in die Milch übergegangen zu sein scheint, da die Jodzahl des Milchfettes noch keine Erhöhung aufweist. Man muß also schließen, daß jene Substanz, welche die Baudouinsche Reaktion gibt[13]), jenes Öl schneller resorbiert oder ausgeschieden wird, wie die matrix in der es enthalten ist.

Die Bedeutung des negativen Baudouinschen Intervalles, seines Verschwindens am Ende der siebentägigen Sesamperiode, die Bedeutung ferner des Umstandes, daß die erste positive Baudouinsche Periode den Zeitpunkt der höchsten Jodzahl nicht überschreitet, will ich hier nicht näher beleuchten. Über die noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen, in welche Beziehung man die soeben erwähnten Tatsachen zur Fettresorption bringen kann, berichte ich demnächst an anderer Stelle.

Ich fasse noch einmal kurz zusammen:

1. Nach der Verfütterung von Sesamöl gibt das Milchfett der Menschen stets die Baudouinsche Reaktion.

2. Sie tritt schon 1—1½ Stunden nach der Mahlzeit auf, ehe noch die Jodzahl ansteigt.

3. Auf eine erste positive Baudouinsche Periode die bei einer einzigen oder nur an wenigen Tagen wiederholten Mahlzeit den Zeitpunkt der höchsten Jodzahl nicht überschreitet, folgt eine negative Baudouinsche und dann wieder eine positive Periode im Laufe desselben Tages.

4. Bei länger fortgesetzter Sesamölfütterung verwischt sich diese Dreiteilung.

5. Die Versuche der Landwirtschaft sind zu wiederholen, unter Benützung der von mir gewonnenen Resultate.

[13]) A. a. O.

[14]) S. Benedikt-Ulzer, S. 644.

Über die Stabilität des Zelluloids.[1])

Entgegnung auf die Ausführungen des Herrn Dr. A. Voigt-Schönebeck, d. Z. **19**, 237.

Von Dr. K. Voigt-Erfurt.

(Eingeg. d. 30./1. 1906.)

Jedem aufmerksamen Leser meines Artikels in der Chem.-Ztg. **29**, 188 (1905) wird es nicht entgangen sein, daß ich mich als früher in der Zellu-

[1]) Da nunmehr beide Parteien mehrfach zu diesem Thema das Wort erhalten haben, schließen wir die Diskussion hierüber bis zur Beibringung neuen experimentellen Materials. *Die Redaktion.*

Digitized by Google

loidfabrikation tätig und dann fortlaufend mit dem Material beschäftigt geblieben bezeichnet habe. Wenn ich noch hinzufüge, daß ich dabei in steter Verbindung mit der Industrie war und noch bin, so leuchtet wohl zur Genüge ein, daß A. Voigt mir auf diesem Gebiete, wie auch auf dem so innig damit zusammenhängenden, der Chemie und Technologie der Nitrozellulosen überhaupt, nicht wohl etwas Neues erzählen kann. Seine breiten persönlichen Bemerkungen hätte er sich also sparen können.

Was nun die Sache selbst anlangt, so würde A. Voigt bei genauem Durchlesen der Kontroverse in der Chem.-Ztg. vom Anfang v. J. darin mehr als eine Aufführung von Fällen unerklärlicher Selbstzersetzungen gefunden haben, nämlich die Erwähnung der Normannschen und meiner eigenen Versuche darüber. Während von anderer Seite der Frage, ob vielleicht mangelhafte Entsäuerung der Nitrozellulose, welche eventuell die Ursache von zuweilen nach längerer Zeit an Zelluloid auftretenden Zersetzungserscheinungen (Zerstörung der Farbe, Verlust an Elastizität und gegebenen Falles auch an Transparenz) sein könnte, auch auf die Entzündlichkeit resp. das Eintreten rapider Zersetzung von begünstigendem Einfluß sei, weiter keine Beachtung geschenkt wurde, habe ich gerade dies bei den a. a. O. kurz erwähnten Versuchen, wie auch angegeben, berücksichtigt. Das Resultat der Versuche ließ jedoch — wider mein Erwarten — keine wesentlich größere Empfindlichkeit des minderwertigen Zelluloids im Vergleich zu dem guten erkennen.

Die Bronnsche Veröffentlichung (diese Z. **18**, 1976 [1905]) veranlaßte mich dann zur nochmaligen Prüfung verschiedener Zelluloidproben nach dem dort angegebenen Verfahren der Erhitzung im siedenden Wasserbade, welches im Grunde genommen weiter nichts ist, als eine bequemere Modifikation des Verfahrens von Normann, nämlich Wärmezuführung unter Umhüllung mit schlechten Wärmeleitern. Auch diese Versuche haben keine leichtere Zersetzlichkeit des schlechteren Materials erkennen lassen, sondern nur gezeigt, daß Zelluloid, welches basische Mineralfarben (Zinkoxyd) enthält, gegen den zersetzenden Einfluß der Erhitzung sehr widerstandsfähig ist. Solche Proben waren nach 8 Stunden noch so gut wie unverändert, während transparente Stücke schon in weniger als einer Stunde den „Verkokungspunkt" erreicht hatten. Dabei zersetzten sich die Proben von Zelluloid, welches nach langjähriger Aufbewahrung noch tadellose Eigenschaften zeigte, mindestens ebenso schnell wie die minder guten, ja, ein außergewöhnlich brüchig und trübe gewordenes „Transparent" war auch nach vielstündigem Erhitzen noch nicht „verkokt", sondern lediglich blasig geworden.

Aus letzterem Ergebnis ist zu schließen, daß unter Umständen der vorgeschrittene Abbau der Nitrozellulose sogar bewirken kann, daß die Zelluloidsubstanz an Zersetzlichkeit verliert.

Wenn ich nun letzteres auch keineswegs als die Regel hinstellen will, so muß doch betont werden, daß nach dem Ausfall der Versuche bislang keine Tatsache bekannt ist, die geeignet wäre, die leichtere Zersetzlichkeit bzw. Entzündlichkeit von solchem Zelluloid, dessen Nitrozellulose minder gut ausgewaschen wurde, zu beweisen. Die theoretischen Spekulationen von A. Voigt sind unfruchtbar und nützen hierzu gar nichts; besser hätte Genannter die Zwischenzeit zur Herbeischaffung experimenteller Beweise für seine Ansicht benutzen können. Solange letztere fehlen, erscheint es mindestens voreilig, für kostspielige Fabrikationsaufwendungen[2]) und womöglich staatliche Überwachung (da analytische Selbstkontrolle meines Wissens in allen — wenigstens allen deutschen — Zelluloidfabriken vorhanden, kann A. Voigt nur derartiges meinen) zu plädieren, und dadurch der betreffenden Industrie vielleicht ganz unnötigerweise Schwierigkeiten zu bereiten.

Referate.

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

J. B. André und **A. J. J. Vandevelde. Die in Österreich befolgten Verfahren zur Untersuchung der Lebensmittel.** (Rev. gén. chim. pure et appl. **9**, 315—323. Oktober 1905.)

Die Verff. geben einen Auszug aus dem in den Jahren 1894—1901 in der Z. f. Nahrungsmittel-Untersuch.-Hygiene u. Warenkunde veröffentlichten Entwurfe für den Codex alimentarius austriacus, und zwar zunächst über die Kapitel Fleisch und Fleischwaren, Milch, Käse, Butter (das Kapitel ist sehr dürftig behandelt. Ref.), Speiseöle, Speisefette, Mehl und Stärke, sowie Brot und Backwaren. Die Auszüge sind als Unterlage für eine Diskussion einheitlicher internationaler Lebensmitteluntersuchungen gedacht. *C. Mai.*

O. v. Spindler. Zum Borsäurenachweis. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 478—482. 15./10. 1905. Zürich.)

An Hand einer Abbildung wird ein Apparat zum Nachweis von Borsäure in festen Substanzen, wie Wurst und Fleischwaren, Aschen usw. beschrieben, der sich sowohl für den Gebrauch im Laboratorium, wie auch für die Grenzkontrolle durch Zollbeamte usw. eignet und durch die Firma Auer & Co. in Zürich beziehbar ist. Der Nachweis beruht auf der Beobachtung, der Färbung einer Flamme von Leuchtgas oder Wasserstoff, die den mit Methylalkohol und der mit Schwefelsäure angesäuerten Probe beschickten Apparat passiert haben. *C. Mai.*

G. Pendler. Über den Nachweis der Borsäure. (Apothekerztg. **20**, 757—758. 765—768 und 777—779. Berlin.)

[2]) A. Voigt zitiert mich falsch! Ich habe nicht gesagt, daß die „Betriebseinrichtungen", sondern „Betriebsrücksichten" die geforderte Stabilisierung der Wollen nicht gestatten. Damit ist, wie eigentlich ganz leicht verständlich, der Kostenpunkt gemeint, für welchen hauptsächlich der Umfang der Apparatur und der Baulichkeiten, sowie der Betriebs- und Zeitaufwand maßgebend sind.

Digitized by Google

Zur Ausführung der Kurkumareaktion eignet sich am besten ein Papier, das man durch Auflösen von 0,05 g Kurkumin (Merck) in 100 ccm 99%igem Alkohol, Tränken von Filtrierpapierstreifen damit und Trocknen im Dunkeln erhält. Der Papierstreifen wird zur Ausführung der Reaktion in die Versuchslösung getaucht, auf einem Uhrglase im Wassertrockenschrank getrocknet, bis sich das Papier trocken anfühlt, und dann nach 2 Minuten die Färbung beobachtet. Je mehr Salzsäure zugegen ist, um so schärfer ist die Reaktion; über 10% HCl ist aber nicht hinauszugehen. Zur Hervorrufung des Farbenumschlages ist 10%iges Ammoniak am geeignetsten. Die Reaktion ist zu scharf, um aus ihrem positiven Ausfall auf den Zusatz von Borsäure zum Untersuchungsmaterial zu schließen; sie darf deshalb nur als Auslesereaktion benutzt werden.

Das Methylalkohol-Wasserstoffverfahren, bzw. die Empfindlichkeitsgrenze der Flammenreaktion bedarf weiterer Nachprüfung. Verf. hält es in zweifelhaften Fällen für angebracht, sich nicht mit dem qualitativen Borsäurenachweis zu begnügen, sondern deren Menge nach dem Verfahren von Hebebrand (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **5**, 55 und 1044) annähernd festzustellen.

Durch Ausziehen von Saflor oder Ringelblumen mit 50%igem Weingeist erhält man Flüssigkeiten, die ebenfalls charakteristische und scharfe Reaktionen auf Borsäure geben. *C. Mai.*

G. Fendler. Über den Nachweis der Borsäure. (Arbeit aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin; mitgeteilt von H. Thoms. Apothekerztg. **20**, 757/8; 765/8; 777/79.)

Im Anschluß an die in den Ausführungsbestimmungen des Fleischbeschaugesetzes vom 3. Juni 1900 vorgeschriebene Methode zum Borsäurenachweis in zubereitetem Fleische wurde zunächst die Reaktionsschärfe der Kurkumareaktion studiert, um zum Reaktionsoptimum zu gelangen. Als besonders geeignet hierzu erscheint Verf. ein Kurkuminpapier, das durch Tränken von Filtrierpapierstreifen mit einer Lösung von 0,05 g Kurkumin (Merck) in 100 ccm 99%igem Alkohol und nachherigem Trocknen desselben im Dunkeln erhalten wird. Solches Papier ist in $^1/_2$—1 Stunde gebrauchsfertig und vor Licht geschützt in Glasstöpselgläsern aufzubewahren. Für die Reaktion selbst sind hauptsächlich folgende Punkte wichtig: „Zu wenig Salzsäure wird als stark nachteilig erachtet; je mehr Salzsäure zugegen ist, desto deutlicher und schärfer ist die Reaktion; mehr als 10% HCl ist nicht empfehlenswert. Bei Gegenwart kleiner Mengen Borsäure ist das Trocknen der Papierstreifen (im Wassertrockenschranke) zu beobachten; wobei das Uhrglas erst dann aus dem Schrank zu nehmen ist, sobald als sich das Papier trocken anfühlt. Zum Farbenumschlag der entstandenen Rötung, z. B. in Blau usw., durch ein Alkali empfiehlt Verf. 10%ige Ammoniakflüssigkeit.“ Nach ihm liegt die praktische Empfindlichkeitsgrenze der Borsäurereaktion mit Kurkuminpapier bei Gegenwart von 10% Salzsäure bei einem Gehalt der zu prüfenden Lösung von 0,005% Borsäure. Er hält die Borsäurereaktion mit Kurkumapapier zu scharf, um aus ihrem positiven Ausfall auf den Zusatz von Borsäure zum Untersuchungsmaterial zu schließen; er betrachtet sonach die Kurkumareaktion als Auslesereaktion. Färbungen, wie sie mit gutem Kurkumapapier bei Anwesenheit von 0,001% Borsäure erhalten werden, würde Verf. bei der praktischen Ausführung der Reaktion unberücksichtigt lassen. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, daß solche Mengen Borsäure z. B. vom „Kochsalz“ des Handels herrühren können. Da außerdem die Flammenreaktion in Zweifelsfällen unter Umständen hierüber nicht genügenden Aufschluß gibt, hält es Verf. für angebracht, die vorhandene Borsäuremenge noch annähernd nach Hebebrand kolorimetrisch festzustellen. Der Ref. kann sich Verfs. Ansicht hinsichtlich der Beurteilung des Borsäurenachweises nach der amtlichen Methode nicht ganz anschließen, weil der Verf. in gewissen Fällen den Begriff der Menge einführt, den das Fleischbeschaugesetz für verbotene Zusatzstoffe nicht kennt. *Fritzsche.*

Alois Arnost. Ei-Konserven. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 686—688. 1./12. 1905. Czernowitz.)

Die Untersuchung des „Trockeneiermehl-Präparates Pacific“ ergab als Zusammensetzung: Eidottertrockensubstanz 62,96, Kochsalz 4,61, Zucker 16,8, Weizenmehl 8, Feuchtigkeit 5,63% und als Farbstoff Tropäolin. 100 g des Präparates entsprechen demnach etwa 8 Eidottern, während nach dem Prospekt 100 g davon etwa 160 Eidotter ersetzen sollen. Dies geschieht aber lediglich in bezug auf die Färbekraft. Die Verwendung des Präparates bedeutet also eine grobe Täuschung. *C. Mai.*

Hermann Matthes und **Fritz Müller. Über Konservierungssalze für Hackfleisch.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 541—543. 1./11. 1905. Jena.)

The Seeth's Neues Hacksalz erwies sich als Gemisch von rund 20% Natriumbenzoat, 75% Natriumphosphat und 5% Aluminiumtartrat; ferner waren Spuren Schwefelsäure nachweisbar. *C. Mai.*

K. Micko. Hydrolyse des Fleischextraktes. I. Teil. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 393—415. 1./10. 1905. Graz.)

Es wurde die Hydrolyse des Liebigschen Fleischextraktes nach dem Esterverfahren von E. Fischer ausgeführt, daneben wurde die Untersuchung des nicht veresterten Teiles, sowie diejenige des Fleischextraktes auf Hexonbasen und Tyrosin und eine Hydrolyse der mit Zinksulfat aussalzbaren Albumosen vorgenommen. Das Untersuchungsmaterial wurde im Verlaufe der umfangreichen Arbeit in eine Reihe von Fraktionen zerlegt. Die in den letzten Anteilen des salzsauren Vorlaufes des veresterten Extraktes enthaltenen Ester bestanden vorwiegend aus denen der Milchsäure; daneben fand sich auch Bernsteinsäureester. Den Hauptbestandteil der festen Aminosäuren der Fraktion I bildete das Alanin; die Gegenwart von Glykokoll und Aminovaleriansäure läßt sich vermuten. Ein beträchtlicher Teil der rohen Aminosäuren bestand aus einer sirupdicken Masse von vorläufig unbekannter Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil der in Alkohol schwer- bzw. unlöslichen Amino-

Digitized by Google

säuren der Fraktion II war Alanin, neben dem in geringerer Menge Glykokoll und Leucin nachgewiesen wurden. *C. Mai.*

M. Siegfried und **E. Singewald. Methode zur Untersuchung von Fleischextrakten durch Bestimmung des organischen Phosphors.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 521—527. 1./11. 1905. Leipzig.)

Die Bestimmung des organischen Phosphors bietet ein Mittel zur Beurteilung des Wertes des Fleischextraktes. Durch Fäulnis von wässerigen Fleischextraktlösungen nimmt der Gehalt an organischem Phosphor erheblich ab oder verschwindet ganz. Zur Bestimmung des Gesamtphosphors werden 6,96 g. Fleischextrakt zu 250 ccm gelöst, je 100 ccm verdampft, mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen und die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdänat und dann mit Magnesiamischung gefällt. Zur Bestimmung des organischen Phosphors werden je 15,47 g Fleischextrakt in einem 500 ccm Kolben in 200—300 ccm Wasser gelöst, die Phosphate mit 10%iger Baryumchloridlösung (50 ccm) und 10-prozentigem Ammoniak (10 ccm) gefällt, zur Marke aufgefüllt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Salpeter und Ätznatron verschmolzen und der Phosphor wie oben bestimmt. *C. Mai.*

Fr. Kutscher. Über Liebigs Fleischextrakt. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 528—537. 1./11. 1905. Marburg.)

Nach besonderem Verfahren wurden im Fleischextrakt mehrere neue charakteristische Bestandteile isoliert, eine Base Ignotin, $C_9H_{14}N_4O_3$, dann Karnomuscarin, Neosin, $C_6H_{17}NO_2$, Novain, Oblitin, sowie Methylguanidin. Die Untersuchung mehrerer Proben von Liebigs Fleischextrakt ergab, daß dessen Zusammensetzung keine gleichmäßige genannt werden kann, und daß man nicht berechtigt ist, einen Körper, den man das eine oder das andere Mal darin gefunden hat, als ständigen Bestandteil des Muskelextrakts anzusehen. *C. Mai.*

R. Weller. Die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 591—596. 15./11. [September] 1905. Darmstadt.)

50—100 ccm Milch werden nach der Verdünnung mit der gleichen Menge heißen Massers an der Saugpumpe durch ein gewogenes Filter filtriert und der darauf gesammelte Schmutz nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen. Der Trichter ist mit einer Wittschen Scheibe versehen, auf die das Filter luftdicht angedrückt wird.

Die angeführten Untersuchungsbefunde ergeben die Brauchbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens. *C. Mai.*

R. Steinegger. Die „Aldehydzahl" der Milch. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 659—671. 1./12. 1905. Liebefeld.)

Es wurde festgestellt, daß die Säurezunahme, die durch einen Zusatz von Formalin zur Milch verursacht wird, nicht der Wirkung eines oxydierenden Fermentes, sondern der Einwirkung des Formaldehydes auf die Eiweißkörper der Milch zuzuschreiben ist.

Jede Milch vermag nur eine bestimmte Menge Formaldehyd zu binden, die „Aldehydzahl" genannt und in folgender Weise bestimmt wird. In 100 ccm Milch wird der Säuregrad ermittelt und nach Zusatz von etwa 5% Formalin (mit 1,8% Aldehyd) mit der Titration fortgefahren. Die Differenz der beiden Ergebnisse ist die Aldehydzahl. Diese stellt einen dem Gehalt der Milch an Eiweißstoffen entsprechenden konstanten Wert dar, der bei der praktischen Milchuntersuchung gute Dienste zu leisten vermag, z. B. beim Nachweis einer Wässerung. Entrahmung beeinflußt die Aldehydzahl nicht; sie wird erkannt durch Steigen des spez. Gewichtes, Sinken des Fettgehaltes und der Trockensubstanz und Gleichbleiben der Aldehydzahl. Auch der Gesamtstickstoff der Milch läßt sich durch Ermittlung der Aldehydzahl bestimmen; 1° der letzteren entspricht in normaler Kuhmilch 0,0758 g Stickstoff. *C. Mai.*

A. B. Lyons. Notiz über eine Abänderung von Hehners Formaldehydprobe. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 492. 4.—9./9. 1905.)

Die Hehnersche Methode ist nur für Milch oder eine Mischung mit Milch verwendbar. Verf. schlägt vor, statt Milch Beef-Pepton zu verwenden. Wesentlich ist ein richtiges Verhältnis der verschiedenen Reagenzien. Für gewöhnliche Arbeiten wird eine Mischung der offizinellen Eisenchloridtinktur in 20 oder 25 Volumina starker Schwefelsäure empfohlen. *D.*

Alois Arnost. Die Guajakreaktion der Milch. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 538—540. 1./11. 1905. Czernowitz.)

Auf Grund der mitgeteilten Untersuchungen bestätigt Verf. die Angaben von Neumann-Wender und Liebermann, daß Guajaklösungen erst durch Einwirkung von Licht und Luft aktiv werden. Auch frische Lösungen von Guajakonsäure in Aceton sind nicht reaktionsfähig. *C. Mai.*

M. Siegfeld. Untersuchungen über die Präservierung von Milchproben. (Milchw. Centralbl. **1**, 488 bis 493. November 1905. Hameln.)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen ist zu ersehen, daß Formalin im allgemeinen die Milch besser konserviert, als Kaliumbichromat. Im übrigen zeigte sich, daß selbst ein verhältnismäßig hoher Zusatz von Konservierungsmitteln Zersetzungen nicht vollständig hintanzuhalten vermag, eine Frage, die insofern hygienische Bedeutung besitzt, als in neuerer Zeit mit Formalin versetzte Milch als Säuglingsnahrung empfohlen wird. *C. Mai.*

H. C. Sherman, A. W. Hahn und **A. J. Mettler. Vergleichende Untersuchungen über chemische Präservierungsmittel in Milch.** (J. Amer. Chem. Soc. **27**, 1060—1068. September [16./7.] 1905. Neu-York.)

Wasserstoffsuperoxyd, Natriumfluorid, Natriumsalicylat und eine Mischung gleicher Teile Borsäure und Borax, der Milch im Verhältnis 1 : 1000 zugesetzt, verhindern die Säurezunahme beträchtlich. Mit Ausnahme des Wasserstoffsuperoxyds, das rasch verschwindet, sind diese Konservierungsmittel mit Verlusten von 1—6% in der Milch quantitativ bestimmbar. Bei Gegenwart von Natriumfluorid und -salicylat treten, namentlich wenn sie in geringer Menge angewendet werden, manchmal abnorme Verhältnisse ein, indem die Säure-

Digitized by Google

bildung diejenige der ohne Konservierungsmittel gelassenen Vergleichsproben übersteigt.

Bei Borsäure oder Wasserstoffsuperoxyd treten solche abnorme Erscheinungen nicht auf. *C. Mai.*

A. Trillat und **Sauton. Über ein auf den Nachweis des Ammoniaks gegründetes neues Verfahren zur Erkennung der Reinheit der Milch.** (Ann. chim. anal. appl. **10**, 335—337. 15./9. 1905.)

Von gesunden Kühen stammende und reinlich gewonnene Milch enthält kein Ammoniak. Die Abwesenheit des Ammoniaks ist zwar kein Beweis für Unverfälschtsein, doch läßt dessen Gegenwart mit Wahrscheinlichkeit Verunreinigung oder Wässerung vermuten. Man versetzt 10 ccm Milch mit ebensoviel 10%iger Jodtrichloridlösung und gibt zum Filtrat nach und nach Kalkmilch, bis zum Entstehen eines schwarzen Niederschlages von Jodstickstoff, durch dessen Farbentiefe das Ammoniak kolorimetrisch bestimmt werden kann. *C. Mai.*

S. F. Burford. Handelsamylalkohol. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 391—392. 29./4. [22./3.] 1905.)

Der Verf. fand bei Fettbestimmungen in Milch bei Anwendung eines frisch bezogenen Amylalkohols ein Zuviel von 2,7% Fett. Es ergab sich, daß der Amylalkohol bei blinden Versuchen erhebliche Mengen eines fettartigen Körpers abschied. Der Amylalkohol destillierte von 120—200°; besonders die Fraktionen 145—180° reagierten stark sauer und gaben bis ca. 7% der fettartigen Flüssigkeit. *V.*

Lotterhos. Ein Beitrag zur Beurteilung von Sichlers Sinacidbutyrometrie. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 596—599. 15./11. 1905. Berlin.)

Verf. kommt auf Grund der mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zu dem Schlusse, daß die Sichlersche Sinacidbutyrometrie in ihrer heutigen Gestalt ein der Gerberschen Acidbutyrometrie gleichwertiges Schnellverfahren ist.

Grundbedingung für die Erzielung richtiger Ergebnisse ist sorgfältiges Arbeiten und Verwendung einwandfreier Reagenzien. So wurde z. B. festgestellt, daß der Isobutylalkohol des Handels dafür meist unbrauchbar ist. *C. Mai.*

A. Hesse. Die Fett- und Wasserbestimmung in der Butter nach dem Dr. Gerberschen Verfahren. (Milchw. Centralbl. **1**, 433—444. Oktober 1905. Güstrow.)

An Hand zahlreicher vergleichender Untersuchungen wird nachgewiesen, daß das Arbeiten mit den Gerberschen Prüfern zur Bestimmung des Fett- und Wassergehaltes der Butter zu falschen Werten führt, so daß dieses Verfahren weder zur Kontrolle im Molkereibetrieb, noch sonst zur Untersuchung geeignet erscheint. *C. Mai.*

P. Pollatschek. Über das Gelbfärben der Speisefette. (Chem. Revue **12**, 285—287. Dezember 1905.)

Ein Produkt, das von den vier Haupteigenschaften der Butter: gelbe Farbe, Streichbarkeit, Geruch und Geschmack drei besitzt, ist nach Ansicht des Verf. als butterähnlich zu bezeichnen. Ein gelbgefärbtes und maschinell geknetetes Kokosfett verstößt daher, falls es als solches bezeichnet ist, weder gegen das Nahrungsmittel-, noch gegen das Margarinegesetz. Dagegen würde ein Fabrikat, das neben Kokosfett, Rahm, Salz und Eigelb enthält, unter das Margarinegesetz fallen, während es noch dem Nahrungsmittelgesetz allein, wenn genügend deklariert, nicht beanstandet werden könnte. *C. Mai.*

G. Fendler. Über den Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten. (Chem. Revue **12**, 207—209 und 237—239. Berlin.)

Verf. unterzieht die zum Nachweise fremder Farbstoffe in Fetten vorgeschlagenen Verfahren einer kritischen Besprechung. Er kommt dabei zu dem Schlusse, daß es ein allgemein anwendbares Verfahren dazu nicht gibt und hält es für notwendig, in Zweifelsfällen nicht nur eine oder zwei Reaktionen, sondern alle Verfahren heranzuziehen, die geeignet sind, Aufschluß zu geben. Bei dem zunächst in Betracht kommenden premier jus z. B. stellt man zweckmäßig zuerst die Salzsäurereaktion an, bei deren positivem Ausfall sich jede weitere Untersuchung erübrigt. Anderenfalls ist das Verhalten gegen salpetrige Säure zu prüfen, wofür eine besondere Vorschrift gegeben wird. Positiver Ausfall dieser Reaktion läßt gleichfalls mit ziemlicher Sicherheit auf Gegenwart fremder Farbstoffe schließen; als Bestätigung ist dann die Ausschüttlung mit Eisessig und Natriumsalicylat, sowie die Alkoholprobe heranzuziehen. Stets sind auch Vergleichsproben mit reinem Fett auszuführen. *C. Mai.*

J. König und **J. Bettels. Die Kohlenhydrate der Meeresalgen und daraus hergestellter Erzeugnisse.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 457 bis 473. 15./10. 1905. Münster i. W.)

Die untersuchten Meeresalgen, die, wie z. B. Porphyra, zur Darstellung des Nori oder, wie Gelidium, zur Darstellung von Agar-Agar dienen, enthalten die Anhydride der gleichen Zuckerarten, nämlich der i-Galaktose und der d-Galaktose, die auch in den entsprechenden Erzeugnissen Nori und Agar-Agar nachgewiesen wurden. Dagegen haben die eßbaren Vogelnester eine ganz andere Zusammensetzung; sie enthalten nur 15—20% Kohlenhydrate, darunter Fruktose, dagegen 50—60% dem Mucin nahestehende Stickstoffsubstanz. Es ist daher anzunehmen, daß sie nur ein Erzeugnis des Speichels der Seeschwalben bilden. *C. Mai.*

H. Lührig. Über Fehlerquellen bei Verwendung von Tierkohle beim Nachweis von Stärkesirup nach der steueramtlichen Vorschrift. (Pharm. Centralh. **46**, 951—957. 21./12. [28./11.] 1905. Chemnitz.)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen ist zu entnehmen, daß Tierkohle infolge ungleichartiger Absorption von Rohr-, Invert- und Stärkezucker bei zusammengesetzten zuckerhaltigen Flüssigkeiten die nach der Inversion entstehende Linksdrehung beträchtlich zu erhöhen vermag, so daß z. B. bei Anwendung von 3 g Tierkohle auf 100° Rechtsdrehung mehr als —28° Linksdrehung entfallen. *C. Mai.*

G. Benz. Zur Beurteilung von Paniermehl. (Z. öff. Chem. **11**, 386—389. 30./10. [13./10.] 1905. Heilbronn.)

Zur Definition des Begriffes Paniermehl wird folgende Fassung vorgeschlagen: Paniermehl ist als ein ausschließlich aus Weizenmehl durch Einteigen,

Digitized by Google

Backen, Rösten (Trocknen) und Mahlen herzustellendes Erzeugnis aufzufassen. Farbstoffzusätze, die den Anforderungen des Gesetzes vom 5. Juli 1887 entsprechen, sind, insofern sie nicht in Verbindung mit einer entsprechenden Bezeichnung des Fabrikates eine Wesensverbesserung des gewöhnlichen Paniermehls vortäuschen sollen, zulässig.

Die gefärbten Griesmehle (Mais-, Reis-, Hirse- usw. Gries) sind als solche zu bezeichnen. *C. Mai.*

F. Filsinger. Zur Beurteilung der Teigwaren. (Z. öff. Chem. **11**, 332—333. 30./9. [22./9.] 1905. Dresden.)

Verf. hält es für gleichgültig, ob die Nährstoffe der Nudeln aus dem Mehl oder Eiern stammen, und schlägt daher vor, von der analytischen Bestimmung des Eigehaltes, wenigstens solange, bis bessere Verfahren dafür vorhanden sind, ganz abzusehen und nur den Nährwert der Nudeln überhaupt in der üblichen Weise festzustellen. *C. Mai.*

E. Lepère. Zum Altersprozeß der Teigwaren. (Z. öff. Chem. **11**, 461—462. 15./12. [24./10.] 1905. Leipzig.)

Eine dem Handel entnommene Probe Eiernudeln unbekannten Alters enthielt neben 14,56% Wasser, 2,72% Ätherextrakt, 0,3059% Gesamtphosphorsäure und bei deutlicher Cholesterinreaktion nur 0,0252% Lecithinphosphorsäure in der Trockensubstanz. Während also Ätherextrakt und Gesamtphosphorsäure auf Gegenwart von 2 Eiern schließen lassen, wäre nach dem Lecithinphosphorsäurewert der Eigehalt gleich Null. *C. Mai.*

Erich Ewers. Über die steueramtliche Vorschrift zum Nachweise des Stärkezuckers in Fruchtsäften. (Z. öff. Chem. **11**, 374—377. 30./10. 1905. Magdeburg.)

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei der Untersuchung von Fruchtsirupen und dergl. auf Stärkezucker nach der steueramtlichen Vorschrift infolge der Inversion des Rohrzuckers 5—10% Stärkesirup übersehen werden können. An Stelle dieser Vorschrift wird daher die folgende vorgeschlagen: Zur Untersuchung der Fruchtsirupe ist zunächst eine Prüfung auf Invertzucker vorzunehmen. Falls über 2% Invertzucker gefunden werden, muß der Gesamtzucker ermittelt und das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn auf 100% Gesamtzucker, als Rohrzucker berechnet, die Linksdrehung einer invertierten Lösung von 26 g Sirup auf 100 ccm im 200 mm Rohr polarisiert 28° oder weniger ergibt. *C. Mai.*

E. Goede. Darstellung von Fruchtsäften im Großen. (Pharm. Ztg. **50**, 685. 16./8. 1905. Dresden.)

Praktisch als ökonomisch erprobt ist folgende Methode zur Gewinnung haltbarer, reiner Fruchtsäfte: Die zerquetschten Beeren werden nach 2—3tägigem Stehen abgepreßt, wonach der Saft zunächst bis zur Bildung eines ganz schwachen Häutchens, der Rahmschicht, ca. 3—4 Tage der Weitergärung zu überlassen und unmittelbar darauf schnell zu filtrieren ist, weil sonst Entfärbung eintritt. Als Filter dienen Spitzbeutel aus grauer, nicht zu dichter Leinwand, 30 : 60 cm, deren Innenwand mit einem eigens dazu hergestellten Papierbrei umkleidet ist. Die Papiermasse desselben besteht aus zerzupftem, halbstündig heißgewässertem, später wieder abgepreßtem Fließpapier (1 Buch pro 50 kg). Dieses wird in einem 60 l fassenden Topf mit ca. 3 l des vom Gärfasse vorsichtig abgeschöpften Succus breiig angerührt und alsdann mit dem ganzen oberhalb der Schlammschicht (Metapektinsäure usw.) befindlichen Saft vermischt. Diejenige Saftmenge mit Papierbrei, welche ständig dazu ausreicht, das Filter bis obenan zu füllen, wird so lange wiederholt aufgegossen, bis das Filtrat völlig klar abläuft, wonach die Gesamtmenge des Saftes mittels Hebers direkt in die Mitte des gedichteten Saftfilters zu leiten und die Ausflußgeschwindigkeit so zu regulieren ist, daß die Flüssigkeit stets bis zum Filterrande steht. Auf diese Weise lassen sich ca. 50 kg Succus binnen 2—3 Stunden goldklar filtrieren. Nach beendeter Filtration läßt man über Nacht abtropfen. Der im Beutel zurückbleibende Saftrest wie der Papierbrei selbst finden von neuem Verwendung. Ersterer wird abgepreßt und einem neuen Saftquantum zugefügt, letzterer wird so lange auf einem reinen Haarsiebe mit Wasser ausgewaschen, bis letzteres klar abläuft. So genügen zur Filtration von 50—60 Zentnern Succus 3—4 Buch Filtrierpapier. — Der im Gefäß verbleibende rötliche Schlamm ist für sich zu filtrieren. *Fritzsche.*

Rudolf Hefelmann. Über das Rohsaft-Zuckerverhältnis beim Himbeersirup. (Z. öffentl. Chem. **11**, 329—332. 30./9 [8./9.] 1905. Dresden.)

Es wird vorgeschlagen, die Beurteilung des Himbeersaftes auf eine neue Basis zu stellen und eine Einigung über ein Mindestrohsaftverhältnis zum Zucker herbeizuführen, sowie zu vereinbaren, daß die Ergänzung eines etwaigen Verdampfungsverlustes beim Einkochen des Sirups nur bis zum ursprünglichen Gewicht des Zuckers plus dem Gewicht des von Spritzusatz frei gedachten Rohsaftes geschähe. *C. Mai.*

H. Lührig. Zur Kenntnis des Holunderbeersaftes. (Pharm. Centralh. **46**, 829—831. 26./10. 1905. Chemnitz.)

Zehn selbst bereitete Holunderbeersäfte wurden eingehend untersucht und die Ergebnisse tabellarisch angeführt. Es wurden u. a. folgende Mittelwerte erhalten: Extrakt (berechnet) 7,86, (direkt) 7,41 Säure (Äpfelsäure) 0,925, Asche 0,8722, deren Alkalität (ccm n. Säure) 10,84, Verhältnis der Gesamtasche zu ihrem wasserlöslichen Anteil 100 : 81,2, Verhältnis der Gesamtalkalität zu ihrem wasserlöslichen Anteil 100 : 69,9, Alkalitätszahl für 1 g Asche 12,48 usw. Die einzelnen Werte sind ziemlich bedeutenden Schwankungen unterworfen. Auffallend ist der gegenüber anderen Beerenfrüchten wesentlich höhere Mineralstoffgehalt. *C. Mai.*

Ludwig Krámszky. Über die Zusammensetzung von Tokayer Trockenbeeren. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 671—686. 1./12. 1905. Budapest.)

Es wurden Tokayer Trockenbeeren sowie daraus gewonnener Most einer eingehenden Untersuchung unterworfen und die Ergebnisse tabellarisch angeführt, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist.

Besonders hervorzuheben ist das starke Überwiegen der Glykose über die Fruktose, indem die Trockenbeeren fast $2^1/_2$ mal soviel Glykose als Fruktose enthalten. *C. Mai.*

Digitized by Google

Bruno Haas. Österreichische und ungarische Naturweine von den Ernten der Jahre 1900—1903. (Sonderabdr. Zeitschr. f. d. landw. Versuchsw. Österreich 33 S. 1905.)

Verf. teilt die Untersuchungsergebnisse von 338 Naturweinen aus Niederösterreich, Steiermark, Böhmen, Mähren, Dalmatien, dem Küstenland, Tirol und Ungarn mit. Von diesen stammen 191 aus Niederösterreich. Den höchsten Alkoholgehalt (14,9%) besaß ein Rotwein aus Dalmatien, den niedrigsten (3,4%) ein Weißwein aus Steiermark. Der Extrakt (zuckerfrei) war wieder am höchsten mit 33,7 g in 1 l und 4,8 bzw. 6,1 g freie Säure in 1 l bei Dalmatiner Rotwein. Das Minimum des Extraktgehaltes vollkommen vergorener weißer österreichischer Naturweine beträgt 15 g in 1 l. Den niedrigsten Säuregehalt (4,5 g in 1 l) besaß ebenfalls ein Dalmatiner Rotwein; der höchste Gehalt (17,5 g) fand sich bei niederösterreichischen Weinen. Das Minimum des Gehaltes an flüchtiger Säure geht gerade bei den sauren niederösterreichischen Weinen der Jahrgänge 1902 und 1903 am meisten (0,14 g in 1 l) herab. Das Maximum des Gehaltes der Dalmatiner Rotweine und sämtlicher Weine überhaupt an flüchtigen Säuren betrug 1,60 g in 1 l, eine Zahl, welche als Maximum für den noch nicht beanstandbaren Gehalt extraktreicher Rotweine an flüchtigen Säuren angenommen wird. Für Weißwein beträgt das Maximum 1,3 g in 1 l. Die Prozentzahl der Weine, bei welchen die Differenz zwischen Extrakt und freien Säuren kleiner als 10 g in 1 l ist, wird um so größer, je höher der Gehalt der Weine an freien Säuren ist. Der Beschluß der österreichischen Chemiker ist gerechtfertigt, daß österreichische Weißweine, bei welchen die Differenz zwischen Extrakt und freien Säuren kleiner als 10 g in 1 l ist, und die Differenz zwischen Extrakt und „nicht flüchtigen Säuren" kleiner als 11 g in 1 l ist, nicht zu beanstanden sind, wenn nach den übrigen Untersuchungsresultaten kein Grund dafür vorliegt.

Unter den niederösterreichischen Weinen kommt nur ein einziger vor, welcher bei einem Gesamtsäuregehalt unter 8 g auf 100 g „nicht flüchtige Säure" mehr als 20% (25,3 g) freie Weinsäure enthält, auch unter den steierischen Weißweinen findet sich nur eine solche Probe. Die bisherigen Erfahrungen bestätigen sich also. Die übrigen Weine, welche auf 100 g „nicht flüchtige Säure" mehr als 20 g freie Weinsäure enthielten, hatten durchwegs einen Gesamtsäuregehalt von mehr als 8 g in 1 l. Der Weinsteingehalt betrug im Minimum 1,1 g in 1 l, im Maximum 4,2 g. Der Mindestgehalt an Glycerin war 2,6 g in 1 l (steierischer Weißwein), der Höchstgehalt 14,1 g (weißer Tokayer). Das Minimum des Alkohol-Glycerinverhältnisses geht bis auf 6,2 g herab, das Maximum betrug 14,2 g auf 100 g Alkohol bei einem niederösterreichischen Weißwein. Das Minimum für den Aschengehalt der österreichischen Weißweine kann mit 1,3 g in 1 l angenommen werden. Nitrate wurden in geringer Menge nur in einigen Weißweinen aus nicht ausgereiften Trauben gefunden. *H. Will.*

Ludwig Krámszky. Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Weine. (Z. anal. Chem. **44**, 756—765. Budapest.)

Das mitgeteilte Verfahren beruht darauf, daß die Gerbsäure aus Weiß- und Rotwein mit ammoniakalischer Zinksulfatlösung gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen wird.

Es zeigte sich, daß die Fällung quantitativ verläuft und die erhaltenen Werte gute Übereinstimmung mit den nach Neubauer-Löwenthal erhaltenen Zahlen zeigen. Die normalen Weinbestandteile haben keinen Einfluß auf die Fällung; der Rotweinfarbstoff wird nicht mitgefällt, so daß bei Rotweinen die Befunde niedriger sind, als nach dem Verfahren von Neubauer-Löwenthal, das die Summe von Gerb- und Farbstoff ergibt. *C. Mai.*

Utz. Über eine Kaffeeglasur. (Chem.-Ztg. **29**, 1281. 13./12. 1905. Würzburg.)

Eine Kaffeeglasur bestand aus Kolophonium, das zu M 160 für 100 kg verkauft wurde. Verf. hält eine Harzglasur für Kaffee für entbehrlich. *C. Mai.*

J. Dekker. Zur Kenntnis der Kakaoschalen. (Pharm. Centralh. **46**, 863—865. 9./11. [22./8.] 1905. Haarlem.)

Es wurde festgestellt, daß der Pentosangehalt der Kakaokerne zwischen 2,17 und 2,41%, und derjenige der Schalen zwischen 8,18 und 9,63% schwankt. Durch Bestimmung des Pentosangehalts in Form von Furfurol-Phloroglucin läßt sich sonach ein Zusatz von Schalen chemisch nachweisen. Eine Beimischung von 25% Schalen zu reinem Kakao ergibt z. B. eine Steigerung des Pentosangehalts von etwa 2%.

Ferner enthalten die Kakaoschalen Methylpentosane, während diese in den Kernen fehlen. Durch Nachweis der Methylpentosane in einem Kakao ist also gleichfalls auf Verfälschung zu schließen. (Ein derartiges Verfahren wurde schon von R. Jaeger und E. Unger ausgearbeitet; vgl. die Dissertation des letzteren München 1904. Ref.) *C. Mai.*

A. Steinmann. Modifikation der Welmansschen Zucker- und Fettbestimmungsmethode in den Kakaopräparaten. (Chem.-Ztg. **29**, 1074 bis 1075. 7./10. 1905. Genf.)

An Stelle der von Welmans empfohlenen Extraktion des Fettes mit wassergesättigtem Äther und des Zuckers mit äthergesättigtem Wasser wird hierfür die Verwendung von Petroläther und reinem Wasser vorgeschlagen. Bei der Berechnung wird für das spez. Gew. des Kakaofettes statt 1,0 die Zahl 0,95 und für das spez. Gew. des Zuckers in gelöstem Zustande statt 1,55 die Zahl 1,6 angewendet. *C. Mai.*

Gewürzverfälschungen. (D. Österr. Sanitätswesen 1905. Nr. 36. Sonderabdruck. 2 S. Czernowitz.)

Eine Firma in Triest vertreibt einen gemahlenen Pfeffer, der aus etwa 50% gestoßenen Eicheln, 30% Olivenkernen, 10% Pfeffer, sowie etwas Paprika, Sand und Verunreinigungen besteht. Die Eicheln scheinen zum Zwecke besserer Täuschung mit einer Eisensalzlösung behandelt zu sein.

Ein von der gleichen Firma hergestelltes Zimtpulver war ein mit etwas Zimtrinde aromatisiertes und mit Eisenocker gefärbtes Gemenge von Holzmehl, Olivenkernen und Zucker. Verschiedene, von

Digitized by Google

einer anderen Firma angebotene Gewürzsurrogate, erwiesen sich durchwegs als gepulverte Olivenkerne. *C. Mai.*

Jos. Hanuš. Über eine quantitative Bestimmung des Vanillins. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 585—591. 15./11. 1905. Prag.)

Im m-Nitrobenzhydrazid wurde ein geeignetes Mittel zur quantitativen Fällung von Vanillin in der Vanille, in Vanillewaren und Vanilleextrakten gefunden. Das Verfahren hat auch in Gegenwart der gewöhnlichen Fälschungsmittel, wie Acetanilid, Benzoesäure, Zucker und Salicylsäure genaue Ergebnisse, dagegen ist es bei Anwesenheit anderer Aldehyde unbrauchbar.

Zur Bestimmung wird die wässerige Vanillinlösung mit Nitrobenzhydrazidlösung versetzt, nach 24stündigem Stehen der gebildete Niederschlag im Goochtiegel abgesaugt, ausgewaschen und nach zweistündigem Trocknen bei 100—105° gewogen. Faktor 0,4829. *C. Mai.*

A. Jonscher. Zur Beurteilung von Safran. (Z. öff. Chem. **11**. 444—448. 15./12. 1905. Zittau.)

Zur Bewertung des Safrans wird die kolorimetrische Vergleichung der Farbentiefe wässerig-alkoholischer Auszüge mit einer Normallösung aus reinen Narben, deren Wert, die „Farbzahl" gleich 100 gesetzt wird, empfohlen. Wird die Farbkraft eines gemahlenen Safrans unter 80 gefunden, so enthält er über 10%, bei einer Farbkraft unter 70 mehr als 20% Griffel. Fällt die Farbkraft wesentlich unter 70, so ist „Spitzen"zumahlung und bei einer Farbkraft unter 40 Unterschiebung von Griffeln an Stelle von Safran anzunehmen. *C. Mai.*

Utz. Beiträge zur Untersuchung von Macis. (Chem.-Ztg. **29**, 988. 20./9. 1905.)

Nach Pritchard tritt beim Übergießen gepulverter Bombaymacis mit 1%iger Natronlauge Rotfärbung auf, nicht aber bei echter Bandamacis. Verf. empfiehlt, Filtrierpapierstreifen in die alkalische Flüssigkeit zu tauchen und zu trocknen. Bei Bandamacis ist der Streifen dann farblos, während er sich mit dem Auszuge aus Bombaymacis dunkelorange färbt. Es sind auf diese Weise noch 5% Bombaymacis in Gemischen mit Bandamacis nachweisbar. Die Auszüge mit 1%iger Natronlauge lassen sich auch zur spektroskopischen Prüfung verwenden. Während Bandamacis das Spektrum nicht verändert, zeigt sich bei Gegenwart von Bombaymacis ein breiter, etwa bei D beginnender Absorptionsstreifen. An Stelle von 1%iger Natronlauge kann auch ein mit gleichviel Wasser verdünntes Neßlersches Reagens verwendet werden. Statt der orangeroten Färbung entsteht damit eine schmutzig himbeerrote. *C. Mai.*

W. P. Mason. Bestimmung von Nitriten im Wasser. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 614. Mai. 1905.)

Destilliertes Wasser, welches mit der Luft des Laboratoriums in Berührung war, enthält stets Spuren von Nitrit, herrührend von den im Laboratorium brennenden Gasbrennern. *V.*

Adalbert Segin. Zur Konservierung der Abwässer. (Pharm. Centralh. **46**, 809—813. 19./10. [September] 1905. Chemnitz.)

Zur Konservierung von Abwasserproben für Untersuchungszwecke ist Formaldehyd nicht verwendbar, wenn es sich um die Bestimmung der Oxydierbarkeit handelt. Dagegen eignet sich Chloroform hierzu, dessen Einfluß auf den Permanganatverbrauch kaum merklich ist. *C. Mai.*

P. Klemm. Wasser- und Abwässerfragen. (Vortrag, gehalten bei der gründenden Versammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Wochenblatt für Papierfabrikation, 3660—3663, 1905.)

Bei der außerordentlichen Wichtigkeit des Wassers für die Papierfabrikation genügt es nicht, durch Analyse die Zusammensetzung des verfügbaren Wassers festzustellen, sondern die Wirkungen des Fabrikationswassers auf die einzelnen Stufen der Fabrikation müssen verfolgt werden, da es vorkommt, daß selbst bei vorzüglich weichem Wasser durch Fabrikationsfehler die Härte des Wassers derart erhöht wird, daß z. B. die Leimung Störungen erfährt. Die neuerliche Einführung der Wiederverwertung des Siebwassers der Papiermaschine sollte sich auf dessen Anwendung beim fertigen Stoff beschränken, nicht aber darf derartiges Wasser, wegen des Reichtums an Salzen, zur Holländerfüllung verwandt werden. Es ist ferner notwendig, die Zusammensetzung der Abwässer und ihre Wirkungen auf den zur Ableitung dienenden Flußlauf bei hohem und niederem Wasserstand zu studieren. Die Abwässer der Papiermaschine sind übrigens harmloser, als sie infolge der Trübung durch Fasern aussehen. Selbst die Sulfitabwässer sind bei rationeller Ableitung nicht schlimm, insbesondere wenn dafür gesorgt wird, daß die Entleerung nicht stoßweise, sondern durch Einschaltung eines Sammelbehälters allmählich erfolgt. *M.*

Henry Kraemer. Die Verwendung von Kupfer für die Vernichtung von Typhusorganismen und die Einwirkung von Kupfer auf den Menschen. (Am. Journal of Pharmacy **77**, 265—281. 1905.)

Verf. bespricht das Vorkommen typhoider Organismen in verschiedenen Stoffen: die für die Entfernung typhoider Organismen aus Nahrungsmitteln und Wasser angewendeten verschiedenen Methoden; die Wirkung von Kupfer auf niedere Tiere und Pflanzen; die Wirkung von mit Kupfer behandeltem Wasser auf den Menschen; die Ausscheidung von Kupfer aus Wasser; das Vorkommen von Kupfer in Nahrungsmitteln (u. a. enthält die Arbeit eine lange Tabelle hierfür mit quellenmäßigen Belägen); die Wirkungen von kupferhaltigen Nahrungsmitteln auf den Menschen. Verf. kommt zu nachstehenden Schlußfolgerungen: 1. Es ist ziemlich sicher festgestellt, daß der Typhusorganismus nicht nur durch Wasser, sondern auch durch Luft und Nahrung verbreitet wird und seine Lebensfähigkeit eine bedeutende Zeitlang zu behalten vermag. 2. Typhusorganismen werden aus Wasser durch Filtrieren, Kochen und gewisse biochemische Methoden ausgeschieden. Unter letzteren ist wahrscheinlich die von Moore und Kellermann vorgeschlagene Verwendung von Kupfer die wirksamste und gleichzeitig praktischste. 3. Während auf gewisse einzellige Organismen, wie Bakterien, außerordentlich winzige Mengen Kupfer in Lösung giftig wirken, so darf man mit Sicherheit annehmen, daß die höheren Pflanzen und Tiere, den Menschen ein-

Digitized by Google

geschlossen, durch Lösungen mit dem gleichen oder selbst größeren Kupfergehalt unberührt bleiben. 4. Da eine Anzahl Faktoren auf die Ausscheidungen von Kupfer aus seinen Lösungen hinzielt, so ist es kaum wahrscheinlich, daß bei einem sachverständigen Betriebe das Wasser aus einem Reservoir in dem Augenblick, in welchem es den Konsumenten erreicht, noch irgend welches Kupfer in Lösung enthält. 5. Zahlreiche Pflanzen enthalten verhältnismäßig große Mengen Kupfer. Werden diese als Nahrung benutzt, so wird ein Teil des Kupfers in den animalischen Organismus aufgenommen, indessen liegt kein Bericht über irgendwelche üble Wirkungen von derartig konsumiertem Kupfer vor. *D.*

Verfahren zur Herstellung eines Heizmittels hauptsächlich für das Anwärmen der Konserven in Konservenbüchsen u. dgl. (Nr. 163 366. Kl. 10*b*. Vom 24./12. 1903 ab. Dr. Max Bamberger und Dr. Friedrich Böck in Wien.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Heizmittels, hauptsächlich für das Anwärmen der Konserven in Konservenbüchsen u. dgl., aus Metallpulver, einem Sauerstoff- oder Schwefelträger und mehr oder weniger inerten Stoffen bestehend, gekennzeichnet durch die Zusammenmischung von Schwermetallpulver, leicht Sauerstoff oder Schwefel abgebenden Stoffen und solchen Stoffen, welche gegen die übrigen Bestandteile der Mischung auch in der Hitze völlig oder nahezu indifferent sich verhalten und zur Verlangsamung der Umsetzung dienen.

2. Heizmittel gemäß Anspruch 1, bestehend aus Eisenpulver (Eisenfeilstaub) Kaliumpermanganat und entwässertem Gips, und zwar etwa 4 Gewichtsteilen Eisen, etwa 3 Gewichtsteilen Kaliumpermanganat und 2 Gewichtsteilen Gips. —

Die Aufgabe ist, den Inhalt der Gefäße z. B. Konservenbüchsen, so zu erwärmen, daß die ganze Masse eine Temperatur von etwa 70° annimmt, keineswegs aber auch nur teilweise die Temperatur von 100° erheblich übersteigt. Das angegebene Heizmittel kann beispielsweise mittels eines Streichholzes zur Reaktion gebracht werden; die Reaktion schreitet langsam und gleichmäßig durch die ganze Masse fort. *Wiegand.*

Verfahren zur Regelung des Drucks in Sterilisiergefäßen mit veränderlichem Volumen. (Nr. 164 374. Kl. 6*d*. Vom 14./4. 1904 ab. Rudolf Schicht in Aussig a. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Regelung des Drucks in Sterilisiergefäßen mit veränderlichem Volumen unter Anwendung einer Membran, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Membran während der Sterilisierung wirkende Spannung mittels von außen auf die Membran wirkenden hydraulischen Drucks oder Gasdrucks geregelt wird. —

Das Verfahren beruht darauf, daß über der Außenseite der biegsamen Wand ein Behälter gebildet und dieser mit einem flüssigen Mittel, in der Regel Wasser, gefüllt wird, dessen Druck beliebig verändert werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, auch den Druck, der in der zu sterilisierenden Flüssigkeit herrscht, beliebig zu verändern, ohne daß diese Flüssigkeit während des Sterilisierens vermehrt oder vermindert zu werden braucht; eine Gefahr der Einführung von Keimen ist nicht vorhanden. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Vegetabilien. (Nr. 163 662. Kl. 30*h*. Vom 16./11. 1904 ab. Wilh. Anhalt, G. m. b. H., Chemische Fabrik in Kolberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Vegetabilien, dadurch gekennzeichnet, daß gemahlene Vegetabilien unter Zusatz von Alkohol oder einer alkoholischen Lösung von ätherischen Ölen, aromatischen Stoffen, Pflanzenextrakten, Kohlehydraten, Glykosiden und anderen Substanzen, welche die Aufschließung erleichtern und Geschmack bzw. Aroma des Produkts verbessern, unter Druck bei relativ niedriger Temperatur erhitzt werden. —

Das Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu den bekannten, nur zur Gewinnung des in Hülsenfrüchten enthaltenen Mehles oder zur Reinigung von eiweißhaltigem Material o. dgl. dienenden Verfahren die Herstellung eines Produktes, bei dem die aufgeschlossenen Stoffe mit den mechanisch zerkleinerten Pflanzenteilen vereinigt bleiben, welche letzteren den indifferenten Träger der in Hitze und Druck gelöst gewesenen Extraktivstoffe bilden, ohne daß aromatische Stoffe verloren gehen. Die Dauer der Behandlung und die Temperatur ist nach dem Einzelfall verschieden. Die Temperatur soll den Siedepunkt des Alkohols nicht überschreiten, wenn das Aroma nicht beeinträchtigt werden soll. Die Behandlungsgefäße werden zur Gewinnung entwichener ätherischer Öle mit Alkohol ausgespült, der für eine neue Behandlung benutzt wird. Der Alkohol kann ein beliebiger sein, oder es können auch mehrere gleichzeitig verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung von Fleischsaft aus rohem Fleisch. (Nr. 165 466. Kl. 53*i*. Vom 21./2. 1905 ab. Sicco Med. Chem. Institut Friedrich Gustav Sauer G. m. b. H. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Fleischsaft aus rohem Fleisch, dadurch gekennzeichnet, daß zerkleinertes Fleisch vor dem Auspressen mit Äther, Ester, Chloroform oder einem Alkohol versetzt wird. —

Bei dem Verfahren bleibt beispielsweise aus $^1/_2$ kg Fleisch nur ein Preßkuchen von 100 g zurück, während ohne den Zusatz etwa 400 g zurückbleiben, aus denen man wertvolle Bestandteile bisher nur durch Auskochen oder Abschwemmen mit Wasser erhalten konnte, wobei indessen der ursprüngliche Charakter des reinen Fleischsaftes verloren geht. Der Saft hält sich längere Zeit, so daß er nicht sofort weiterverarbeitet zu werden braucht. Die weitere Verarbeitung geschieht in bekannter Weise durch Abdampfen, Entfernung der Zusätze und Konzentrieren. Der Saft ist im Gegensatz zu dem gewöhnlichen schon nach dem Auspressen fast blank. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines Milchpulvers aus Vollmilch. (Nr. 164 795. Kl. 53*e*. Vom 26./5. 1901 ab. H. J. Bucka, Chr. Hansen in Frederiksberg und O. B. Wimmer in Kopenhagen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Milchpulvers aus Vollmilch, dadurch gekennzeich-

Digitized by Google

net, daß die in bekannter Weise unter beständigem Umrühren im Vakuum bis zu einem Wassergehalte von 30—25% eingedampfte Milch, bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Butterfettes liegenden Temperatur bis auf einen Wassergehalt von 20 bis 16% an der Luft getrocknet, hierauf pulverisiert und schließlich bei der angegebenen Temperatur weiter bis auf einen Wassergehalt von 14% und darunter ausgetrocknet wird. —

Bei dem Verfahren sind alle Zusätze zur Milch vollkommen vermieden, so daß man beim Auflösen in Wasser ein Produkt von der Zusammensetzung und dem Geschmack der ursprünglichen Vollmilch erhält. Im Gegensatz zu älteren Verfahren wird da Milchfett nicht entfernt, es bleibt vielmehr im fertigen Produkt in Form von Kügelchen, die von eingetrockneter Magermilch umhüllt sind und durch diese vor Zersetzung geschützt werden.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung hornartiger Massen aus Kasein. (Nr. 163 818. Kl. 39*b*. Vom 1./7. 1902 ab. Dr. Franz Thomas in Köln.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Folien und Überzügen aus Kasein, darin bestehend, daß man Kasein in verdünnter Säure löst und die Lösung nach Zusatz von Formaldehyd eintrocknet, oder die saure Kaseinlösung für sich eintrocknet und dann der Formaldehydwirkung aussetzt. —

Beispiel: 100 g Kasein werden in 1 l Wasser, welches etwa 8 g 25%ige Salzsäure enthält, durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, 10 g 40%iges Formalin und etwas Glycerin zugemischt und auf Glasplatten eingetrocknet. Eventuell wird der Kaseinlösung noch eine Farbe beigemischt.

Wiegand.

Verfahren, eisenhaltiges Bier herzustellen. (Nr. 164 245. Kl. 30*h*. Vom 8./5. 1904 ab. Dr. Max Barsickow in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren, eisenhaltiges Bier herzustellen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Bier unter Luftabschluß metallisches Eisen einwirken läßt. —

Durch die Aufnahme von Eisen wird der Geschmack selbst sehr dünner Biere voller, das Schaumbildungs- und Haltungsvermögen wird groß. Es scheinen sich Eiseneiweißverbindungen zu bilden, denen auch sonst eine große Bedeutung zuzumessen ist. Das Verfahren kann einfach dadurch ausgeführt werden, daß chemisch reines metallisches Eisen in Form von Kugeln, welche vor der Benutzung mit Alkohol und Äther keimfrei gemacht wurden, in die Fässer gebracht werden, welche in üblicher Weise mit Bier vom Lagerfaß gefüllt werden. Nach 8—10-tägigem Lagern bei etwa 15° kann das fertige Bier abgefüllt werden. Der Eisengehalt des Bieres beträgt als Fe_2O_3 gerechnet etwa 0,025 bis 0,06 g per Liter.

Wiegand.

Einrichtung zur Gewinnung der in den Kanalisationsabwässern enthaltenen Fäkalien. (Nr. 162 106. Kl. 85*c*. Vom 15./3. 1904 ab. Frau Emma Lehofer in Wien. Priorität 17./5. 1902 Österreich.)

Patentanspruch: Einrichtung zur Gewinnung der in den Kanalisationsabwässern enthaltenen Fäkalien, bei welcher die Abwässer samt den festen Körpern über einen filternden Boden fortbewegt werden, dadurch gekennzeichnet, daß der filternde Boden aus einem Rost mit in die Rostöffnungen eingesetzten und das Filtermaterial enthaltenden Siebkörben besteht. —

Die Blechkörbe enthalten am besten ein Gemisch aus Koksklein und mit Schwefelsäure angesäuertem Torfmull und werden oben durch einen schüsselförmig vertieften Siebdeckel verschlossen, in welchem Koksbriketts durch ein darüber befindliches Drahtgitter festgehalten werden. Zum Fortbewegen des Schlammes über den Filterboden dienen Bürsten, welche von entsprechend angetriebenen Ketten ohne Ende getragen werden. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Füllmaterial für Filterbetten zwecks Reinigung von Abwässern. (Nr. 163 505. Kl. 85*c*. Vom 11./2. 1903 ab. H. C. Werner und Frank Pullen Candy in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Füllmaterial für Filterbetten zwecks Reinigung von Abwässern durch Behandlung von Kernmaterial mit wirksamer Masse, dadurch gekennzeichnet, daß ein für das zu reinigende Abwasser undurchlässiges, also nicht filtrierendes Kernmaterial, z. B. Glasstücke, Quarzkleinschlag usw., in bekannter Weise unter Verwendung von Bindemitteln mechanisch, durch Mischen und dergl. ohne Hervorrufung chemischer Umsetzungen, mit einem Überzug aus wirksamem Material versehen wird.

Um an Füllmaterial zu sparen und trotzdem die gute Wirkung eines vollbesetzten Filterbettes zu erzielen, werden nach vorliegendem Verfahren Kerne von nicht filtrierendem Material mit einer Schicht des wirksamen Materials überzogen; man erzielt dadurch dieselbe Wirkung, als wenn das gesamte Material durchlässig ist, da die aeroben Bakterien sich in der Hauptsache in den Höhlungen und Poren der Oberflächenschichten der einzelnen Füllmaterialteile ansiedeln. Das Überziehen von Glasstücken, Quarzkleinschlag usw. mit der wirksamen Schicht kann derart geschehen, daß die Stücke mit Teer oder einer Teerlösung, auch mit Zement usw., überzogen werden, wobei dann das Überzugsmaterial, etwa Carboferrit, Schlacke usw. aufgebracht wird. *Wiegand.*

Klärbecken für Abwasserreinigungsanlagen. (Nr. 163 453. Kl. 85*b*. Vom 12./3. 1904 ab. Emile Vial in Brüssel [Belgien].)

Patentanspruch: Klärbecken für Abwasserreinigungsanlagen mit abgeschrägter Sohle und in Abständen angeordneten Querwänden, über deren obere Kante die Flüssigkeit in dünner Schicht hinwegfließt, während die festen Stoffe auf die Sohle sinken, dadurch gekennzeichnet, daß die Querwände nicht bis zum Boden des Beckens herabreichen, so daß die durch die Querwände gebildeten Abteilungen nahe der Beckensohle miteinander in Verbindung stehen und hierdurch ein Mitreißen der abgesetzten Stoffe nach dem am Beckenrande gelegenen Ausfluß hin verhindert wird. —

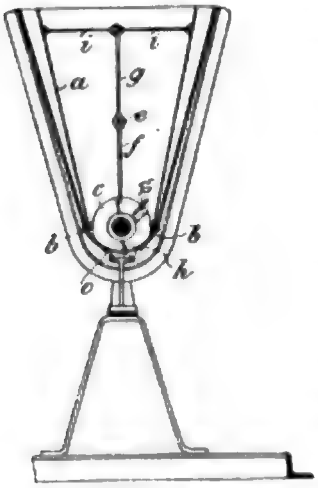
Die Verbindung, welche zwischen den Wassermassen der einzelnen Kammern hergestellt ist, hat nicht allein den Zweck, den zum Sinken gekommenen Ausscheidungen den Weg zur Ansammel- und Absaugstelle zu ermöglichen, sondern sie gibt diesen Stoffen auch oberhalb der Sohle des Beckens

Digitized by Google

bei Beeinflussungen durch hier stattfindende Strömungen eine Bewegungsmöglichkeit nach der tiefsten Stelle des Beckens hin und beugt dadurch ihrem Auftrieb, wie er in den schmalen abgeschlossenen Kammern anderer Vorrichtungen eintreten muß, vor. *Wiegand.*

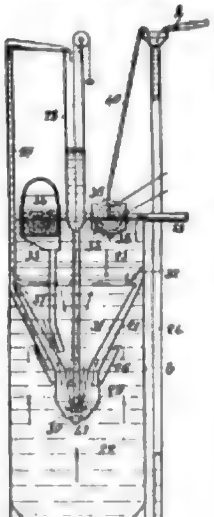
Wasserreinigungsapparat, bei welchem die Zuführung der trockenen, pulverförmigen Fällungsmittel durch eine Zuführungswalze bewirkt wird. (Nr. 162 778. Kl. 85*b*. Vom 29./10. 1903 ab. Karl Schmidt in Wien.)

Patentanspruch: Wasserreinigungsapparat, bei welchem die Zuführung der trockenen, pulverförmigen Fällungsmittel durch eine im Fällungsmittelbehälter drehbar angeordnete und durch das zu reinigende Wasser in Bewegung gesetzte Zuführungswalze bewirkt wird, gekennzeichnet durch die Anordnung zweier an den Seitenwänden des Fällungsmittelbehälters beweglich angebrachter Wände (a), welche von der zweckmäßig konisch gestalteten Zuführungswalze (c) aus eine Schüttelbewegung erhalten, zu dem Zweck, eine gleichmäßige und ununterbrochene Förderung der Fällungsmittel zu erzielen und die Bildung von Hohlgängen in letzteren zu verhindern. *Wiegand.*



Verfahren zum Sättigen von Wasser mit Kalk zum Zwecke der Wasserreinigung. (Nr. 162 861. Kl. 85*b*. Vom 30./5. 1903 ab. Ernest Declercq in Lille [Frankr.].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Sättigen von Wasser mit Kalk zum Zwecke der Wasserreinigung, gekennzeichnet durch die Vereinigung der in dem Kalksättiger (b) mittels Trichters (21) gebildeten Kammern (22, 23) sowie des Stücke von gebranntem Kalk enthaltenden Behälters (33) in der Weise, daß ein Teil des in dem Behälter (33) bzw. der Kammer (23) gebildeten klaren Kalkwassers durch eine Hebelvorrichtung (36) in eine Leitung (24) gebracht und dort sowie in der Kammer (22) mit dem durch Rohr (2) zufließenden rohen, zum Auslaugen des Kalkes dienenden Wasser gemischt wird, so daß das rohe Wasser, bevor es dem frischen Ätzkalk durch Rohre (27 und 28) zugeführt wird, von seinem Gehalt an doppeltkohlensaurem Kalk und freier Kohlensäure befreit und dadurch die Bildung von unlöslichen Calciumcarbonatkrusten auf den frischen Ätzkalkstücken vermieden wird, während die von dem vorhergehenden Arbeitsgang in der Kammer (23) verbliebenen, noch nicht erschöpften Kalkrückstände mittels eines Ventiles (41) in die untere Kammer (22) entleert und dort vollständig ausgelaugt werden. —



Nach der Erfindung soll bei Reinigung von Wasser mittels Kalk und Natronlauge das betreffende Wasser selbsttätig und gleichförmig mit Kalk gesättigt werden, wobei ein sparsamer Verbrauch des letzteren stattfindet. *Wiegand.*

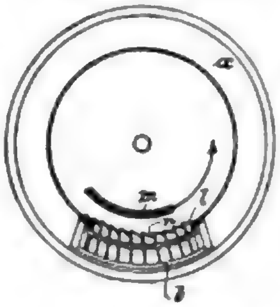
Herstellungsverfahren für ein zum Weichmachen von hartem Wasser dienendes Mittel. (Nr. 163 747. Kl. 85*b*. Vom 3./2. 1904 ab. Adolf Gutensohn in Southend on Sea.)

Patentanspruch: Herstellungsverfahren für ein zum Weichmachen von hartem Wasser dienendes Mittel unter Verwendung eines Gemisches von kieselsaurem, kohlensaurem und Ätzalkali, sowie einer Harzseifenlösung, dadurch gekennzeichnet, daß das Kolophonium zwecks Entfernung der flüchtigen Bestandteile so lange erhitzt wird, bis es eine dunkelbraune Masse bildet und keine stechenden Dämpfe mehr ausstößt, worauf dieses so erhaltene Produkt in bekannter Weise in dem Alkaligemisch unter Erhitzen gelöst wird. —

Das Mittel soll den Vorzug haben, daß es einen flockigen Niederschlag bildet, der durch das nachherige Kochen nach und nach fest wird und sich leicht entfernen läßt. Über die genaue Zusammensetzung sind nähere Angaben gemacht. *Karsten.*

Kadaververnichtungs- und Verwertungsapparat mit Jalousietrommeleinsatz. (Nr. 165 137. Kl. 16. Vom 17./11. 1903 ab. Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger in Darmstadt.)

Patentanspruch: Kadaververnichtungs- und Verwertungsapparat mit Siebtrommeleinsatz, dadurch gekennzeichnet, daß als Siebtrommeleinsatz eine Jalousiestabsiebtrommel Anwendung findet, bei der der ganze Umfang der Trommel (a) oder auch nur der Deckel (b) dieser aus einzelnen sich jalousieartig übereinander legenden Flacheisen (l) hergestellt wird. —



Die Flacheisen l bilden kleine Zwischenräume (n), welche das Austreten der aus den Kadavern usw. herrührenden Flüssigkeit und das Eintreten des Dampfes in den Siebtrommeleinsatz (a) gestatten. Wenn sich die Siedetrommel (a) im Sinne des Pfeiles dreht, so ist es ausgeschlossen, daß sich die Öffnungen (n) zusetzen, wie dies leicht bei Trommeln au, gelochten Blechen geschieht. *Wiegand.*

Neuerung an Vorrichtungen zum Sterilisieren, Trocknen, Pulverisieren und Desinfizieren von Tierkadavern, Fischen, Fleischabfällen, Knochen, Dung, Fäkalien, Obst, Gemüse u. a. m. (Nr. 164 149. Kl. 16. Vom 25./11. 1903 ab. Julius Zettritz in Britz b. Berlin. Zusatz zum Patente 143 421 vom 30./1. 1902.)

Durch das Patent 143 421 ist eine Anordnung geschützt worden, bei der die Kanten eines umstellbaren Siebbodens als Schaber ausgebildet sind, die an der inneren Behälterwandung anliegen, um die sich

Digitized by Google

dort ansetzende, die Wärme isolierende Kruste der Fleisch- und Knochenmasse zu entfernen. —

Der Gegenstand vorliegender Neuerung ist eine Fortführung jener Erfindung und besteht darin, daß an Stelle der mit dem umwendbaren Siebboden feststehenden Schaber oder schabenden Kanten des Siebbodens eine geriffelte oder mit schabenden Kanten versehene Walze angeordnet ist, die mit federndem Druck an der beheizten Behälterwandung anliegt und mit geeigneten Mitteln in Drehung versetzt wird, letzteres zweckmäßig in entgegengesetzter Richtung zur Drehung des Behälters bzw. seiner Wandung. *Wiegand.*

Verfahren zum Töten von Ratten auf Schiffen. (Nr. 163 319. Kl. 45*l*. Vom 23./3. 1902 ab. Eustace W. Hopkins in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Töten von Ratten auf Schiffen durch in die Schiffsräume eingeführte Gase, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht brennbares Gas von höherem Kohlensäuregehalt und etwa 2—8% Kohlenoxydgehalt durch Leitungen in die Schiffsräume eingeführt wird. —

In der Patentschrift ist ein zur Herstellung des Gases geeigneter Generator beschrieben. Das Verfahren ist einfacher als die Einführung von Kohlensäure aus Kohlensäurebomben und wirkt auch sicherer, da die Ratten nicht nur erstickt, sondern wirklich vergiftet werden. Die Zusammensetzung ist so gewählt, daß das spez. Gewicht zwar das Gas nach unten sinken läßt, daß dieses dabei doch leicht genug ist, um sich nach allen Seiten zu verteilen. Bei der angegebenen Zusammensetzung ist das Gas weder brennbar, noch explodierbar, und der Kohlenoxydgehalt ist so gering, daß nach Auslüftung keine schädigenden Mengen zurückbleiben können. *Karsten.*

I. 8. Elektrochemie.

G. Baborovsky. Über das Verhalten von Magnesiumanoden. (Z. f. Elektrochem. **11**, 465—482. 28./7. [20./6.] 1905. Leipzig.)

Wenn man neutrale Lösungen (z. B. von $MgSO_4$ oder NaCl) zwischen Magnesiumelektroden elektrolysiert, so entwickelt sich an Anode und Kathode Wasserstoff, und zu gleicher Zeit bedeckt sich die Anode mit einem schwarzen Überzug, der von Beetz für ein Magnesiumsuboxyd gehalten worden ist. Verf. hat diese Verhältnisse näher studiert und gefunden, daß die schwarze Substanz am besten in einer alkoholischen Kaliumacetatlösung erhalten wird, nicht aber in Lösungen von Alkalien und Ammoniumsalzen. Günstig wirken große Stromdichte, niedrige Temperatur und kurze Versuchsdauer. In reinem Zustande konnte die Substanz aber nicht erhalten werden. Aus dem Gewichtsverlust der Elektrode und dem Vergleich mit einem Kupfervoltameter läßt sich die Wertigkeit, mit der Mg in Lösung geht, zu 1,3 berechnen; das würde einer Verbindung Mg_3O_2 entsprechen. Versuche, das vermutete Suboxyd präparativ darzustellen, mißlangen; es wurden stets Gemenge von Mg und MgO (oder Hydroxyd) erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß auch die elektrolytisch darstellbare schwarze Substanz ein solches Gemisch ist. — Das Potential, bei welchem sich die Mg-Anode in neutralen Lösungen auflöst, ist etwa gleich demjenigen des Mg in stromlosem Zustande (—1,70 Volt). In alkalischen Lösungen werden Mg-Elektroden passiv, wahrscheinlich infolge einer sich ausbildenden nichtleitenden Deckschicht. Unter gewissen Bedingungen (Temperaturerhöhung, Stromunterbrechung) kann der Zustand in einen gut leitenden „pseudoaktiven" Zustand übergehen, der vermutlich durch Risse und Sprünge in der Deckschicht hervorgerufen wird. Infolge des eigentümlichen Verhaltens verlaufen an Mg-Anoden interessante Oxydationen und Reduktionen: in neutralen Lösungen werden $KMnO_4$ und K_2CrO_4 reduziert, J-Ionen zu J_2 oxydiert; in alkalischen Lösungen werden Br- und J-Ionen zu BrO_3- und JO_3-Ionen oxydiert, $KMnO_4$ zu K_2MnO_4 reduziert. *Dr—*

Fritz Spitzer. Über das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen. (Z. f. Elektrochem. **11**, 345—368 u. 391—407. 23./6. 1905. Dresden.)

Die Potentiale von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen sind von der Konzentration der Lösungen und ihrem Cyankaliumgehalt abhängig, indem sie mit steigender Konzentration erhöht werden. Diese Einflüsse treten beim Kupfer stärker hervor als beim Zink. Aus verd. cyankalischer Lösung wird Kupfer durch Zink gefällt, jedoch nicht mehr aus einer Lösung, die in bezug auf Kupfer $^1/_{10}$-normal, auf KCN 5,1-normal ist. Bei der Elektrolyse gemischter Lösungen wird Zink gemeinsam mit Kupfer bereits weit unterhalb des Eigenpotentials des Zinks abgeschieden, woraus hervorgeht, daß das elektrolytische Messing kein Gemenge, sondern eine wahre Legierung darstellt. Die Stromausbeute fällt im allgemeinen mit wachsender Konzentration an Cyankalium und mit sinkender Stromdichte; infolge Wasserstoffentwicklung wird sie meist stark herabgedrückt. Für die elektroanalytische Ausfällung der beiden Metalle ist ein Cyankaliumzusatz nicht von Vorteil; die quantitative Abscheidung erfordert eine sehr lange Zeit, weil sie erst dann völlig zu Ende geführt wird, wenn das Cyankalium anodisch durch Oxydation zerstört ist. — Als sehr vorteilhaft für die Elektroanalyse der beiden Metalle hat sich die Drahtnetzkathode von Cl. Winkler erwiesen. *Dr—*

Ignaz Szirmay. Vergleichsversuche mit Eisen- und Stahlwaren, auf heißem und elektrolytischem Wege verzinkt. (Z. f. Elektrochem. **11**, 335 bis 338. 2./6. [9./5.] 1905. Budapest.)

Verzinkte Dachbleche, Rohre und Drähte wurden erst mechanischen Prüfungen (Biege- und Falzproben, Dehnungen, Torsionen und Schlagproben) unterworfen und dann, wie im vorstehenden Referat angegeben, der Einwirkung von feuchter Kohlensäure und schwefliger Säure ausgesetzt. Es zeigte sich auch hier wieder die ganz bedeutende Überlegenheit der elektrolytischen Verzinkung. Nur muß der Zinküberzug aus reinem Metall bestehen; unreine Zinkbäder liefern eine Verzinkung, die atmosphärischen Einflüssen gegenüber viel weniger widerstandsfähig ist. *Dr—*

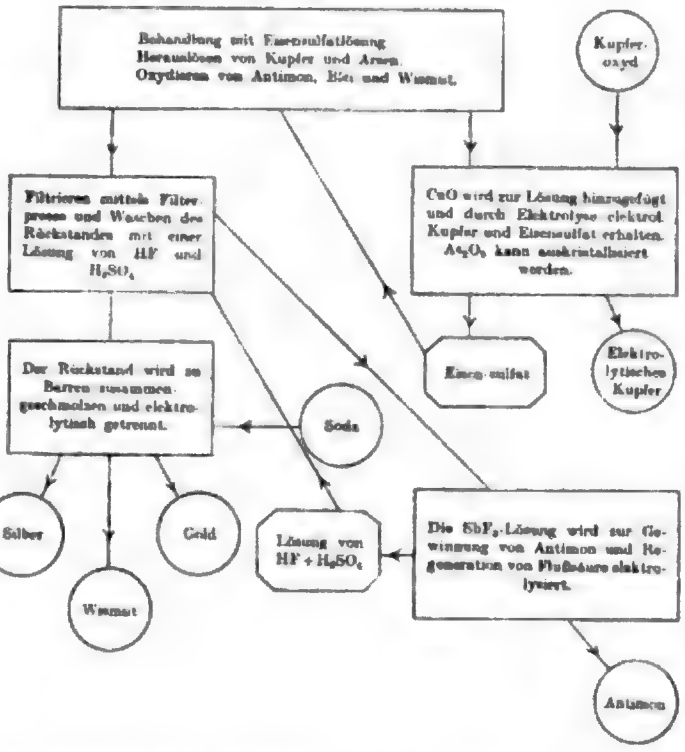
Anzon G. Betts. Elektrolytische Behandlung von elektrolytischem Schlamm. (Electrochemical and Metallurgical Industry **3**. 141—145. April 1905.)

Digitized by Google

Verf. gibt zunächst eine Zusammenstellung der bei der Elektrolyse von Schlämmen speziell in Betracht kommenden Reaktionen und zwar für die Metalle: Blei, Kupfer, Silber, Gold, Wismut, Antimon und Arsen. Für die Löslichkeit von Silbersulfat in Schwefelsäuren verschiedener Stärke enthält der Aufsatz u. a. nachstehende Tabelle.

Temperatur	Destill. Wasser	5% H_2SO_4 Lösung	10% H_2SO_4 Lösung	20% H_2SO_4 Lösung	30% H_2SO_4 Lösung
20°	0,774 g Ag_2SO_4	1,010 g Ag_2SO_4	0,939 g Ag_2SO_4	0,658 g Ag_2SO_4	0,518 g Ag_2SO_4
	0,536 g Silber	0,699 g Silber	0,650 g Silber	0,455 g Silber	0,359 g Silber
40°	0,979 g Ag_2SO_4	1,637 g Ag_2SO_4	1,611 g Ag_2SO_4	1,159 g Ag_2SO_4	0,931 g Ag_2SO_4
	0,678 g Silber	1,133 g Silber	1,115 g Silber	0,802 g Silber	0,644 g Silber
65°	1,158 g Ag_2SO_4	2,884 g Ag_2SO_4	2,735 g Ag_2SO_4	2,318 g Ag_2SO_4	2,072 g Ag_2SO_4
	0,820 g Silber	2,000 g Silber	1,893 g Silber	1,605 g Silber	1,434 g Silber
90°	1,361 g Ag_2SO_4	4,040 g Ag_2SO_4	3,863 g Ag_2SO_4	3,644 g Ag_2SO_4	3,705 g Ag_2SO_4
	0,942 g Silber	2,800 g Silber	2,674 g Silber	2,523 g Silber	2,565 g Silber

Schlämme werden gegenwärtig allgemein mit Schwefelsäure und Natriumnitrat behandelt. Dies Verfahren hat indessen verschiedene Mängel, insbesondere Kostspieligkeit der Säure und des Nitrats, Zeitverlust durch langsamen Verlauf der Reaktion, Verlust von Antimon und Wismut. Die durch die elektrolytische Behandlung erzielten Verbesserungen bestehen vornehmlich in der Regenerierung der als Lösungsmittel benutzten Schwefelsäure wie auch des Oxydationsmittels, Ausbringen des Kupfers als elektrolytisches Kupfer, Umwandlung von zugesetztem Kupferoxyd zu elektrolytischem Kupfer, Ausbringen des Arsenik als arsenige Säure und vollkommenem Ausbringen von Wismut und Antimon in Form von reinem Metall. Das nachfolgende Schema läßt den Gang des Verfahrens erkennen:



Die Eisensulfatlösung enthält beim Verlassen der elektrolytischen Bottiche 4—5% Eisen in Form von Eisensulfat, 0,5—1% in Form von Eisensulfür, 1% Kupfersulfat und 4—6% freie Schwefelsäure. Die Lösung wird in einem mit Blei überzogenen Bottich durch einen Luft-Dampfstrahl in der gewöhnlichen Weise in Bewegung gesetzt, und es werden ihr Kupferoxyd, Kupferspäne oder ähnliche Stoffe zugesetzt, die sich schnell auflösen. Nach Eintragung des Schlammes treten alsbald folgende Reaktionen ein:

$Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4$

$Pb + Fe_2(SO_4)_3 = PbSO_4 + 2FeSO_4$

$2As + 3H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3 = As_2O_3 + 6FeSO_2 + 3H_2SO_4$

$2Sb + 3H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3 = Sb_2O_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4$

$2Bi + 3H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3 = Bi_2O_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4$

$2Ag + Fe_2(SO_4)_3 = Ag_2SO_4 + 2FeSO_4$.

Elektrolytisches Ausbringen von Kupfer und Regenerieren von Kupfersulfat. Nach einer Anzahl von Experimenten wurde eine zweckentsprechende Zelle konstruiert. Für den praktischen Betrieb wird beabsichtigt, sie mit Blei zu überziehen. Die Diaphragmas bestehen aus Zypressenholz von $^5/_8$ Zoll (=1,58 cm) Dicke und sind so dicht wie möglich mit Löchern von $^5/_8$ Zoll (=1,58 cm) Durchmesser versehen. Die Löcher sind mit Asbest verschlossen. Als Anoden wurden Bogenlicht-Kohlenstifte benutzt, doch empfehlen sich Acheson-Elektroden. Der eine Seitenkanal enthält die Anoden- und der andere die Kathodenflüssigkeit. Die Zirkulation wird durch hölzerne Schaufelräder unterhalten, wobei die Lösung durch die oberen Löcher in die einzelnen Abteile und durch die unteren wieder herausläuft; ferner durch der Länge nach in die Seitenkanäle plazierte Brettchen, die indessen nicht ganz bis zu d. Enden unterhalb d. Schaufelräder reichen.

Abscheidung von Antimon. Die Elektrolyse von Antimonfluorid wird in einem mit Blei ausgelegten Bottich ausgeführt, die Kathoden bestehen in Bleiblech, die Anoden in Bleistäben, bei einer Stromdichte von 10—20 Amp. auf 1 Quadratfuß (=0,093 qm) an der Kathode und doppelt soviel an der Anode und 2,6—2,8 Volts. An den Anoden zeigt sich eine erhebliche Tendenz, Antimonpentafluorid zu bilden. Jeder Anodenstab ist mit einem Überzug aus Baumwollenzeug versehen. Hierdurch und durch die größere Anodendichte läßt sich eine Stromausbeute von 92—95% leicht erreichen. Das abgeschiedene Antimon ist dicht und fest, ohne vorspringende Bäume und enthält keine Antimonsalze. Es enthält ungefähr 1% Wismut.

Elektrolytische Scheidung wird gegenwärtig in einem Silbernitratbade nach den Methoden von Moebius und Balbach ausgeführt. Diese fraglos guten Methoden leiden indessen

Digitized by Google

an der durch die geringe Menge freier Säure in der Lösung verursachten schwachen Konzentration oder erfordern mehr Kraft als sonst notwendig sein würde und sind für die Behandlung wismuthaltiger Anoden ungeeignet. Betts benutzt das Silbersalz einer nicht oxydierenden Säure mit einem bedeutenden Säureüberschuß, die besten Resultate werden mit Methyl-Schwefelsäure erzielt. Das Wismut in den Anoden geht leicht mit den Spuren von Antimon und dem Blei, Kupfer und Silber in Lösung über und vermag sich bis zu 4—5% anzusammeln, ohne als basisches Salz auszufallen. Der Silberniederschlag ist ziemlich fest und vollkommen frei von Vorsprüngen, namentlich bei Anwesenheit von Gummi arabicum oder Gelatine im Verhältnis von 1 Teil zu 12 000 bis 15 000 Teilen der Lösung. Die Elektrolyse kann während 48 Stunden fortgesetzt werden, ohne daß eine Gefahr für Kurzschluß infolge von Vorsprüngen eintritt. Da der Silberüberzug nicht vollkommen fest ist, so läßt er sich von den Silberblechkathoden abkratzen, und letztere können immer wieder benutzt werden, anstatt, wie die Kupfer- und Bleikathoden, mit dem Niederschlag verschmolzen zu werden.

Das Kupfer und Wismut der Anoden sammeln sich in der Lösung auf Kosten des auf den Kathoden abgesetzten Silbers an. Ist der Silbergehalt bis auf 1,5% reduziert, so ist die Lösung zu erneuern. Aus der erschöpften Lösunwird zunächst das zurückgebliebene Silber mittels metallischem Kupfer und darauf Kupfer und Wismuth mittels metallischem Blei ausgefällt. Das Bleimethylsulfat wird durch Silbersulfat zersetzt, wobei man Bleisulfat und Silbermethylsulfatlösung, die wieder benutzt werden kann, erhält. Aus dem Kupfer-Wismut-Niederschlag läßt sich das Kupfer durch Eisensulfat ausscheiden und das Wismutoxyd zu metallischem Wismut verschmelzen.

Die Kosten der elektrolytischen Schlammbehandlung werden für 1 von Werkblei, enthaltend 1% Antimon, 1% Silber, $^1/_4$% Arsenik, 0,2% Wismut, $^1/_2$% Kupfer und 1 Unze (=28,3496 g) Gold auf insgesamt 0,97 Doll. berechnet.

Der Aufsatz schließt mit einem Entwurf einer zweckmäßig arrangierten Schlammbehandlungsanlage. *D.*

Erich Müller und **Fritz Spitzer. Zur elektrolytischen Darstellung von Nitrit aus Nitrat (besonders an Silberkathoden).** (Z. f. Elektrochem. **11**, 509 bis 515. 11./8. [4./7.] 1905. Braunschweig.)
Natriumnitrat wird nach früheren Versuchen der Verff. in alkalischer Lösung ausschließlich zu Nitrit und Ammoniak durch den elektrischen Strom reduziert; das Mengenverhältnis der Reduktionsprodukte ist bei gegebener Zusammensetzung der Lösung, Stromdichte und Temperatur abhängig von der Art des Kathodenmetalls und seiner Oberflächenbeschaffenheit. Es hatte sich gezeigt, daß schwammiges Kupfer die Nitritbildung begünstigt, während an glattem Kupfer leicht weiter Reduktion zu NH_3 stattfindet. Neuerdings wurde nun in schwammförmigem Silber ein für die Nitritdarstellung noch weit vorteilhafteres Kathodenmaterial entdeckt. Zur Erzeugung des Silberschwammes auf elektrolytischem Wege dienen alkalische Nitratlösungen, denen man ammoniakalische Silbernitratlösung zugesetzt hat. Wärme ist der Nitritausbeute ungünstig. Gold erwies sich weder in glattem, noch in schwammigem Zustande als geeignet für die Nitritdarstellung. *Dr—*

Julius Petersen. Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure durch Elektrolyse. (Z. f. Elektrochem. **11**, 549—553. 25./8. [27./7.] 1905. Kopenhagen.)
Die elektrolytische Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure gelingt am besten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig Salzsäure. Kathode: Nickeldrahtnetz, Anodenflüssigkeit: verd. Schwefelsäure, Anode: Kohlestab. Stromstärke etwa 1 Amp., Spannung 20 Volt. Die Stromausbeute war bei allen bisher angestellten Versuchen recht gering (bis 12%). *Dr—*

Zwischenlage zur Trennung der Elektroden alkalischer Stromsammler unter Verwendung von Zellulosederivaten. (Nr. 165 233. Kl. 21*b*. Vom 3./8. 1904 ab. Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen in Kalk b. Köln a. Rh.)
Patentanspruch: Zwischenlage zur Trennung der Elektroden alkalischer Stromsammler unter Verwendung von Zellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß Kunstseide verwendet ist, die aus Zellulose ohne Nitrierung, z. B. durch Fällung von deren Auflösung in Kupferoxydammoniak mittels Schwefelsäure, erhalten ist. —

Die Kunstseide ist gegen Lauge vollkommen beständig, während die bei sauren Stromsammlern üblichen Scheidewände von Lauge zersetzt werden und deshalb durch Hartgummi ersetzt werden mußten. Die Kunstseide quillt in der Lauge auf und gewährt bei geringem Gewicht eine vorzügliche Sicherung auch bei geringem Plattenabstande. *Karsten.*

Aus Streifen zusammengesetzte Elektrodenplatte für Sammler mit Plantéformation. (Nr. 165 232. Kl. 21*b*. Vom 28./10. 1903 ab. Joseph Bijur in Borough of Manhattan [V. St. A.].)
Patentanspruch: Aus Streifen zusammengesetzte Elektrodenplatte für Sammler mit Plantéformation, bei welcher die zu formierenden Streifen in durch den Rahmen und die von ihm ausgehenden Rippen gebildeten Plattenfeldern liegen und durch mit dem Rahmen bzw. den Rippen verbundene Querstege getragen werden, dadurch gekennzeichnet, daß einerseits diese Querstege nachgiebig gestaltet sind, und andererseits die Streifen an ihren beiderseitigen Enden nicht bis an die Rippen, bzw. den Rahmen heranreichen, zum Zwecke, ein Werfen der Platte beim Schwellen der wirksamen Masse zu verhindern. —

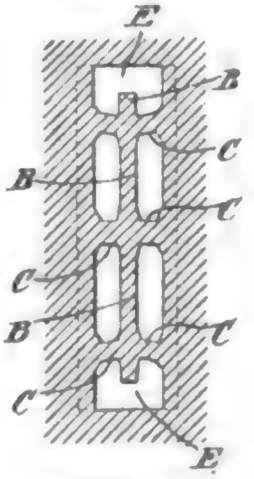


Fig. 1.

Wenn die wirksame Masse zu schwellen beginnt, so krümmen sich die Querstege C in der Ebene der Platte, ohne seitlich auszuweichen oder aus der Rahmenebene herauszutreten, indem sie bei der

Digitized by

Ausdehnung der an ihrem Ende frei beweglichen Streifen B nachgeben. Die Streifen und Querstege

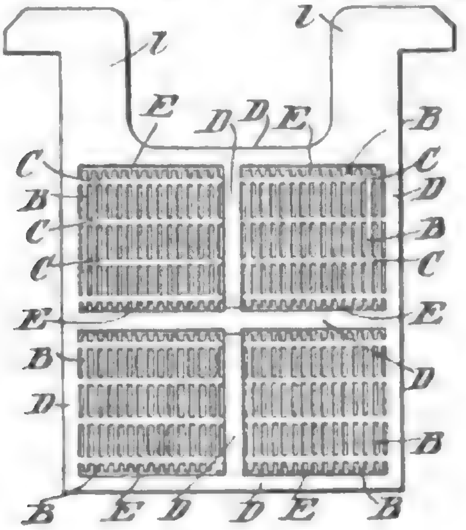


Fig. 2.

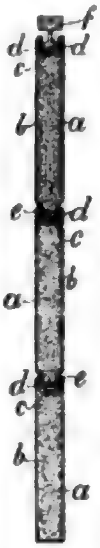
bilden einzelne Platten, die in den mit Rippen D versehenen Tragrahmen eingesetzt werden. — *Karsten.*

Negative Polelektrode für elektrische Sammler mit alkalischen Elektrolyten. (Nr. 163 342. Kl. 21*b*. Vom 7./1. 1903 ab. Thomas Alva Edison in Llewellyn Park [V. St. A.])

Patentanspruch: Negative Polelektrode für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksame Masse dieser Elektrode im entladenen Zustande des Sammlers aus Kobaltoxyd besteht. —

Das Kobalt ist zwar verhältnismäßig teuer, hat aber den Vorteil, nicht wie andere für Elektroden geeignete Substanzen zur Bildung im Elektrolyten löslicher Salze zu neigen. Diese Eigenschaft haben zwar auch Eisen und Kadmium. Letzterem gegenüber ist aber das Kobalt leichter und besitzt eine höhere Oxydationsfähigkeit. Zur Herstellung brauchbarer Eisenelektroden ist eine lange Reduktionsbehandlung von Eisensauerstoffverbindungen erforderlich, während Kobalt direkt als Oxyd oder Oxydul verwendet werden kann. *Karsten.*

Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen, von einer Schutzhülle umgebenen Stücken zusammenzusetzen. (Nr. 163 522 Kl. 21*b*. Vom 19./1. 1904 ab. Pflüger Akkumulatorenwerke, Akt.-Ges. in Berlin.)



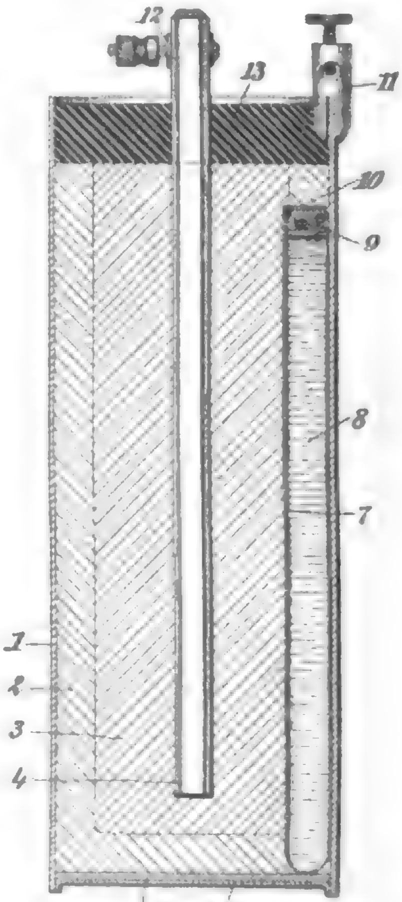
Patentanspruch: Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen, von einer Schutzhülle umgebenen Stücken zusammenzusetzen, dadurch gekennzeichner, daß im Querschnitt U-förmige und doppel-T-förmige Einlagen benachbarter Stücke zusammen mit den überstehenden Enden der Schutzhüllen ineinander eingefalzt werden. —

Durch die Einlagen werden einerseits die außen liegenden gelochten Bleche in gewissen Abständen befestigt, andererseits die Massenstreifen zuverlässig zusammengehalten und miteinander verbunden. *Wiegand.*

Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen Massestücken mittels eines als gemeinsame Hülle dienenden Bleches zusammenzusetzen. (Nr. 163 523. Kl. 21*b*. Vom 19./11. 1904 ab. Pflüger Akkumulatorenwerke, A.-G. in Berlin. Vgl. D. R. P. 163 522 s. vorst. Ref.)

Patentanspruch: Verfahren, um Masseplatten für elektrische Sammler aus einzelnen Massestücken mittels eines als gemeinsame Hülle dienenden Bleches zusammenzusetzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle (b) mittels zusammendrückbarer Auflagen (e) von bogen- oder ringförmigem Querschnitt in doppel-T-förmige, zwischen benachbarten Massestreifen liegende Einlagen (c) eingefalzt wird. *Wiegand.*

Trockenelement mit innerem zur Anfeuchtung der Füllmasse dienenden Flüssigkeitsvorrat. (Nr. 165 234. Kl. 21*b*. Vom 16./10. 1904 ab. William Hackett Gregory in Vallejo [Calif., V. St. A.].)



Patentanspruch: Trockenelement mit innerem zur Anfeuchtung der Füllmasse dienenden Flüssigkeitsvorrat in einem allseitig geschlossenen zerbrechlichen Behälter untergebracht ist, welches zwischen dem äußeren Metallzylinder und der Füllmasse derart angeordnet ist, daß durch einen auf den äußeren Metallzylinder ausgeübten Stoß oder Schlag der Behälter zerbrochen und die Flüssigkeit zum Ausfließen gebracht wird. —

Die Vorrichtung gestattet, die Füllmasse nicht dauernd, sondern nur dann zu befeuchten, wenn sie zu trocken geworden ist, ohne daß von außen Flüssigkeit eingeführt zu werden braucht. Vor anderen ähnlichen Einrichtungen, bei denen die Flüssigkeit aus einem oben offenen Rohr durch Umlegen des Elements austreten gelassen wird, hat sie den Vorzug, daß das Element ohne Gefahr zu frühen Flüssigkeitsaustritts transportiert werden kann. *Karsten.*

Zink-Kohle-Element. (Nr. 164 308. Kl. 21*b*. Vom 14./10. 1902 ab. Theodor Mann und Carl Goebel in Duisburg.)

Patentanspruch: Zink-Kohle Element, bei welchem die entgegenstehenden Elektrodenflächen annä-

Digitized by Google

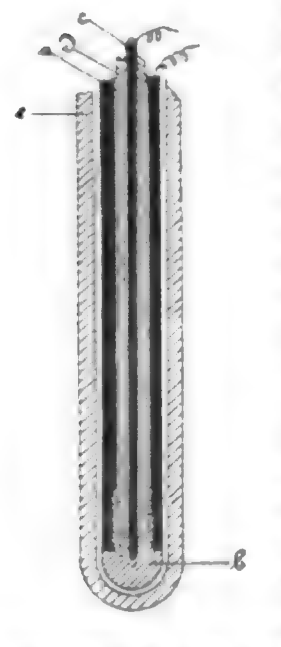
hernd gleichen Umfang haben, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksame Oberfläche der Zinkelektrode verringert ist, indem an verschiedenen Stellen derselben Isolationsmasse eingefügt ist. —

Bei Versuchen mit zwei gleichen Elementen, von denen aber das eine eine ungeschützte Zinkelektrode, das andere eine nach vorliegendem Patent modifizierte Zinkelektrode besaß, ergab sich, daß bei dem Element mit herabgeminderter Zinkoberfläche ein dem theoretischen Verbrauch mehr angenäherter Zinkverbrauch vorhanden war.

Wiegand.

Thermoelement für pyrometrische Zwecke. (Nr. 165 324. Kl. 21*b*. Vom 19./10. 1904 ab. Paul Braun & Co. in Berlin.)

Patentanspruch: Thermoelement für pyrometrische Zwecke aus Kohle in Verbindung mit Platin oder Nickel oder deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verhinderung schädlicher chemischer Einwirkung der Kohle oder der aus ihr entwickelten Gase auf das Metall an der Verbindungsstelle der beiden Elektroden ein leitender, auf das Metall chemisch nicht einwirkender Körper, z. B. Eisen, derart eingeschaltet wird, daß er zusammen mit einem für Gase undurchlässigen, die eine Elektrode in bekannter Weise umschließenden Schutzrohr eine vollständige Trennung der beiden Elektroden bewirkt.

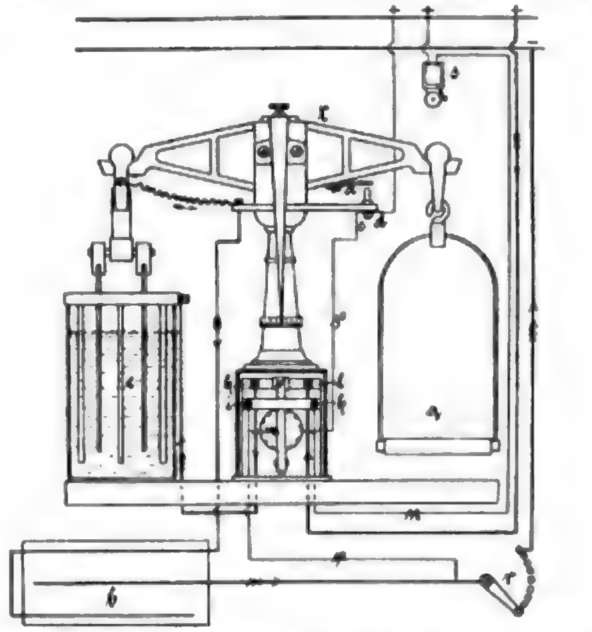


Die Elektroden a und c sind mittels des leitenden Körpers b verbunden. In der Patentschrift sind noch verschiedene andere Ausführungsformen dargestellt. Die Einrichtung hat den Vorteil, daß die bei unmittelbarer Berührung der Elektroden leicht eintretende Zerstörung durch Bildung von Kohleverbindungen des Metalles, wie sie in glühendem Zustande leicht vorkommt, vermieden wird.

Karsten.

Voltametrische Wage zur Erzielung eines bestimmten Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern unter Benutzung eines Elektromagneten als Stromunterbrecher. (Nr. 162 591. Kl. 48*a*. Vom 17./3. 1904 ab. Herm. Helbig in Schmalkalden.)

Patentanspruch: Voltametrische Wage zur Erzielung eines bestimmten Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern unter Benutzung eines Elektromagneten als Stromunterbrecher, dadurch gekennzeichnet, daß an dem die Gewichtsschale tragenden Arm des Wagebalkens eine Zungenfeder (a) angebracht ist, welche bei Belastung der Wageschale (q) durch Auflagerung auf die Kontakte (c d) den Stromkreis (p) des Elektromagneten (m) geschlossen hält, bis der Wagebalken wieder die Nullage erreicht, so daß bei der geringsten Überschreitung derselben der Stromkreis (p) plötzlich geöffnet wird und infolgedessen der zurückschnellende Anker (o) des Elektromagneten (m) den Stromkreis des Voltameters durch Freigeben der Kontakte (k l) öffnet und gleichzeitig



unter Vermittlung von Federn (i h) den Stromkreis (n) des Läutewerks (s) schließt. —

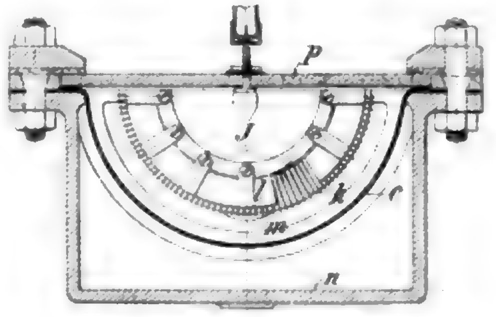
Die Leitung p bleibt so lange geschlossen, bis im Voltameter (e) bei Stromdurchgang die dem aufgelegten Gewicht entsprechende Menge Kupfer abgeschieden ist, wodurch der Wagebalken t in die Nulllage zurückkehrt.

Wiegand.

Luftozonisierungsapparat. (Nr. 162 911. Kl. 12*i*. Vom 30./5. 1903 ab. Graf Henri Jacques Wessels de Frise in Paris.)

Patentanspruch: Luftozonisierungsapparat, dadurch gekennzeichnet, daß seine eine Elektrode aus im Halbkreis zwischen Tragscheiben angeordneten, aus schwer oxydierbarem Metall bestehenden Spitzen (k) besteht, während als zweite Elektrode eine konzentrisch zu den Spitzenenden gebogene Metallplatte (o) dient, deren den Spitzen abgekehrte Rückseite gekühlt wird, um die Temperatur der zu ozonisierenden Luft auch zwischen den einzelnen Entladungen regeln zu können. —

Durch die vorliegende Elektrode wird ein höherer Nutzeffekt erzielt, als dies bei Apparaten der älteren Konstruktion der Fall ist, insbesondere auch bei Apparaten mit sich gegenüberstehenden Spitzenelektroden. Die Elektroden j bestehen aus einer Anzahl von Spitzen k, die zwischen den



beiden Scheiben m und l durch Niete oder Stifte miteinander verbunden sind. Der Ozonisator besteht aus dem gebogenen Metallkasten o, der mit einem Mantel n versehen ist, einen Glasdeckel p besitzt, der den Apparat abschließt und die erwähnte Elektrode trägt.

Wiegand.

Digitized by Google

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumchromat aus Chromeisenstein. (Nr. 163541 Kl. 12*m*. Vom 28./2. 1904 ab. Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer Akt.-Ges. in Hamburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumchromat aus Chromeisenstein, dadurch gekennzeichnet, daß man eine geschmolzene Mischung von Chromeisenstein und Ätznatron bei gleichzeitiger Zuführung von Luft elektrolysiert, zum Zwecke, Natriumsuperoxyd als Sauerstoffüberträger in der Schmelze zu erzeugen.

In einem eisernen Tiegel, der gleichzeitig als Anode dient, wird ein Gemisch von 100 T. Chromeisenstein und 150—200 T. Ätznatron geschmolzen, als Kathode ein Eisenstab mit unten halbkugelförmigem Ansatz in die Schmelze eingeführt, dann der Strom eingeschaltet und gleichzeitig ein kräftiger Luftstrom in der Nähe der Kathode über die Schmelze geblasen. Bei einer Spannung von 3 Volt elektrolysiert man bei einer Temperatur, die kaum die beginnende Rotglut erreicht, die Schmelze. Nach 1—2 Stunden ist der Chromeisenstein vollständig in Chromat umgewandelt. *Wiegand.*

II. 15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

S. Tschierschky. Der Seidenbeschwerungskongreß in Turin vom 4.—6. Sept. 1905. (Z. f. Farb- u. Textilind. **4**, 455, 479—498. 1905.)

Zum ersten Verhandlungspunkte (vgl. diese Z. **18**, 1990 [1905]) verlas G. Gianoli ein Referat in welchem er die biologischen Verschiedenheiten der Kokonseide je nach Herkunft darlegte und darauf hinwies, daß die Verschiedenheiten beim Filieren der Seide infolge von Unterschieden der Temperatur und der Beschaffenheit des Wassers, sowie der Geschicklichkeit der Spinnerin, wesentliche Unterschiede bedinge. Redner besprach sodann die heutige Methode der Seidenkontrolle durch die Konditionieranstalten. Bezüglich des zweiten Punktes der Tagesordnung kam ein Referat der Association italienne des Fabriquants de Soieries de Come zur Verlesung. Nach einer kurzen Klassifikation der Seidengewebe je nach Art der Beschwerung wird darauf hingewiesen, daß außer der chemischen Analyse kein Mittel besteht, um die Beschwerung festzustellen, daß aber die Beschwerung weder dem Glanze, noch der Griffigkeit, noch den schwarzen oder bunten Farben schade, sondern im Gegenteile nur äußere Vorteile biete. Der heutige Massenkonsum verlange gebieterisch Erschwerungen in vernünftigen Grenzen. Nach Besprechung der vegetabilischen und der Metallbeschwerungen beschäftigt sich der Bericht mit der Erfindung von Gianoli zur Beseitigung der gefährlichen Eigenschaften der Erschwerung (vgl. diese Z. **18**, 1986). Ferner werden die physikalischen Eigenschaften der Seide betrachtet. Mode und Verwendungszweck verlangen große Unterschiede in bezug auf die Qualitäten des Glanzes, der Griffigkeit, des Rauschens und der Elastizität. In bezug auf die Haltbarkeit spielt die Zeit eine Rolle, welche seit der Fabrikation verflossen ist. Große Ansprüche werden an die Färbung gestellt. Die Lage ist für den Färber oft schwierig, da gerade die lebhaftesten Farben oft wenig lichtbeständig sind. Jedenfalls gestattet die heutige Mode nicht die Rückkehr zu den alten, weniger lebhaften und reinen Farben. Ein weiterer Teil des Berichtes betrifft die kommerzielle Seite der Beschwerungsfrage. — Der dritte in der ersten Sektion erstattete Bericht war derjenige von E. Giretti über die geeigneten kommerziellen Schutzmittel gegen die Gefahren der Seidenbeschwerung. Auf die bisherigen Versuche zur Bekämpfung der Gefahren der Beschwerung übergehend, stellt der Bericht fest, daß man bisher niemals zu einem internationalen Übereinkommen gelangt ist. Weiter wird der Vorschlag der Associazione serica hervorgehoben, durch die Konditionsanstalten einen Stempel zur Kennzeichnung un- oder geringbeschwerter Seiden anzubringen. Der Gegenvorschlag des Vereins der deutschen Textilveredlungsindustrie empfiehlt an Stelle des Stempels eine Kante. Nach der Abstattung der Berichte trat der Kongreß in die Generaldiskussion ein und gelangte zu der Resolution, daß es unmöglich sei, bei den heutigen Anforderungen des Handels und Konsums auf die Seidenbeschwerung zu verzichten. Die Konsumenten müßten jedoch in Stand gesetzt werden, zu beurteilen, ob die ihnen verkauften Stoffe Garantien für Haltbarkeit böten. Die Metallbeschwerung sei schädlich. Die Durchführbarkeit des eben geäußerten Grundsatzes wird einer internationalen Kommission zur gemeinsamen Beratung mit Handelskammern, Konditionsanstalten usw. übergeben. Vegetabilische Beschwerung sei für Seide nicht gefährlich. Vegetabilisch beschwerte Seide könne daher mit zu der Klasse der unbeschwerten Seide gerechnet werden. — Im zweiten Teile des Kongresses wurde die Kunstseidenfrage erörtert. Die gesamte Kunstseideerzeugung im Jahre 1904 wird auf 1 400 000 Kilo geschätzt. Für 1905 ist eine Produktion von 2—$2^1/_2$ Millionen Kilo anzusetzen. Die Kunstseide erscheine abgesehen von den bekannten Gebieten auch auf dem der Bürstenfabrikation als Ersatz für Tierhaare, ferner käme sie für Glühstrümpfe und Glühfäden des elektrischen Lichtes in Betracht. Der Bericht vertritt den Standpunkt, daß die Kunstseide dem Absatz der Naturseide zunächst keinen Abbruch tue, sondern eher noch denselben fördere. Trotzdem müsse die Position der realen Seide in loyalem Kampfe verteidigt werden. Die sich anschließende Diskussion führte bei der noch wenig bestimmbaren Entwicklung der Kunstseidefrage zu keinem greifbaren Ergebnis. *Massot.*

Zellulose Klebstoff. (Z. f. d. ges. Textilind. **8**, 691. 1905.)

Nach verschiedenen Richtungen hin hat man sich bemüht, die Ablaugen der Sulfitzellulose-Industrie nutzbar zu machen. Als Ergebnisse dieser Bestrebungen sind neuerdings einige technisch wichtige Klebstoffe, beziehungsweise Appreturmittel entstanden. Nach einem Verfahren von Mitscherlich gewinnt man den sogenannten Gerbleim durch Erhitzen von Keratinsubstanzen (Haaren, Hufen, Klauen usw.) mit Wasser unter Druck und Fällung der so erhaltenen Flüssigkeit mit Hilfe der

Digitized by Google

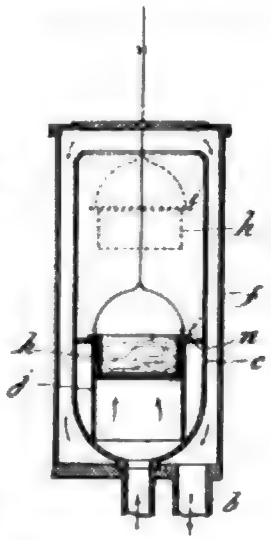
Zellulosebrühen als stark klebende geruchlose Masse, die sich leicht in fixen Alkalien löst und in Verbindung mit Tonerdesalzen zum Leimen von Schreibpapieren Verwendung gefunden hat. Ein Appreturmittel, Dextron genannt, erhält man durch Eindampfen der Laugen im Vakuum auf 34% Bé. und Fällen derselben mit Magnesiumsulfat. Der erhaltene Niederschlag ist weiß und wird getrocknet. Aus den Mutterlaugen gewannen Croß und Bevan durch Fällen mit animalischem Leim ein in Wasser unlösliches, in Alkalien lösliches Produkt, welches als Gelalignosin bezeichnet wurde und gleichfalls zum Leimen des Papieres empfohlen wird. *Massot.*

Erzeugung des krachenden Griffes auf mercerisierter Baumwolle mit Hilfe von Ameisensäure. (Lpz. Färberztg. **54**, 339. 1905. Nach d. Dyer.) Ameisensäure ist der Weinsteinsäure und Essigsäure für die bezeichneten Zwecke vorzuziehen. Der krachende Griff, welcher durch ihre Einwirkung erzeugt wurde, bleibt auch nach zweimaligem Waschen und nach schwachem Dämpfen und hält sich auch nach 6 wöchentlichem Liegen unverändert. Zum Gebrauch bei mercerisierter Baumwolle gibt man nach dem Färben ein Seifenbad, welchem man pro Liter 8 ccm Ameisensäure hinzusetzt. Kommt die Ware steif aus dem griffgebenden Bade, so setzt man demselben 2% seines Gewichtes Leim hinzu. *Massot.*

Edmund Knecht. Bemerkungen über die eigentümliche Einwirkung des menschlichen Speichels auf gebleichte Baumwolle. (Lpz. Färberztg. **54**, 375—376. 1905. Nach Journ. of the Soc. Dyersand Col.)
Wenn ein Stück gebleichter Baumwolle im Munde mehrere Minuten lang der Wirkung des Speichels ausgesetzt wird, dann gewaschen und in Gemeinschaft mit einem anderen, nicht mit Speichel getränkten Stück desselben Materiales mit einem direkten Baumwollfarbstoff gefärbt wird, so zeigtes sich, daß das mit Speichel in Berührung gewesene Stück beträchtlich größere Mengen von Farbstoff aufnimmt, als das andere. Die Wirkung des Speichels, die Farbstoffaufnahmefähigkeit für Baumwolle zu erhöhen, ist eine sehr rasche. Der Unterschied in der Färbung ist deutlich erkennbar, schon nach 5 Minuten. Nach 20 Minuten hat die Baumwolle beim Färben etwa 3 mal soviel Farbstoff aufgenommen als die unbehandelte Ware. Voraussichtlich ist die Erscheinung mit der Wirkung des Ptyalins im Speichel in Zusammenhang zu bringen. Eingehendere Untersuchungen stehen noch aus. *Massot.*

Verfahren und Vorrichtung zum Konditionieren von Seide und sonstigen Textilfasern. (Nr. 164 244. Kl. 29*b*. Vom 26./8. 1904 ab. Società Anonima Cooperativa a Capitale Illimitato per la Stagionatura e l'Assaggio delle Sete ed affini in Mailand.)
Patentansprüche: 1. Verfahren zum Konditionieren von Seide und anderen Textilfaserstoffen in Konditionierapparaten, in welchen sowohl die Trocknung als auch die darauf folgende Wägung vorgenommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die den Apparat durchströmende Luft genötigt wird, in ihrer Gesamtheit durch die Textilfasern zu fließen, ohne teilweise außerhalb des Faserbündels vorbeizuströmen.

2. Vorrichtung zur Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß der Konditionierapparat in zwei Kammern geteilt ist, die dazu bestimmt sind, abwechselnd einen mit Siebboden versehenen Korb aufzunehmen, in welchem sich Seide oder ein anderer Textilstoff befindet, und welcher mit einem Rande (i) versehen ist, der sich wähernd des Trockenvorgangs derartig auf den Rand (n) der unteren Kammer (j) auflegt, daß die den Apparat durchströmende Luft nur durch den Siebboden des Korbes treten kann und somit in ihrer Gesamtheit den in dem Korbe liegenden Textilstoff durchströmt.



Der Apparat hat nicht den Nachteil der älteren, bei denen ein großer Teil der Luft außerhalb der frei im Apparat hängenden Garndocken vorbeigeht. Man kann mit dem neuen Apparat Seide in etwa 10 Minuten konditionieren, was bei älteren Apparaten $1^1/_2$ Std. erfordert. Zur Wägung wird der Korb h in die punktierte Lage gebracht. Auch dies ist sicherer als das bisherige Verfahren, bei dem einzelne Fäden aus den freihändigen Docken an der Innenwandung anhaften und so das Gewicht beeinflussen konnten. *Karsten.*

Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Schilf, Binsen und anderen Halmfasern auf spinnbare Langfasern und für die Papierfabrikation sich eignende kurze Fasern. (Nr. 163 659. Kl. 29*b*. Vom 3./1. 1903 ab. L. v. Ordody in Budapest.)
Patentanspruch: Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Schilf, Binsen und anderen Halmfasern auf spinnbare Langfasern und für die Papierfabrikation sich eignende kurze Fasern, darin bestehend, daß das naturtrockene Schilf in Längsfasern zerlegt, hierauf bei höherer Temperatur wiederholt mit Wasser mazeriert, wenn nötig, noch getrocknet, und endlich mit Teerätzkalkverbindungen behandelt wird, die durch Versetzen von Teer mit Kalkmilch gewonnen werden, worauf die Faser von dem überschüssigen Teer oder den überschüssigen Teerätzkalkverbindungen durch Waschen mit Wasser, nötigenfalls mit geeigneten Lösungsmitteln befreit, dann mit Wasser, dem event. Glycerin oder andere die Faser erweichende Mittel zugesetzt sein können, gewaschen, schließlich die Langfaser getrocknet und der üblichen Bearbeitung, wie Mürbemachen, Hecheln usw. unterworfen wird, während die in den Waschflüssigkeiten verbleibende Kurzfaser zur Papierfabrikation Verwendung findet. —

Der Ätzkalk greift die Faser nicht in dem Maße an, wie die bisher zur Entfernung der inkrustierenden Substanzen verwendeten kaustischen Alkalien (Patent 136 100) und ist gegenüber dem Natriumphenolat (Patent 64 809) billiger. Die gebildeten

Digitized by Google

Kalksilikate werden durch den Teer mechanisch entfernt. *Karsten.*

Verfahren zur Zurichtung von Hede. (Nr. 163 660. Klb. 29. Vom 9./4. 1903 ab. B. C. Mudge in Snow's Falls [V. St. A.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Zurichtung von Hede durch Lösungsmittel für die Interzellularsubstanz der in der Hede enthaltenen Schäben, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufschließungsprozeß durch aufeinander folgende Behandlung des Rohmaterials mit Lösungen, insbesondere alkalischen Lösungen von abnehmender Konzentration, durchgeführt wird, zum Zweck, die Schäben zu zerteilen, ohne gleichzeitig die eigentliche Pflanzenfaser mürbe zu machen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, durch Behandlung der Hede mit einem Lösungsmittel für das Bindemittel der Schäbenfasern und darauf folgende Bleichung, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichprozeß als kombinierter Bleich- und Lösungsprozeß durch Mitverwendung von Alkali, insbesondere Alkalicarbonat, in demselben ausgebildet wird, zum Zweck, die Zerteilung der Fasern während des Bleichprozesses fortzusetzen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichprozeß stufenweise unter Verwendung von Lösungen von abnehmender Konzentration durchgeführt wird. —

Die Entfernung der Schäben (holz- oder strohartigen Bestandteile) macht das Produkt zum Verspinnen, zur Herstellung von Papier usw. in gleicher Weise wie die eigentliche Pflanzenfaser geeignet, ohne daß, wie bei der bisher üblichen Behandlung mit sehr konz. Ätzalkalien, die Pflanzenfaser selbst zerstört wird. Dem ersten stärkeren Alkalibade wird zweckmäßig Alkalicarbonat zugesetzt, um ein Einschrumpfen der Pflanzenfaser zu vermeiden. Vor der Behandlung wird zweckmäßig gedämpft und mit schwacher Seifenlösung gewaschen und dann gespült. Die Ätzalkali- und Bleichbehandlung wird mehrfach unter Benutzung fortlaufend schwächerer Lösungen wiederholt, schließlich mit reinem Wasser gewaschen, dann mit Säure und schließlich mit Sodalösung behandelt, wodurch als Endprodukt eine feine weiße Faser erhalten wird. Wegen der Einzelheiten ist auf die ausführlichen Angaben der Patentschrift hinzuweisen. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Goldproduktion der Welt im Jahre 1905. betrug 75,09 Mill. Doll., was gegenüber dem Vorjahre eine Steigerung von 5,64 Mill. Doll. oder 7,5% bedeutet. Von der Produktion entfallen 20,26 Mill. Doll. (15,68 Mill.) auf Transvaal, 17,27 Mill. Doll. (16,14 Mill.) auf die Vereinigten Staaten, 17,10 Mill. Doll. (17,42 Mill.) auf Australien, 4,80 Mill. Doll. (5,02 Mill.) auf Rußland, 2,88 Mill. Doll. (3,28 Mill.) auf Kanada, 2,70 Mill. Doll. (2,52 Mill.) auf Mexiko, 2,33 Mill. Doll. (2,32 Mill.) auf Indien, 1,49 Mill. Doll. (0,96 Mill.) auf Rhodesien, der Rest auf die übrigen Länder. Die Produktion ist die größte bisher erzielte und übersteigt diejenige vor 20 Jahren um das Vierfache.

Die Abänderung des amerikanischen Handelsmarkengesetzes. Obwohl das neue Handelsmarkengesetz der Vereinigten Staaten von Amerika erst seit dem 1. April des vergangenen Jahres in Kraft ist (vgl. diese Z. **18**, 818 [1905]), so haben sich doch bereits verschiedene erhebliche Mängel desselben herausgestellt, welche eine entsprechende Abänderung als wünschenswert erscheinen lassen. Diesen Zweck verfolgt ein Gesetzentwurf, welcher von dem Vorsitzenden des Committee on Patents des Repräsentantenhauses, Currier, bei dem Kongreß in Washington eingereicht worden ist, und der aller Wahrscheinlichkeit nach auch noch in der gegenwärtigen Session von demselben angenommen werden wird. Die Vorlage, welche in 5 Abschnitte zerfällt, hat nachstehenden Inhalt.

Durch Abschnitt I soll der Abschnitt I des gegenwärtigen Handelsmarkengesetzes in 2 Punkten aufgehoben werden. Die erste Abänderung ist für Ausländer von besonderer Wichtigkeit, insofern sie bezweckt, die Registrierung von Handelsmarken von Ausländern, welche innerhalb der Vereinigten Staaten selbständige Etablissements (abgesehen von dem investierten Kapital) unterhalten, auch in solchen Fällen zu gestatten, in welchen diese Marken nur in Verbindung mit diesen Etablissements benutzt werden und im Heimatlande der Besitzer selbst nicht registriert sind. Der betreffende Teil des gegenwärtigen Gesetzes soll nämlich in nachstehender Weise abgeändert werden:

„Der Eigentümer einer Handelsmarke, welche „in dem Handel mit fremden Nationen oder „zwischen den einzelnen Staaten (sc. der Union) „oder mit Indianerstämmen benutzt sind, kann „die Registrierung dieser Handelsmarke erreichen, „vorausgesetzt, daß er innerhalb des Territoriums „der Vereinigten Staaten domiziliert ist oder darin „ein industrielles oder kommerzielles Etablissement „besitzt oder in irgendeinem fremden Lande wohnt „oder ansässig ist, welches gemäß Vertrag, „Konvention oder Gesetz den Bürgern der Vereinigten Staaten gleichartige Privilegien ge„währt, durch Erfüllung nachstehender Bedin„gungen —."

Durch die andere Abänderung dieses Abschnittes soll dem Commissioner of Patents größere Freiheit gewährt werden in bezug auf die bei Einreichung des Registrierungsgesuches zu erledigenden Formalitäten. In Fällen, in welchen die betreffende Handelsmarke einer besonderen Beschreibung nicht bedarf, sondern sich selbst erklärt, wie z. B., wenn es sich um ein einzelnes Wort handelt oder um eine einfache Figur, etwa einen Stern, soll er ermächtigt sein, von dem Erfordernis einer Beschreibung der Handelsmarke abzusehen.

Durch Abschnitt II soll Abschnitt 28 des gegenwärtigen Gesetzes abgeändert werden. Dieser handelt von Schadenersatzansprüchen in Fällen von

Digitized by Google

unberechtigter Benutzung registrierter Handelsmarken, macht die Verfolgung derselben aber von der gehörigen Bekanntgebung der erfolgten Registrierung abhängig, indem er bestimmt, daß „bei irgendeiner Klage wegen Verletzung eine Partei, welche es unterläßt, die Registrierung in der vorgeschriebenen Weise bekannt zu geben, keinen Schadenersatz beanspruchen kann, außer, wenn nachgewiesen wird, daß die verklagte Partei in gehöriger Weise auf die Verletzung aufmerksam gemacht worden ist und sie auch späterhin fortgesetzt hat. Der Entwurf schlägt vor, hinter dem Wort „Schadenersatz" die Worte „außer für den wirklich erlittenen Schaden" einzufügen. Man ist hierbei von dem Gedanken ausgegangen, daß es im allgemeinen Interesse liege, die Registrierung von Handelsmarken zu befördern, daß es aber eine Härte gegen den Besitzer einer Handelsmarke bedeute, wenn dieser deshalb seinen Schadenersatzanspruch vollständig verlieren soll, weil er die Marke zwar registriert, es aber nicht für möglich oder wünschenswert gefunden hat, diese Tatsache in gehöriger Weise bekannt zu machen. Ein hinlänglicher Druck, die Bekanntmachung vorzunehmen, wird auf den Markenbesitzer ohnehin dadurch ausgeübt, daß, im Falle er es unterläßt, den diesbezüglichen gesetzlichen Vorschriften nachzukommen, er der in den Abschnitten 16 und 19 des Gesetzes vorgesehenen besonderen Schadensersatzansprüche verlustig geht.

Durch Abschnitt III sollen die in den Abschnitten 14 und 24 enthaltenen Bestimmungen betreffs solcher Registrierungsgesuche, welche vor dem Inkrafttreten des gegenwärtigen Gesetzes eingereicht worden waren, klarer gestellt, beziehungsweise verbessert werden. Dieselben besagen nämlich, daß Gesuche, welche vor dem 1. April 1905 gestellt worden sind und für welche die vorgeschriebene frühere Gebühr von 25 Doll. eingezahlt worden ist, für welche aber aus irgendeinem Grunde noch kein Registrierungszertifikat ausgestellt worden war, nach dem neuen Gesetze weiterverfolgt werden können, ohne daß es der Bezahlung der in dem letzteren vorgesehenen Gebühr von 10 Doll. bedarf. Dieser Bestimmung ist seitens des Commissioner of Patents in einer bereits vor mehreren Monaten ergangenen Entscheidung nun die Auslegung gegeben worden, daß sie sich nur auf solche Registrierungsgesuche beziehe, welche zur Zeit des Inkrafttretens des neuen Gesetzes noch unerledigt waren, nicht aber auf solche Handelsmarken, deren Registrierung zu diesem Zeitpunkte durch eine Entscheidung endgültig abgelehnt worden sei. Die Vorlage stellt sich auf den entgegengesetzten Standpunkt, indem sie die beiden erwähnten Abschnitte derartig abgeändert wissen will, daß die besprochene Vergünstigung, ausdrücklich auch auf bereits abgelehnte Registrierungsgesuche ausgedehnt wird. Es sollen hiernach also auch derartige Gesuche, entsprechend den Bestimmungen des neuen Gesetzes, abermals gestellt werden können, ohne, wie der Commissioner of Patents verlangt hatte, einer nochmaligen Gebühr von 10 Doll. unterworfen zu sein.

Abschnitt IV der Vorlage ist von sehr weittragender Bedeutung, sie bezweckt den Anschluß der Vereinigten Staaten an die Internationale Vereinigung für die Registrierung von Handelsmarken auf Grund der am 14. April 1891 zu Madrid getroffenen Vereinbarung. Ebenso wie Deutschland, ist die nordamerikanische Union zwar der Internationalen Vereinigung zum Schutze des gewerblichen Eigentums beigetreten (11. Juni 1887), der ersteren indessen bisher ferngeblieben. Es gehören dieser zurzeit die folgenden Länder an: Belgien, Brasilien, Kuba, Spanien, Frankreich, Italien, Holland, Portugal, die Schweiz und Tunis. Nach den Bestimmungen der Madrider Vereinbarung kann der Besitzer einer Handelsmarke, welcher in einem dieser Länder ansässig ist und die Marke in seinem Heimatslande registriert hat, sie auch in allen anderen 9 Ländern gegen Entrichtung einer Gebühr von 100 Francs an das Internationale Bureau, welches in Bern seinen Sitz hat, und einer geringen zusätzlichen Gebühr an die Heimatsregierung registriert erhalten. Gegenwärtig würden dem amerikanischen Besitzer einer Handelsmarke durch den Erwerb (einschließlich der an seine Vertreter im Auslande zu bezahlenden Gebühren) 300—500 Doll. Kosten erwachsen, abgesehen von der Länge der Zeit, welche es erfordern würde, um zum Ziele zu kommen. Das Madrider Übereinkommen ist seit dem Jahre 1893 in Kraft, und bis zum 30. September 1905 sind von dem Internationalen Bureau insgesamt 4801 Handelsmarken registriert worden, was für 1 Jahr einen Durchschnitt von ungefähr 400 Marken ausmacht.

Abschnitt V ist gleichfalls durch eine kürzlich ergangene Entscheidung des Commissioner of Patents veranlaßt worden, der zufolge es dem Eigentümer einer Handelsmarke nicht gestattet sein soll, in eine einzige Registrierung Waren einzuschließen, „welche nicht dieselben beschreibenden Eigenschaften besitzen" (which are not of the same descriptive properties). Will der Eigentümer also eine und dieselbe Handelsmarke für Öle, Farben, Chemikalien usw. verwenden, so ist er hiernach gezwungen, für jeden besonderen Artikel auch ein besonderes Registrierungsgesuch einzureichen und für jedes die Gebühr von 10 Doll. zu bezahlen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, bezweckt die Vorlage die Aufstellung von Warenklassen, wie solche ja bereits in den meisten anderen Ländern, welche Handelsmarken registrieren, existieren. Auch von dem Internationalen Büreau sind 80 solcher Klassen aufgestellt worden, die sich folgendermassen verteilen:

1. Rohstoffe, landwirtschaftliche Erzeugnisse: 7;
2. Teilweise verarbeitete Stoffe: 8;
3. Werkzeuge, Maschinen, Wagen: 13;
4. Bauartikel: 7;
5. Möbel und Haushaltungsgegenstände: 8;
6. Textilwaren, Teppiche, Vorhänge usw.: 12;
7. Modewaren: 5;
8. Nahrungsmittel: 11;
9. Unterricht, Wissenschaft, Kunst und Verschiedenes: 9.

Diese internationale Klassifizierung ist auch von Belgien und Portugal und mit einigen Abänderungen von Argentinien angenommen worden.

Abschnitt VI enthält allgemeine Bestimmungen.

Valparaiso. Ein staatliches Zwangskartell für die Salpeterindustrie in Chile. Die chilenische Salpeterindustrie befindet sich zurzeit in einer kritischen Lage, weil die zahl-

Digitized by Google

reichen Neugründungen eine große Überproduktion und damit vermutlich eine Sprengung des bisherigen Kartells zur Folge haben werden. Als letztes Mittel, die gegenwärtigen Preise des Salpeters unter Aufrechterhaltung des Kartells und Einschränkung der Produktion zu erhalten, will man in Chile die zwangsweise Kartellierung der Salpeterindustrie ins Auge fassen. Wie sich aus einem „La combinication salitrera forzosa" überschriebenen Artikel des Mercurio von Valparaiso vom 1./12. 1905 ergibt, liegt der Deputiertenkammer in Santiago zurzeit ein Gesetzentwurf vor, wonach die Combination salitrera vom Staat als obligatorisch erklärt werden soll. Zur Begründung dieses Vorhabens wird ausgeführt, daß die bisherigen Verhandlungen über die Erneuerung des im April 1906 ablaufenden Kartells auf unüberwindliche Schwierigkeiten gestoßen sind, namentlich seitens der leistungsfähigsten Salpeterwerke, welche die durch ein neues Kartell zu erwartende außerordentliche Verringerung ihrer Produktion nicht annehmen wollen. Der chilenische Staat aber habe das größte Interesse an der durch das Kartell gewährleisteten Hochhaltung der Salpeterpreise, nicht nur wegen der davon abhängigen allgemeinen Prosperität des Landes, sondern auch deshalb, weil der ganze chilenische Staatshaushalt auf den Salpeterexportzöllen aufgebaut ist.

Petersburg. Die russische Regierung hat nach Verhängung des Belagerungszustandes über die zehn dem Generalgouverneur in Warschau unterstellten russischen Weichselprovinzen, über die drei russischen baltischen Provinzen Kurland, Livland, Esthland und über die Stadt Kronstadt die Einfuhr jeder Art von Waffen, mit Ausnahme von Jagdwaffen, in den bezeichneten Gebieten verboten.

Ferner ist nach dem Großherzogtum Finnland die Einfuhr folgender Gegenstände verboten: Kanonen, Bomben, Granaten, und andere Geschosse Windbüchsen, Pulver, Nitroglycerin und andere explosive Stoffe, sowie Kriegsgewehre und Kartuschen. *Cl.*

Wien. Eine in Rom domizilierende italienische Gesellschaft, welche in Italien mehrere große Fabriken für die Erzeugung landwirtschaftlich-chemischer Artikel besitzt, wird in Fiume mit einem Kapital von $2^1/_2$ Mill. Kr. eine große Fabrik errichten, welche Schwefelsäure, Ammoniak, Cyankalium, Superphosphat u. dgl. erzeugen wird. Die Verhandlungen mit der ungarischen Regierung sind bereits abgeschlossen; im Frühling soll der Bau beginnen, so daß Ende 1906 die Fabrik ihre Tätigkeit bereits beginnen dürfte.

Im Abgeordnetenhause brachten die Abgeordneten Dr. Chiari und Genossen an den Leiter des Unterrichtsministeriums eine Interpellation ein, die sich mit dem Chemieunterricht an den technischen Hochschulen befaßt. In der Interpellation wird ausgeführt: Die Verhältnisse an den chemischen Laboratorien unserer Hochschulen sind in Fachkreisen schon wiederholt Gegenstand abfälliger Kritik gewesen. Weder die Räumlichkeiten, noch die Einrichtungen entsprechen den Anforderungen neuer Forschungsart. Die Dotierung der einzelnen Lehrkanzeln selbst ist aber eine so geringfügige, daß moderne Arbeitsweisen an diesen zur Pflege der Wissenschaft berufenen Stätten unmöglich sind. Folge der ungenügenden Ausrüstung und des Mangels an den wichtigsten Vorbedingungen ist, daß der Lehrplan und damit die Ausbildung der studierenden technischen Chemiker dem heutigen Stande und dem Fortschritte dieser Disziplin nicht mehr entspricht. Andere Staaten widmen im Interesse des Ausbaues ihrer Volkswirtschaft der Errichtung und Ausstattung wissenschaftlicher Hochschulen die weitestgehende Fürsorge. Die Rückständigkeit unserer chemischen Laboratorien macht sich daher in empfindlicher Weise geltend und wird insbesondere von der chemischen Industrie empfunden. Die Pflege andauernder Beziehungen zu den Ergebnissen der neuesten wissenschaftlichen Fortschritte ist geradezu von vitalster Bedeutung für die Entwicklung einer gesunden chemischen Industrie, und es ist bekannt, daß der ungeahnte Aufschwung und die großartigen Erfolge, welche die chemische Industrie in Deutschland errungen hat, in allererster Linie gerade den ständig erhaltenen, unmittelbaren Beziehungen zwischen Hochschule und Fabrik zu verdanken sind. Hierzu kommt noch der Umstand, daß in sachlich unberechtigter Nachahmung ausländischer Verhältnisse auch an unseren heimischen Hochschulen in den letzten Jahren dem Spezialstudium der Farbenchemie eine wohl zuweitgehende Bevorzugung zu teil geworden ist. Dies konnte nur auf Kosten der Bearbeitung anderer Disziplinen geschehen und hat bewirkt, daß die Ausbildung in den allgemeinen technischen Fächern und das intensivere Studium derjenigen Zweige der technischen Chemie, welche den Verhältnissen des Inlandes entsprechen, nicht diejenige Beachtung finden, welche ihnen an erster Stelle gebührt. Die Regierung hat am 6./10. 1905 dem Hause ein Programm vorgelegt, in welchem die Errichtung eines neuen chemischen Instituts für die Technische Hochschule in Wien vorgesehen erscheint. Von der tatsächlichen Durchführung dieses Teils des Programms ist aber bisher leider nichts zu erkennen, obwohl gerade dieser Neubau für die erste technische Hochschule der Monarchie zu den allerdringendsten Notwendigkeiten gehört. Es ist ferner eine bekannte Tatsache, daß auch die Besetzung der seit mehr als Jahresfrist offenen Lehrkanzel eines der wichtigsten Gebiete für chemische Industrie an der Frage des Platzmangels bisher gescheitert ist, und infolgedessen zu dem Aushilfsmittel der Supplierung gegriffen werden mußte. Auch aus Kreisen der Industriellen werden Rufe nach raschester Behebung der bestehenden mißlichen Zustände laut, und man erblickt in der Schaffung moderner chemischer Institute an den Hochschulen die erste Grundbedingung für die von allen Seiten verlangte Förderung einer heimischen chemischen Industrie. Deshalb wird angefragt, welche Schritte das Unterrichtsministerium einzuleiten gedenkt, die erwähnten Übelstände abzustellen.

Im Bezirk Kimpolung in der Bukowina wurde eine Lagerstätte hochwertiger Kupferkiese entdeckt. Der Lagergang ist bisher in einer Länge von $4^1/_2$ km erschlossen und hat an den angefahrenen Punkten eine Mächtigkeit von 1[illegible]0 und 160 cm, und allen Anzeichen nach

Digitized by Google

eine Tiefe von mehreren Hundert Metern. Das Scheideerz enthält im Durchschnitte 17,03% Kupfer nebst 0,7% Silber und eine Spur von Gold. Bemerkenswert ist, daß der Gang auch reichlich Bleiglanz führt.

In Vajda-Hunyad, Ungarn, wurden neue Eisenerzlager entdeckt, für deren Exploitierung die ungarischen Staatseisenwerke und eine Bergbaugesellschaft in Dobsina Rechte erworben haben.

In den letzten Jahren hat sich in Österreich-Ungarn der Verbrauch von chemischen Düngemitteln sehr stark gesteigert. Es zeigt sich hierin die vergrößerte Intensität des landwirtschaftlichen Betriebes, das Resultat der langjährigen Erziehungsarbeit der Fachkorporationen, der staatlichen Landeskulturinstitute und der landwirtschaftlichen Fachpresse. Es ist schwer, in verläßlichen statistischen Ziffern dem Düngemittelverbrauch nachzugehen, nur für die Einfuhr künstlicher Düngemittel liegen die Ziffern vor, und diese hat sich seit zwei Jahren um mehr als die Hälfte gehoben. Chilesalpeter wurde 1903 für 12,4, 1904 für 14 und 1905 für 17 Mill. Kronen eingeführt, Düngsalze für 2,1, 2,7, und 3,1 Mill Kr., Düngmittel und Fischguano für 10,6 Mill. Kr.

Vom 12./5. bis 15./7. 1906 wird in der Rotunde im K. K. Prater in Wien eine Allgemeine Hygienische Ausstellung stattfinden, deren Gruppe 5 umfassen wird: Alle Einrichtungen, Maschinen, Apparate, Utensilien und Instrumente für chemische Fabriken, Laboratorien, Apotheken, Droguerien und Parfümerienwarenfabriken, sowie alle chemischen Produkte, medizinischen, pharmazeutischen, diätetischen Präparate, natürliche und künstliche Mineralwässer und Quellenprodukte. Die Anmeldungen zur Ausstellung müssen spätestens bis 1./3. 1906 erfolgt sein.

Bern. Der Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen in der Schweiz ist durch ein Bundesgesetz vom 8./12. 1905 geregelt worden, welch letzteres u. a. folgende Bestimmungen enthält. Der Verkehr mit Lebensmitteln (Nahrungs- und Genußmitteln) und mit Gebrauchs- und Verbrauchsgegenständen, soweit diese das Leben und die Gesundheit gefährden können, unterliegt der staatlichen Beaufsichtigung, die im Innern der Kantone und an der Landesgrenze ausgeübt wird. Die Zollbeamten prüfen bei den Zollstellen und in den Niederlagshäusern die aus dem Auslande eingehenden Waren, welche den Bestimmungen des Gesetzes unterliegen, mit Ausnahme der transitierenden Sendungen. Sie sind verpflichtet, von denjenigen Waren, die auf eine Vorprüfung hin oder aus irgend einem anderen Grunde verdächtig erscheinen, oder deren Untersuchung von der eidgenössischen Gesundheitsbehörde verlangt wird, Proben zu entnehmen. Letztere sind von den Zollämtern sogleich der vom Kanton des Bestimmungsortes bezeichneten Untersuchungsanstalt unter Angabe der Adresse des Empfängers, der Art und Größe der Sendung und des Verdachtgrundes zu übermitteln. Die Untersuchungsanstalt nimmt unverzüglich die Untersuchung vor und teilt das Ergebnis unter Beifügung des von dem Zollamte erhaltenen Berichtes der kantonalen Aufsichtsbehörde mit. Letztere gibt ihrerseits dem Empfänger der Ware davon Kenntnis und trifft die erforderlichen Maßnahmen. Für eine durch Entnahme der Probe verursachte Beschädigung der Ware oder erhebliche Verzögerung ihrer Weitersendung ist durch den Bund Vergütung zu leisten. Fleisch und Fleischwaren, die vom Auslande in die Schweiz eingehen, werden bei den schweizerischen Zollstellen und Niederlagen durch die Grenztierärzte untersucht. — Der Bundesrat erläßt die nötigen Vorschriften zum Schutze der Gesundheit und zur Verhütung von Täuschung im Verkehr mit den Waren und Gegenständen, die den Bestimmungen dieses Gesetzes unterliegen. Er wird verordnen, daß die Lebensmittel sowohl im Groß- wie im Kleinverkehr so bezeichnet werden, daß eine Täuschung über ihre Natur und ihre Herkunft nicht möglich ist, und daß alle Zusätze als solche angegeben werden müssen mit Ausnahme derjenigen, die zu der notwendigen oder allgemein gebräuchlichen Behandlung gehören. Der Bundesrat wird auch bestimmen, daß die Herstellung von Lebensmittelersatzstoffen und deren gewerbsmäßige Mischung mit natürlichen Lebensmitteln der Beaufsichtigung unterworfen wird, und daß diese Ersatzmittel und ihre Mischungen beim Verkauf eine Bezeichnung tragen, die eine Verwechslung mit Naturerzeugnissen verhindert. Er kann auch die Herstellung und den Verkauf von Mischungen natürlicher Lebensmittel mit Ersatzstoffen, durch die eine Täuschung des Käufers stattfindet, untersagen, sofern letztere auf keine andere Weise zu verhüten ist.

Krefeld. In der jüngsten Vorstandssitzung des Vereins der deutschen Textilveredelungsindustrie berichtete der Vorsitzende über die Verhandlungen der vom ersten internationalen Kongreß zur Beseitigung der Mißstände aus der Seidenbeschwerung (vgl. S. 302) gewählten internationalen Kommission. Auf Grund der Ausführungen wurde der Standpunkt des Vereins in einem Beschlusse zum Ausdruck gebracht, in dem vor allem darauf hingewiesen wurde, daß der Verein das einseitige, ungünstige Urteil über die metallische Beschwerung nicht billigen könnte, daß vielmehr die Unterscheidung zwischen beschwerten und unbeschwerten Seiden, wie sie sowohl der internationale Kongreß als auch die internationale Kommission aufrechterhalten haben, fallen gelassen und hinfort nur noch in eine Erörterung über Mittel und Wege zur Bekämpfung von Auswüchsen der Beschwerung eingetreten werden sollte. Für die Herstellung ganzseidener Gewebe komme gänzlich unbeschwerte Seide nicht mehr in Frage. Die Beschwerung ist vielmehr eine ökonomische Notwendigkeit für die Fabrik, hervorgerufen durch die Ansprüche des Konsums. Außerdem überwiegen, dank der entwickelten Technik, heute die Vorteile der Seidenbeschwerung ihre Nachteile bei weitem, wie überhaupt die Beschwerung zur Blüte der Seidenindustrie hervorragend beigetragen hat. Das von der internationalen Kommission vorgeschlagene Ziel einer Aufklärung der Käufer über die Beschwerung wäre durchaus zu billigen.

Hamburg. Da der größte Teil von Farb- und Gerbhölzern sowie von anderen Natur-

Digitized by Google

produkten, die zum Färben und Gerben Verwendung finden, über Hamburg in Deutschland eingeführt werden, dürfte die folgende Zusammenstellung, die den Hamburger Import betrifft, ein gutes Bild über den deutschen Verbrauch in den genannten Produkten geben.

	1905 t	1902 t	1896 t
Laguna, Yuc., Camp, Hond. Blauholz	5 800	12 200	29 600
Domingo u. Jamaika-Blauholz	5 000	6 200	7 900
Gelbholz	2 000	2 150	3 600
Rotholz	750	585	2 950
Quebrachoholz	110 000	108 000	58 200
Quebracho-Extrakt, argentinischer	12 000	6 200	600
Algarobilla	1 700	480	345
Dividivi	9 300	7 300	6 300
Maletrinde	18 500	—	—
Mangroverinde	15 000	2 550	—
Mimosarinde, austral..	950	1 230	—
Mimosarinde Natal ..	8 100	6 300	—
Myrabolanen	15 000	14 600	7 800
Terra Catechu	300	300	1 100
Terra Japonica	1 350	2 220	6 200
Valonea	10 000	5 200	5 000
Cochenille...... Sack	410	300	1 200
Indigo .... Kisten	750	1 880	6 050
Seronen	500	405	670

Mangroverinde und Mimosarinde werden erst seit 1902 verzeichnet. Auffällt in der Tabelle der stete, enorme Rückgang in der Einfuhr natürlichen Indigos. Diese Abnahme geht Hand in Hand mit der gewaltigen Zunahme der Produktion von künstlichem Indigo, einem Artikel, mit dem die deutsche chemische Industrie nicht nur fast vollständig die Bedürfnisse des heimischen Marktes deckt, sondern den sie auch, wie die deutsche amtliche Statistik beweist, in ständig steigendem Maße zur Ausfuhr bringt. So stieg in den Monaten Januar bis November 1905 der deutsche Export in Indigo auf 95,149 dz von 80 643 dz im Januar bis November 1904 und von 66 010 dz im selben Zeitraum 1903.

Hamburgs Einfuhr in Düngemitteln im Laufe der letzten Jahre veranschaulicht nachstehende Tabelle:

	1902 t	1904 t	1905 t
Chili-Salpeter	467 409	474 040	527 171
Schwefels. Ammoniak.	15 379	11 590	10 693
Florida Phosphat	122 816	102 613	139 733
Ocean Island Phosphat	203	4 800	5 450
Christmas Phosphat .	2 500	5 950	2 693
Aruba Phosphat	1 123	3 150	1 227
Algier Phosphat	21 620	29 125	29 145
Gafsa Phosphat	19 310	8 900	13 215
Knochenasche	2 254	1 844	2 696
Fisch-Guano	7 164	5 277	6 644
Fleischmehl	3 164	2 082	3 518
Knochen	4 179	4 395	4 840
Knochenmehl u. Schrot	30 509	18 947	17 549
Knochenkohle	1 603	1 385	1 662
Hornabfall	57	123	370
Lederabfall	187	926	4 108
Superphosphat	355	35	400

Berlin. Auf dem Eisenmarkt hält in allen Branchen die Hochkonjunktur an. Der rheinisch-westfälische Markt steht unter dem Zeichen des Mangels an Erzen, Roheisen und Halbzeug, dazu kommt noch Kohle- und Koksmangel. 80%iges Ferromangan ist kaum mehr zu erblasen, da der russischen Wirren wegen die dazu nötigen Manganerze fehlen. — Die nordwestliche Gruppe des Vereins deutscher Eisen- und Stahlindustriellen ist im Auftrage der deutschen Ferromangan verbrauchenden Werke bei der russischen Regierung wegen der beschleunigten Wiederherstellung der Bahnen im Kaukasus vorstellig geworden. — Das Roheisensyndikat ist allerdings noch imstande, für den augenblicklichen Bedarf kleine Mengen von Ferromangan an seine Kundschaft abzugeben. Für das 2. Halbjahr 1906 hat es den Verkauf freigegeben. Die von manchen Seiten gehegte Befürchtung, daß infolge der hohen Preise von Ferromangan und Ferrosilicium englisches Roheisen nach Deutschland in großen Mengen geworfen werden würde, ist ohne Grund, da die Preise in England andauernd erheblich höher stehen und man dort selbst unter Knappheit des Rohmaterials so sehr leidet, daß, wie verlautet, ein englischer Großhändler mit Krupp in Verhandlungen steht, um aus Essen Ferromangan zu beziehen.

Die stark wachsenden deutschen Ausfuhrzahlen für Eisen und Stahl beweisen, daß der Weltmarkt andauernd eine große Aufnahmefähigkeit hat. In Nordamerika steigert sich der Konsum ganz enorm. Den Draht-, Röhren- und Blechfabrikanten, ist es ebenso wie der U. S. Steelkorporation unmöglich, wie sonst zum Frühjahr, Vorräte anzusammeln, obwohl die Produktion durch den milden Winter begünstigt wird. Man schätzt, daß allein in New-York zu Bauzwecken 200 000 t Stahl gebraucht werden. In den letzten Wochen sind die Preise für graues Schmiede- und südliches Gießereieisen etwas zurückgegangen. Die schottischen Stahlwerke haben ihre Preise wiederum für alle Sorten erhöht. In Deutschland sind die Abforderungen in Halbzeug so stark, daß die Werke nur mit Mühe nachkommen können. In Eisenbahnmaterial ist der Beschäftigungsgrad durchaus befriedigend. Für den Transport liegen umfangreiche Aufträge in Schienen und Schwellen vor. Auch nach Formeisen ist das Bedürfnis andauernd steigend.

Das preußische Handelsministerium beabsichtigt, polizeiliche Verordnungen in den verschiedenen Bundesstaaten anzuregen, nach denen der Verkauf der Essigessenz künftig nur in Flaschen von einem Liter, in Flaschen von geringerem Inhalt aber nur der einer Essigsäure von 15% gestattet würde. Demgegenüber hat der „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie" am 19./12. 1905 eine Eingabe gemacht, in welcher er auf die Schädigung der Essigsäureindustrie durch diese Maßregel aufmerksam macht, vor allem aber betont, daß der Verwechslung mit anderen, harmlose Getränke enthaltenden Flaschen, viel besser durch die bisher gebräuchlichen 250 ccm-Flaschen für Essigessenz vorgebeugt wird. Diese Flaschen würden am besten durch besondere Form und besondere Etikette als Flaschen mit gefähr-

Digitized by Google

lichem Inhalt bezeichnet werden. An eine 15%ige Essigsäure würde sich das Publikum ebensowenig gewöhnen können, als an 1 Literflaschen mit 80%iger Essenz. (Chem. Ind. **29**, 1 [1906].)

Gelegentlich der Jahreskonferenz der technischen Aufsichtsbeamten der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, hat die Firma I. D. Riedel, A.-G. Berlin, die Dr. Ganzsche Zündmasse für Streichhölzer von neuem vorgeführt; hierzu waren auch Vertreter des Reichsamts des Innern und des Reichsversicherungsamts erschienen. Die jetzt neuerdings noch verbesserten Zündhölzer, deren Zündmischung bekanntlich wesentlich Kaliumchlorat und polythionsaure Salze enthält, zeigen ein sehr ruhiges und nicht explosives Abbrennen und eine leichte Zündung. Durch bestimmte Beimengungen und Trocknen der frisch getunkten Hölzer in einem warmen Raum, ist es möglich geworden die Lackierung, welche Phosphor- und Chlorathölzer sonst bedürfen, überflüssig zu machen. Die Entzündlichkeit der verwendeten Hölzer läßt sich der Masse anpassen, ohne daß dadurch Herstellung und Handhabung der Zündhölzer gefährlicher würde. Der Preis soll kein höherer sein, als der der bisher gebräuchlichen Sicherheitszündmasse. (Chem. Ind. **29**, 29 [1906].)

Die diesjährigen Verhandlungen des Deutschen Landwirtschaftsrats beschäftigten sich auch mit der Kaliindustrie. Die Versammlung faßte den Beschluß, in erster Linie für eine Verstaatlichung des Kalibergbaus, in zweiter Linie für Ausdehnung des staatlichen Besitzes an Kaliwerken und Einführung eines Kaliausfuhrzolles einzutreten. Begründet wurde der Ausfuhrzoll damit, daß man bei der voraussichtlichen Auflösung des Kalisyndikats die Verschleuderung von Millionen deutschen Vermögens verhindern müsse. — Von allgemeinem Interesse war ferner der Vortrag, den Prof. von Behring-Marburg über die „Tuberkulosebekämpfung beim Rindvieh und hygienische Milcherzeugung" hielt. Der Redner betonte zunächst, daß sich die Tuberkulosebekämpfung beim Menschen nicht im Sinne der Bovovaccination, die bei Kälbern so erfolgreich sei, bewirken lasse, da niemand die Verantwortung dafür übernehmen wolle, einem Säugling lebende Tuberkelbazillen in die Blutbahn zu spritzen. Unbedenklich sei dagegen, die Kinderimpfung mit einem Impfstoff, der frei von vermehrungsfähigen Tuberkelbazillen ist. Einen solchen Impfstoff hat der Vortragende gefunden und ihm den Namen „Tuberkulase" gegeben. Schon zurzeit seines Pariser Vortrags hat Behring ein Mittel („C-T Präparat) in Händen gehabt, welches frei ist von lebendigem Virus und trotzdem immunisierende Wirkung für Rinder besitzt. Es war aber so umständlich und kostspielig, und dazu so wenig haltbar herzustellen, daß es sich nur schwer hätte in die Praxis einführen lassen. Mittlerweile ist es gelungen, eine neue Methode zu finden, das immunisierende Prinzip der Tuberkeln unter gleichzeitiger Aufhebung der Lebensfähigkeit zu konservieren. Die auf diesem Wege hergestellte „Tuberkulase" ist ein halbflüssiges Präparat von wachsähnlichem Aussehen. Mit der Tuberkulase sind nicht nur tuberkulosefreie Rinder behandelt worden, sondern auch Kühe, die klinisch gesund erschienen, aber trotzdem virulente Tuberkelbazillen in der Milch ausschieden. Bei diesen Kühen verschwanden die Tuberkelbazillen in der Milch nach mehrwöchentlicher Behandlung. Es liege jedoch keine begründete Annahme vor, daß die Tuberkulase ein geeignetes Mittel zur Bekämpfung der tuberkulösen Lungenschwindsucht des Menschen werde. Wohl aber könne es ein Mittel sein, das durch frühzeitige Verwendung bei jugendlichen Individuen die Schwindsucht verhüte und allenfalls auf die schon bestehenden Herde so einwirkt, daß ihre Selbstheilung mit Hilfe der natürlichen Kräfte des Organismus nicht durch erneute tuberkulöse Infektion gestört wird. Behring wird übrigens sein neues Tuberkulosemittel für Menschen nicht vor Herbst freigeben.

Weiter teilte Behring mit, daß er sich durchaus dem Ziele nähere, eine Milch von Kühen zu erzeugen, durch deren Immunität er auch den Säugling immunisieren könne. Dieses Ziel sei aber erst in Jahren zu erreichen, da bis zur Feststellung eines Ergebnisses an den Tieren vorläufig noch Jahre vergehen.

Der Handelsvertrag zwischen Deutschland und den Vereinigten Staaten von Amerika ist vorläufig nicht zustande gekommen; an seiner Stelle wird ein Provisorium auf ein Jahr eingerichtet werden, indem die amerikanische Regierung gewisse Verbesserungen in der Zollbehandlung zugesteht, während Deutschland den Minimaltarif gegen die bisherigen amerikanischen Zugeständnisse in Sektion 3 des Dingleytarifes gewährt.

Stuttgart. Der Landtag nahm ein neues Berggesetz an, nach dem das Schürfen auf Steinsalz im Königreich Württemberg alleiniges Recht der Regierung ist. In der Debatte wurde mehrfach auf die Verhältnisse in Hannover hingewiesen, und betont, daß das neue Gesetz die Handhabe bieten solle, das Eintreffen solcher Zustände zu verhindern.

Handelsnotizen.

Berlin. Acetylenentwicklungsapparate und Beleuchtungseinrichtungen finden in Dänemark trotz der hohen Eingangszölle, nach Mitteilung von amtlicher Seite, guten Absatz.

Am 10./2. fand die außerordentliche Gewerkenversammlung der Gewerkschaft Hercynia statt, behufs Beschlußfassung über das Angebot der preußischen Staatsregierung auf Erwerb der Hercynia. Der Vorsitzende, Kommerzienrat Louis Hagen gab zunächst einen Rückblick auf die Entwicklung des im Jahre 1886 gegründeten Unternehmens, das 1888 mit der Ausbeute (25 M) begann, und bis 31./12. 1905 insgesamt 22 845 000 M Ausbeute verteilt hat. Es sei dem Grubenvorstande nicht immer leicht geworden, sich den Syndikatsmaßnahmen anzupassen, trotzdem habe man das Seinige getan, das Zustandekommen des Syndikats zu fördern. Unbestritten sei, daß der Absatz von Hercynia unter dem neuen Vertrag stets zurückgegangen sei. Obwohl sich alle Beteiligten schwer von einem Unternehmen trennen, das für sie eine stete Quelle der Zufriedenheit war, sei der Vorstand

Digitized by Google

doch der Ansicht, daß der vom Fiskus gebotene Preis von 30 Mill. M alles umfasse, was die Gewerken in Zukunft noch von ihrem Besitze erwarten könnten, er empfehle die Annahme des Angebots um so mehr, als der Staat sämtliche Beamte zu übernehmen erklärt habe. Das Angebot des Fiskus wurde mit 901 Kuxen gegen einen angenommen. Auf jeden Kux dürften im Ganzen rund 30 500 M entfallen.

Düsseldorf. Wie verlautet, steht die Erneuerung des Vertrages des Roheisensyndikats mit dem Eisenwerk Kraft nichts mehr im Wege. In Syndikatskreisen ist man der Ansicht, daß die gegenwärtige Marktlage noch weiterhin bestehen, und wenigstens für das Jahr 1906 anhalten wird. Die Verhandlungen zur Erneuerung des Syndikats sind schon zum Teil vorbereitet worden.

Der Aufsichtsrat der Gerresheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye, hat beschlossen, der Generalversammlung vorzuschlagen, nach 405 181 M (i. V. 402 745 M) Abschreibungen eine Dividende von 10% ($7^1/_2$%) zu verteilen, und ferner das Grundkapital um 1 Mill. M zu erhöhen. Die neuen Aktien sollen den alten Aktionären im Verhältnis von 6 : 1 zum Kurse von 113% angeboten werden. Und zwar haben die Aktionäre 53% einzuzahlen, während die restlichen 60% durch die Auflösung des nach Beschluß der vorigen Generalversammlung geschaffenen Verfügungsfonds im Betrage von 600 000 M als eingezahlt gelten.

Essen. Von unterrichteter Seite wird mitgeteilt, daß die Gewerkschaft Alte Haase zu Sprockhövel ein Abkommen mit dem Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikat getroffen hat, wonach das Syndikat sich verpflichtet hat, seinen Abnehmern hinsichtlich des Kaufes und Weiterverkaufes der Produkte der Gewerkschaft Alte Haase keinerlei Beschränkungen aufzuerlegen.

Die Preise des Kohlensyndikats, die vom 1./4. 1906—31./3. 1907 Geltung haben, zeigen gegen die bisherigen Notierungen Erhöhungen um 0,25 M bis 1,50 M.

Frankfurt a. M. Der Abschluß der Vereinigten Kunstseidenfabriken A.-G. ergab für 1905 einen Warengewinn von 4 165 284 M, gegen 4 012 853 M i. V. Zu diesem Mehrgewinn von 152 400 M tritt die Barzahlung einer italienischen Gesellschaft mit 324 000 M. Mit dieser wurde ein Vertrag abgeschlossen, wonach die Kunstseidefabrik Frankfurt in Italien eine Fabrik einrichtet, deren Absatz auf den italienischen Markt beschränkt ist. Die Inbetriebsetzung dieser neuen Anlage kann im Frühjahr 1906 erfolgen. Der Aktienbesitz von 400 000 Lire, der der Gesellschaft gewährt wurde, steht mit einer Mark zu Buche. Unter den Ausgaben erfuhren vor allem die Gehälter und Löhne eine wesentliche Erhöhung; sie erforderten 1 089 647 Mark (i. V. 772 232 M), also 317 000 M mehr. Der Reingewinn stellt sich nach 178 498 M (187 635 M) Abschreibungen auf 2 403 069 M (2 377 911 M), und soll wie folgt verwandt werden: Außerordentliche Abschreibungen 800 000 M (500 000 M), Extrareserve 200 000 M (300 000 M), Delkrederekonto 50 000 M (25 000 M), Tantiemen und Gratifikationen 217 444 M (235 297 M), Wohlfahrtseinrichtungen 50 000 M (235 000 M), 35% (wie i. V.) Dividende 1 050 000 M. Die Geschäftslage wurde dadurch nachteilig beeinflußt, daß die Mode dem bisher noch größtem Absatzgebiete, der Besatzindustrie, vorübergehend ihre Gunst entzog. Durch die baldige Fertigstellung der Anlage zur Herstellung bisher bezogener Halberzeugnisse, verspricht sich die Verwaltung nicht allein wesentliche Vorteile, sondern auch eine bedeutende Verbesserung der Erzeugnisse. Die Vorarbeiten für Herstellung eines weiteren bedeutenden Artikels seien im Gange. Die Beschäftigung der Fabrik war normal. In dem Kelsterbacher Werk wurden Maschinen für volle Leistungsfähigkeit eingerichtet, mit ihrer gänzlichen Inbetriebsetzung jedoch vorerst noch gewartet. Die zu einer Interessengemeinschaft ausgestalteten Beziehungen zur Belgischen Kunstseidefabrik Tubize, habe die Erwartungen für beide Gesellschaften verwirklicht. Die geldliche Lage des Unternehmens ist weiter recht günstig. Für das neue Geschäftsjahr liegen wieder reichliche Aufträge vor, so daß die Verwaltung auf ein befriedigendes Ergebnis hofft. Auch im abgelaufenen Jahre habe die Gesellschaft von den vielen Neuerfindungen auf dem Gebiete Kunstseide, die der Welt meistens mit den unglaublichsten Versprechungen bekannt gegeben worden seien, und zur Gründung mancher unglücklichen Gesellschaft geführt haben, für sich nichts Nachteiliges bemerkt; vielmehr zeige sich immer mehr, daß die alten erprobten Verfahren allen anderen weitaus überlegen seien.

Die Verwaltung der Höchster Farbwerke teilen mit, daß eine ziffernmäßige Angabe der Dividende für 1905 noch nicht möglich sei, daß aber das Ergebnis nicht ungünstig sei. Im Jahre 1904 haben die Farbwerke 20% gegeben.

Halle. Der Mansfelder Kupferpreis wurde auf 173—176 M für 100 kg ab Hettstedt festgesetzt.

Hamburg. Das deutsche Hefesyndikat (vgl. diese Z. **19**, 263 [1906]) ist mit sofortiger Gültigkeit zunächst auf ein volles Jahr abgeschlossen worden; es gehören ihm fast sämtliche Hefefabriken des Deutschen Reiches an, so daß von der Gesamtproduktion reichlich 99% im Syndikat vereinigt sind.

Hannover. Die Generalversammlung des Nordwest-Mitteldeutschen Zementsyndikats beschloß einstimmig die Auflösung des Syndikats und genehmigte den Vertrag mit den Wicking-Portland-Zementwerken, wonach letztere an das Syndikat 275 000 M zahlen.

Die Gewerkenversammlung des Kaliwerks Krügershall ermächtigte den Vorstand, die Hälfte der Gerechtsame für 1 500 000 M an die neue Gewerkschaft Salzmünde zu verkaufen.

Köln. Zwischen dem Bleiweißsyndikat in Köln und den Farbengroßhändlern bestehen bezüglich der Verkaufsbedingungen schon seit langer Zeit Meinungsverschiedenheiten. Insonderheit bemängeln die Farbenhändler 1. den Verkauf der Syndikatsfabriken an Verbraucher zu willkürlichen Preisen, der den Zwischenhandel benachteiligt; 2. die Bindung der Rabattsätze an das Kalenderjahr, die die Abnehmer zwingt, bereits im ersten Halb-

Digitized by Google

jahr zu kaufen und 3. die Forderung der Anerkennung der Wettbewerbsklausel. Am meisten verstimmt die letztere Forderung die Farbengroßhändler. Die Gewährung des Rabatts ist von der Versicherung des Abnehmers abhängig, daß er im verflossenen Jahr von dem Syndikat nicht angehörenden Fabriken keine Ware bezogen hat. Die Handhabung der Wettbewerbsklausel wird von den Farbenhändlern als ein Eingriff in ihre Willensfreiheit und gegen die guten Sitten verstoßend angesehen, und darum von den in Betracht kommenden Verbänden — Westdeutscher Verband der Lack-, Farben- und Glasgroßhändler und Deutscher Schutzverein der Lack- und Farben-Industrie — ihre Aufhebung oder eine andere Form gewünscht. Ebenso haben die genannten Verbände die Neufestsetzung der Bleiweißpreise angeregt und zu diesem Zweck Fragebogen an ihre Mitglieder versandt. Das Syndikat hat diese Anregung der beiden Verbände grundsätzlich gebilligt und zur Erleichterung der Verteilung der Fragebogen die in Frage kommenden Großhändler namhaft gemacht. Damit ist der erste Schritt zu einer Verständigung zwischen Syndikat und Abnehmern getan.

Der Internationale Spiegelglas-Verband trug sich mit der Absicht einer durchgreifenden Organisationsänderung. Bei der Gründung vor $1^1/_2$ Jahren konnte eine Kontingentierung des Verbrauchs nicht stattfinden, da genaue Statistiken fehlten und mehrere Werke bei der Vergrößerung ihrer Anlagen waren. Der Verband hatte sich deshalb nur mit dem Verkauf der Produktion zu befassen, ohne Einfluß auf die Höhe derselben zu haben. Je nach der Marktlage wurden zeitliche Betriebseinschränkungen (z. B. 2 Tage pro Monat) für alle Werke gleichmäßig verhängt. Der Verband beabsichtigte, eine Beteiligungsziffer für jedes einzelne Mitglied festzusetzen, deren Einschränkung, volle Ausnutzung oder Überschreitung vom Vorstande zu beschließen wäre. In der entscheidenden Sitzung wurde jedoch beschlossen, an dem bisherigen System festzuhalten; die Mitglieder verpflichteten sich aber, Vergrößerungen u. dgl. nur mit Zustimmung des Syndikats auszuführen.

Staßfurt. Zwischen der Gewerkschaft Heldrungen und dem Kalisyndikat wurde ein provisorisches Abkommen getroffen. Auch sind die Aussichten auf eine Verständigung mit den dem Syndikat bis jetzt ferne gebliebenen Werken Sollstedt, Roßleben und Ronnenberg besser. Obschon das Syndikat die Antwort dieser Werke bis zum 10./2. verlangte, haben die Alkaliwerke Ronnenberg ihren Aufsichtsrat zur Beschlußfassung über die angebotene Beteiligungsziffer auf den 14./2. einberufen. Man gewinnt den Eindruck, als ob die neuen Werke durch dilatorische Behandlung möglichst viel zu erreichen suchten. Herr Schmittmann, der Besitzer von Sollstedt, stellt weniger die Beteiligungsquote in Vordergrund, als eine neue Grundlage für den Handel mit rohen Salzen. Er will an Stelle des bisher üblichen Minimalgehalts von 12,4% einen Mindestgehalt von 16% Reinkali setzen und begründet dies mit den reicheren Lagern, die in Hannover angefahren seien.

Die entscheidende Aufsichtsratssitzung des Kalisyndikats wird am 15./2. in Berlin oder in Magdeburg abgehalten werden.

Das Gewinnergebnis der Mecklenburgischen Kali-Salzwerke Jesenitz hat sich 1905 wesentlich besser gestaltet als im Vorjahr. Der Gelderlös bezifferte sich für Rohsalze auf 373 818 M (+34 320 M), Erzeugnisse auf 2 272 600 Mark (+967 026 M), zusammen auf 2 646 418 M (+1 001 346 M). Die Selbstkosten waren geringer. Nach 398 967 M (i. V. 281 442 M) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 623 469 M (414 573 M), wovon die Rücklage 30 579 M (214 356 M) erhält, 10% (4%) Dividende sowie 72 090 M (8342 M) Gewinnanteile verteilt und 20 798 M (11 873 M) vorgetragen wurden. Der Geschäftsbericht führt aus, daß die Beteiligung der Gesellschaft im Syndikat durch den Eintritt neuer Werke stets zurückgegangen sei, von ursprünglich 27,77 Tausendstel auf 25,73 Tausendstel. Für 1906 beträgt die Beteiligung von Jessenitz ohne Heldburg 26,04 Tausendstel, mit Heldburg 25,57 Tausendstel. Dieser Ermäßigung der Beteiligung stand jedoch eine Erhöhung des Gesamtabsatzes des Kalisyndikats gegen das Vorjahr um 598 000 dz Reinkali gegenüber. Der Absatz der Gesellschaft hat in Rohsalzen 30 917 dz K_2O und in Erzeugnissen 79 140 dz K_2O, zusammen 110 050 dz (+29 986 dz) K_2O und in Blockkieserit 13 411 dz (+2540 dz) betragen.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Essener Bergwerksverein „König Wilhelm“, Borbeck . . . Stammakt.	12	12
Vorzugsakt.	17	17
Braunschweigische Kohlenbergwerke Stammakt.	11	10
Vorzugsakt.	12	11
Alsensche Portlandzementfabrik . . .	12	6
Porzellanfabrik Limbach, A.-G. . . .	15	12
Meißner Ofen- und Porzellanfabrik vorm. C. Teichert	9	10
Deutsche Spiegelglas A.-G.	17	14
Wittener Glashütten A.-G.	10	7
Rheinische Spiegelglasfabrik Eckamp	10	8
Kostheimer Zellulose- und Papierfabrik	15	12
Papierfabrik Sebnitz, A.-G.	7	—
Varziner Papierfabrik	30	18
Bayerische Zelluloidwarenfabrik vorm. Wacker	12	10
Deutsche Linoleumwerke Hansa, Delmenhorst	16	12½
Delmenhorster Linoleumwerke, Marke Anker	20	15
Niederrheinische A.-G. für Lederfabrikation vorm. Z. Spier	10	10

Aus anderen Vereinen.

Im Englischen Hause zu Berlin tagt am 15./2. die Generalversammlung des **Vereins der Stärkeinteressenten**; die des **Verwertungsverbands deutscher Spiritusfabrikanten** und des **Vereins der Spiritusfabrikanten** in Deutschland finden am 16./2. ebenda statt.

Digitized by Google

Vom 12.—17./2. ist im **Institut für Gärungsgewerbe** eine Ausstellung der deutschen Kartoffel- und Gerstenkulturstation sowie von Utensilien und Apparaten der Spiritus-, Stärke-, Stärkezucker- und Dextrinfabrikation.

Der deutsche **Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie** tagt im Architektenhaus zu Berlin am 19., 20. und 21./2.

Personalnotizen.

Dr. med. Fritz Strassmann, a. o. Professor in der medizinischen Fakultät der Berliner Universität, Direktor der Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde und Gerichtsarzt für den Stadtbezirk Berlin, und Dr. med. Hans Thierfelder, Vorsteher der chemischen Abteilung am physiologischen Institut, ist der Charakter als Geheimer Medizinalrat verliehen worden.

Justizrat Dr. Wolf ist aus dem Vorstande der Mansfeldsche Kupferschieder bauende Gewerkschaft in Eisleben ausgeschieden und an seiner Stelle Geh. Kommerzienrat Heinrich Lehmann in Halle a. S. als Vorstandsmitglied gewählt.

Dr. W. J. Müller habilitierte sich für physikalische Chemie, und Dr. M. Großmann für Mathematik an der Universität Basel.

Geh. Kommerzienrat Dehne, der Begründer der Maschinenfabrik A. L. G. Dehne zu Halle a. S., ist gestorben.

Diplom-Ingenieur Walter Hermsdorf in Dresden ist gestorben.

Neue Bücher.

Adreßbuch der Cement-Fabriken Deutschlands nebst ihren Fabrikmarken. (166 S. m. Abbildgn.) gr. 8°. Berlin, Tonindustrie-Zeitg. 1905. Geb. in Leinw. M 3.—

Kaufmann, W. Über die Konstitution des Elektrons. (8 S.) Lex. 8°. Berlin, G. Reimer 1905. bar M —.50

Loeser, Dipl.-Ingen. Carl. Kritische Betrachtung einiger Untersuchungsmethoden der Kaoline u. Tone. (29 S.) 8° Halle, L. Nebert 1905. M 1.—

Müller, Emil. Die Portland-Zement-Fabrikation in den Vereinigten Staaten v. Amerika. (49 S. m. Abbildgn.) Lex. 8°. Berlin, Tonindustrie-Zeitg. 1905. Geb. in Leinw. M 5.—

Parry, Laurent. Die analytische Bestimmung von Zinn und Antimon. Autoris. Ausg. durch Ernst Victor. (78 S. m. Fig.) 8°. Leipzig, Veit & Co. 1906. M 2.—

Ramsay, Sir William. Moderne Chemie. II. Tl. Systematische Chemie. Deutsch v. Chem. Dr. Max Huth. (V u. S. 153—396.) 8°. Halle, W. Knapp 1906. M 3.—; geb. in Lnwd. 3.50

Reichenbach, Ingen. Fritz. Über Gasmaschinen. (13 S. m. 27 Fig.) 4°. Berlin, Boll & Pickardt 1905. bar M 1.50

Slaski, Ingen.-Chem. J., u. Fabrikdir. F. **Wasilkowski.** Tabellen f. Zucker-Chemiker, enth. Angaben üb. Zuckergehalt, Reinheitsquotiente u. techn. Wert der Rübensäfte u. Zuckerlösgn. von 8—30° Brix u. der in der Praxis vorkomm. Reinheitgraden. 3. erweit. u. rev. Aufl., hrsg. durch A. Bukowinski & J. Slaski, techn. Bureau. (375 S.) Lex. 8°. Kiew 1905. Prag, F. Rivnac. bar M 13.—

Veröffentlichungen der wirtschaftlichen Abteilung des Vereins „Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin". Hrsg. v. Prof. Dr. E. Struve. gr. 8°. Berlin, P. Parey.
1. Heft. Materialien zur Frage der Brausteuererhöhung im norddeutschen Brausteuergebiet. Hrsg. auf Veranlassg. des wirtschaftl. Ausschusses der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin. (VII, 70 S.) 1905. M 1.—

Weiler, Prof. W. Chemie fürs praktische Leben. Populäre Darstellg. u. Anleitg. zur Beobachtg. u. zum Verständnis der tägl. chem. Erscheingn. Zum Selbstunterricht u. Schulgebrauch an der Hand vieler einfacher Versuche. (XX, 494 S. m. 187 Abbildgn.) 8°. Ravensburg, O. Maier 1905. M 7.—; geb. 7.80; auch in 10 Lfgn. zu M —.70

Zerr, G., u. R. **Rübencamp.** Farbenfabrikation. 11.—21. Lfg. Dresden, Steinkopff & Spr. Je M 1.—

Bücherbesprechungen.

Physikalisches Praktikum. Von Georg W. Berndt, Dozent und Vorstand des Physik. Labor. am Friedrichs-Polytechnikum Cöthen und Privatdozent an der Universität Halle. Mit 74 in den Text gedruckten Figuren. 1. Teil. Verlag von Carl Marhold. Halle a. S. 1906.

Das vorliegende Buch ist als Leitfaden für das physikalische Praktikum am Cöthener Polytechnikum bestimmt und umfaßt das Gebiet der Mechanik, Akustik, Wärme und Optik. Der zweite Teil, welcher die magnetischen und elektrischen Messungen behandeln wird, soll im Frühjahr 1906 erscheinen.

Was der Verf. über Verwertung von Beobachtungen, sowie über die Behandlung der Wagen sagt, dürfte nicht ganz einwandsfrei sein. *O. H.*

Volksbücher der Naturkunde und Technik. Band 3 und 4. Einführung in die praktische Chemie. Bd. 3. Unorganischer Teil, Bd. 4 Organischer Teil. Von Dr. Felix B. Ahrens, a. o. Professor an der Universität Breslau. Verlag von Ernst Heinrich Moritz, Stuttgart. à M 1.—

Der Verf. hat hier wiederum gezeigt, daß er auf dem Gebiete der praktischen Chemie zu Hause ist. Ohne Anwendung allzugroßer theoretischer Betrachtungen führt er den Leser durch das Reich der Chemie, ihn auf all die Dinge aufmerksam machend, denen er im täglichen Leben begegnet.

Die beiden Bücher sind außerordentlich fesselnd geschrieben und selbst dem Chemiker, zum Studium in seinen Mußestunden, warm zu empfehlen.

Im anorganischen Teil finden sich leider einige Unachtsamkeiten, von denen hier nur berichtigt sei, daß 1000000 Ko Wasser einen Raum von 1000 cbm nicht von 1 cbm, einnehmen, wie es auf S. 45 und 46 fälschlich heißt. Auch die Zahlen für den Salzgehalt der verschiedenen Flußwässer (S. 45) beziehen sich offenbar nicht auf 1 cbm, sondern auf 1000 cbm. *H.*

Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche. Von J. Moeller. Zweite, gänzlich umgearbeitete und unter Mitwirkung A. L. Wintons vermehrte Auflage. Berlin, Verlag von J. Springer. M 18.—

In der Einleitung dieses hauptsächlich für die

Digitized by Google

Praxis des Nahrungsmittelchemikers geschriebenen Werkes werden Vorschriften für die Präparation von mikroskopischen Dünnschnitten gegeben und die hierzu notwendigen Reagenzien im einzelnen besprochen. Es folgen die mikroskopischen Untersuchungsmethoden der bekanntesten und einiger weniger bekannten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel. Die chemischen Methoden werden nur hin und wieder gestreift. Die Stoffeinteilung ist folgende: 1. Blätter und Kräuter, 2. Blüten, 3. Stärkesorten, 4. Mehl- und Mahlprodukte, 5. Früchte und Samen, 6. Hölzer, 7. Rinden, 8. unterirdische Pflanzenteile, 9. Pilze, 10. Algen und 11. Flechten. Den einzelnen Kapiteln werden allgemeine Angaben über den anatomischen Bau der entsprechenden Pflanzenteile vorausgeschickt und das Charakteristische durch instruktive Zeichnungen veranschaulicht.

Der Inhalt der einzelnen Kapitel ist in Kürze folgender.

1. In diesem Kapitel wird zuerst von allen Blättern und Kräutern der Tee besprochen, seine diagnostischen Merkmale und ferner die ungemein wichtigen Teefälschungen verschiedenster Art. Daran anschließend gibt Verf. den anatomischen Bau des Coca-, Lorbeer-, Tabakblattes und noch anderer wichtiger Blätter und Kräuter.

2. Bei der Mikroskopie von Blüten werden in eingehendster Weise der Safran, die Fälschungen und Ersatzstoffe desselben behandelt und darauf die Kapern und Gewürznelken.

3. Das Kapitel Stärke, deren Untersuchung und Erkennung so recht in das Bereich des Mikroskopikers gehört, ist dementsprechend auch ausführlich behandelt. Es gibt uns guten Aufschluß über die Erkennung der verschiedensten in Frage kommenden Stärkesorten.

4. Von den Mehlsorten und den Mahlprodukten berücksichtigt Verf. das Weizen-, Roggen-, Mais- und Buchweizenmehl, gibt zahlreiche Methoden an, um die Identität eines Mehles festzustellen und Mischungen verschiedener Mehlsorten nachzuweisen, alles in kritischer Beleuchtung.

5. Das Kapitel Früchte und Samen nimmt für die Besprechung einen Raum von über 300 Seiten ein. Alles für den Praktiker wissenswerte wird kurz und deutlich wiedergegeben und besprochen: die wichtigen Zerealien, ihre Verunreinigungen, die sog. Ausreuter wie Windenknöterich, Kornblume u. a. m. Es folgen die Hülsenfrüchte, die Ölsamen, Gewürze mit ihren Verunreinigungen, Umbelliferenfrüchte, koffeinhaltige Samen, Obstsorten, Kürbis-, Palmen-, Becherfrüchte. Jedes Thema, ist ganz nach seiner Bedeutung länger oder kürzer abgehandelt.

Im 6. und 7. Kapitel können wir uns über Struktur und Zellengebilde bei einigen Hölzern und Rinden, z. B. Zimt, orientieren, während das 8. Kapitel uns mit den mikroskopischen Merkmalen von Dünnschnitten unterirdischer Pflanzenteile wie Kalmus-, Ingwerwurzel, Kartoffel usw. bekannt macht. Die folgenden 3 Kapitel Pilze, Algen (nur Agar-Agar) und Flechten (nur isländisch Moos) enthalten oder richtiger können zum größten Teile nur allgemeinere Angaben enthalten, da die mikroskopische Untersuchung wenig sichere Anhaltspunkte liefert.

Dieser kurzen Inhaltsangabe ist noch zuzufügen, daß bei vielen Kapiteln wie bei den über Mehl- und Mahlprodukte, über Zerealien, über Ölsamen u. a. m. ein sog. analytischer Schlüssel beigegeben ist, bei welchem die allgemeinen und die unterscheidenden Merkmale tabellarisch zusammengestellt sind, was die Übersicht sehr fördert. Ein weiterer bemerkenswerter Vorzug dieses Werkes ist die reichhaltige Ausstattung des Textes mit charakteristischen Illustrationen. 600 Figuren befinden sich auf den 580 Seiten des Buches. Auch reichhaltige Literaturangaben sind vorhanden.

Die 1. Auflage dieses Werkes (1885 erschienen) hat wohl allenthalben in der Fachwissenschaft warme Anerkennung gefunden. Auch diese 2. Auflage, die den Fortschritten in der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel angepaßt ist, wird sich den Beifall der Fachgenossen erringen. Den Pharmazie Studierenden wird dieses Buch ebenfalls von vielem Nutzen bei ihrem Studium sein.

E. Deussen.

Bibliothek des Betriebsleiters. Herausgegeben von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Erster Band: **Die Betriebsmittel der chemischen Technik.** Von Dr. Gustav Rauter unter Mitwirkung von Maschineningenieur Hans Schwanecke. Mit 617 Abbildungen im Text und auf 14 Tafeln. Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung, Hannover 1905. M 13.—.

Mit dem vorliegenden Buch, das den ersten Band einer „Bibliothek des Betriebsleiters" bildet, soll zum ersten Male der Versuch gemacht werden — so sagt Verf. in seinem Vorworte —, die Betriebsmittel der chemischen Technik im Zusammenhange zu behandeln. Unter letztere begreift er alles, „was in chemischen Fabriken an Apparaten und anderen Hilfsmitteln gebraucht wird", und er bespricht dementsprechend in den verschiedenen Abschnitten Bauwesen, Feuerungsanlagen, Kraftmaschinen, Arbeitsmaschinen, Ausrüstungsgegenstände verschiedener Art, und endlich chemische Apparate im engeren Sinne. Was Verf. unter dem Begriffe „Bibliothek des Betriebsleiters" versteht, sagt er nicht; wenn er aber — wie ich — die Gesamtheit von Büchern versteht, die der Betriebsleiter gelegentlich zum Nachschlagen oder zur Belehrung zur Hand nimmt, so glaube ich, daß Verf. seinen Zwecken besser gedient hätte, wenn er vieles, recht vieles ganz fortgelassen, bezw. manche Abschnitte wesentlich gekürzt hätte. Es ist zu vieles in diesem Buche, das für einen Betriebsleiter geradezu als überflüssig bezeichnet werden muß, insofern ein Betriebsleiter doch wohl nicht nur über chemisch-wissenschaftliche, sondern vornehmlich auch über technische Kenntnisse (aus Erfahrung) verfügen dürfte. Und doch ist das Buch eine überaus fleißige und gute Arbeit, die unbedingt Anerkennung verdient. Verf. ist beinahe zu peinlich darin gewesen, zusammenzutragen, was irgendwie von Nutzen sein könnte für denjenigen, der sich über die oben genannten Gegenstände ab ovo unterrichten will. Dazu sind außerordentlich zahlreiche Abbildungen dem Texte zur Erläuterung beigegeben: 617 Abbildungen gegenüber 537 Textseiten! Ich meine, auch hierbei hätte Verf. sich etwas mehr Be-

Digitized by Google

schränkung auferlegen sollen, er hätte vielleicht die Verbreitung des Buches dadurch mehr gefördert. Der Stil ist meist fließend, ungezwungen, dann und wann streift er etwas an das Pedantische (z. B. S. 77,4. Absatz). Recht angenehm berührt hat mich beim Lesen dieses Buches das Fehlen der gewöhnlich in technischen Lehr- und Handbüchern so massenhaft sich herumtreibenden Fremdwörter; doch hatte ich dies schon erwartet, ist doch Rauters Name den Lesern der Zeitschrift des Allgemeinen Deutschen Sprachvereins nicht unbekannt. Wenn er „Grundsatz des Gegenstromes" sagt für „Gegenstromprinzip", so hat er meinen vollen Beifall; bis zum Chlorkalzium vermag ich ihm aber nicht zu folgen. — Auf eine kleine Unterlassungssünde möchte ich den Verf. noch aufmerksam machen: Er spricht in seinem Vorwort von anderen, früheren Werken, die sich über Teile des von ihm behandelten Gebietes verbreitet hätten, und nennt als solche die (im gleichen Verlage erschienenen) Bücher von Joh. Walter, H. Ost und E. Schmatolla. Gebietet es da nicht das Gerechtigkeitsgefühl, daß man auch das (im Verlage von M. Heinsius Nachfolger in Leipzig unlängst in dritter, vermehrter und verbesserter Auflage erschienene) Buch von Parnicke: „Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik", erwähnt? Dieses Buch hat mir, wie auch sicher vielen anderen Fachgenossen bei ihrem Eintritt in die Betriebspraxis sehr gute Dienste geleistet. — Alles in allem ist das vorliegende Buch ein gutes Nachschlagebuch für denjenigen, der, noch ohne eigene praktische Erfahrungen, sich mit dem vertraut machen will, was er an Apparaten und sonstigen Betriebsmitteln in der Praxis antrifft. *Wohlgemuth.*

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie von Dr. F. P. Treadwell. 1. Band. Qualitative Analyse. Leipzig und Wien 1906, Franz Deuticke. M 8.—

Vor reichlich 6 Jahren erschien dieses schnell beliebt gewordene Lehrbuch der analytischen Chemie zum ersten Male und jetzt liegt schon die vierte Auflage vor uns. Anordnung und Umfang des Lehrstoffes sind ziemlich unverändert geblieben, doch zeigt sich entsprechend den Fortschritten der Forschung das Bestreben, die Gesetze der Massenwirkung und der Dissoziation in immer weiterem Umfange an einer größeren Anzahl von Beispielen zur erfolgreichen Erklärung der analytischen Reaktionen heranzuziehen. Der Verf. hat allerdings darauf verzichtet, reine Ionengleichungen aufzustellen, dafür geben die, wenn notwendig, mit übersichtlichen Strukturformeln geschriebenen Umsetzungsgleichungen für den Lernenden ein um so anschaulicheres Bild. Als besonderer Vorzug des Buches ist der häufige Hinweis auf die Empfindlichkeitsgrenzen der Reaktionen hervorzuheben und die Beigabe zahlreicher Tabellen, die das analytische Verhalten der Stoffe klar und übersichtlich zum Ausdruck bringen. *Paul F. Schmidt.*

Der Chilesalpeter. Von Dr. A. Plagemann. Verlag: „Der Saaten-, Dünger- und Futtermarkt", Berlin 1905. 80 Seiten Folio.

Von Dr. Theodor Waage wird im Verlage des „Saaten-, Dünger- und Futtermarktes" (Berlin SW. 29) in sehr vornehmer Ausstattung eine ganze Serie von Monographien herausgegeben unter dem Gesamttitel: „Die Düngstoffindustrien der Welt". Einen besonders würdigen Platz nimmt in dieser Sammlung: „Der Chilesalpeter" ein, welcher von dem bekannten und durch seinen langjährigen Aufenthalt in den Salpeterdistrikten Chiles zu einer derartigen Arbeit ganz besonders prädestinierten Geologen Dr. A. Plagemann abgehandelt wird. Plagemann hat schon vor nahezu 10 Jahren (Besthorn, Hamburg 1896) ein Schriftchen erscheinen lassen, welches unter dem Titel: „Geologisches über Salpeterbildung vom Standpunkte der Gärungschemie", das Problem der chilenischen Nitrate auf 58 Oktavseiten behandelte. In der nun vorliegenden neuen Monographie geht der Verf. weit tiefer und gründlicher in die Materie ein und erläutert sie durch eine große Zahl sehr schöner Illustrationen, welche zum Teil nach den selbst an Ort und Stelle aufgenommenen Photographien angefertigt sind. Der erste Teil behandelt die Lage, Geschichte und Entstehung der chilenischen Salpeterfelder, der zweite das Schürfen auf Natronsalpeter, das Laugeverfahren, die Gewinnung der Nebenprodukte sowie Lokalstatistisches über Produktion, Kraftanlagen, Arbeiterverhältnisse, Verkehrswesen. Der dritte Teil betrifft den Weltkonsum und wird unter anderem durch eine statistische Karte über den Salpeterkonsum Europas illustriert. Im vierten Teile wird auf die Geschichte der Düngung überhaupt und speziell der Nitratdüngung zurückgegriffen und die künstliche Salpetererzeugung in „Plantagen" sowie namentlich die bakteriologische Seite der Nitrifikation beleuchtet. Der fünfte und letzte Teil endlich behandelt die Zukunft des Chilesalpeters, die vermutliche Lebensdauer der dortigen Industrie, den kalifornischen und afrikanischen Natronsalpeter, sowie die jetzt im Vordergrunde des Interesses stehenden Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffs.

Auf das überall von großen und umfassenden Gesichtspunkten geleitete durchaus aktuelle und ungemein fesselnd geschriebene Werk, welches auch mit zwei großen Tafeln (Graphische Darstellung der Preisbewegung des Salpeters; Panorama des Hafens von Iquique) ausgestattet ist, muß mit allem Nachdruck hingewiesen werden. Seine Lektüre kann jedem Chemiker und Landwirt auf das wärmste empfohlen werden. *H. Erdmann.*

Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper. Von J. Formánek. 2. Aufl. Seiten XII und 334. Mückenberger, Berlin 1905. M 11.00

Herr J. Formánek, Dozent an der Böhmischen Technischen Hochschule zu Prag, hat im Jahre 1900 ein spektralanalytisches Werkchen herausgegeben, welches nunmehr in zweiter, stark vermehrter Auflage vorliegt. Es zerfällt in drei, dem Umfange nach fast genau gleich große Teile, von denen der erste die allgemeinen Grundlagen und die Technik der Spektralanalyse behandelt, der zweite die spektroskopische Erkennung der anorganischen und der dritte diejenigen der organischen Stoffe.

Die Einleitung gibt eine sehr hübsche historische Übersicht über die Entwicklung der Spektralanalyse, mit zahlreichen Literaturnachweisen.

Digitized by Google

Die theoretischen Grundlagen sind klar und einfach dargestellt; in den Figuren, die die Verhältnisse der mathematischen Optik behandeln, wird dabei auch gelegentlich zur Verdeutlichung von farbigen Linien Gebrauch gemacht, während das Buch im übrigen des Farbenschmuckes leider entbehrt. Über die neuesten Apparate und Hilfsmittel der Spektralanalyse erhält der Leser ebenfalls ausreichende Belehrung. Ohne die sinnreichen Verstäuber von Lockyer, Gouy, Beckmann und den Apparat von Eder und Valenta zu übergehen, gibt der Verf. doch für analytische Zwecke dem altbewährten Platindraht zur Erzeugung der farbigen Flammen im Bunsenbrenner den Vorzug. Was die elektrische Erzeugung der Spektren in Fulguratoren anbetrifft, so kann nicht bezweifelt werden, daß der Verf. auf diesem Gebiete gut zuhause ist, da er sich darin selbst konstruktiv betätigt hat. Auch die photographische Aufnahme der Spektren sowie die sehr wichtigen Veränderungen, welche die Spektren unter verschiedenen äußeren Verhältnissen erleiden, werden in besonderen Kapiteln behandelt.

Die anorganische Spektralchemie ist recht vollständig dargestellt; nur ist die Anordnung der Grundstoffe gar zu regellos. Beim Cer befindet sich die Bemerkung, daß die Lösungen seiner Salze kein Absorptionsspektrum liefern. Dies gilt nur von den Salzen des dreiwertigen Cers; Cerisalze sind intensiv gefärbt und liefern dementsprechend ein Absorptionsspektrum. Ein Mangel ist, daß bei den Absorptionsspektren Konzentration und Schichtdicke der Lösungen nicht angegeben sind. Beim Erbium z. B. wäre dies besonders notwendig, um ein klares Bild von den tatsächlichen Verhältnissen zu gewinnen. Im übrigen ist anzuerkennen, daß Formanek den Absorptionsspektren, namentlich auch den unter Zusatz von Alkannatinktur erhaltenen, schon in der anorganischen Spektrochemie den gebührenden Platz neben den Emissionsspektren einräumt. An die Behandlung je einer Gruppe von Grundstoffen schließt sich der spektroskopische Nachweis dieser Stoffe in Gemischen, so daß folgerichtig der ganze Abschnitt mit dem Beispiel einer vollständigen spektroskopisch-chemischen Untersuchung (S. 193—205) abschließt. Im organischen Teil tritt naturgemäß das Absorptionsspektrum erst in seine vollen Rechte. Nicht nur künstliche und natürliche Farbstoffe einschließlich der sonst nicht ganz leicht zu fassenden der zum Genusse dienenden Beeren, der grünen Pflanzenteile, des Blutes lassen sich dadurch erkennen, sondern auch viele Alkaloide und Glykoside.

Den Schluß bilden Tabellen und Tafeln der Flammenspektren, Funkenspektren und Absorptionsspektren sowie ein Register. Namentlich die nach abnehmenden Wellenlängen geordnete Tabelle auf S. 309—318 dürfte sich als sehr praktisch erweisen. Die gewählte Einheit (Millimikra) ist zweckmäßig, nur sollte man den Ausdruck $\mu\mu$ dafür vermeiden, den man leider noch häufig sieht, und den auch Formanek gelegentlich (Seite IV) einmal gebraucht. Ein Tausendstel μ muß nach Analogie von mg und mm naturgemäß $m\mu$ heißen, und die Bezeichnung $\mu\mu$ ist für ein Millionstel Mikron zu reservieren. (Vgl. Erdmann und Köthner, Naturkonstanten, Kapitel Einheiten, S. 23.)

Das Buch von Formanek ist sehr empfehlenswert und darf wohl als das beste in seiner Art bezeichnet werden. *H. Erdmann.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 5./2. 1906.

8a. R. 19 601. Vorricht. z. Färb., Bleichen, Waschen o. dgl. von **Garn** in Kötzerform. R. Rawson u. E. Lodge, Huddersfield, Engl. 26./4. 1904.

8a. R. 20 203. Haspel für Maschinen zum Färben, Bleichen und dgl. von **Gespinsten** in Form von Strähnen. Zus. z. Anm. R. 19 073. W. Reid, Wellroyd, Engl. 28./12. 1903.

10c. E. 9299. Verfahren zur Behandlung von nassem **Torf** und anderem feuchten Verkohlungsgut. Zus. z. Anm. E. 8910. Dr. M. Ekenberg, Stockholm. 25./6. 1903.

12i. B. 39 635. Verfahren zur Darstellung haltbarer, wasserfreier **Hydrosulfite.** (B.) 1./4. 1905.

12o. C. 13 146. Verfahren zur Darstellung von **p-Nitroso-p-acetylaminodiphenylamin** und dessen o-Sulfosäure. (C.) 14./11. 1904.

21b. F. 18 735. Verfahren zur Verringerung des inneren Widerstandes der positiven Polelektrode **elektrischer Sammler,** die aus in eine nicht leitende Hülle lose eingefüllten Massekörnern gebildet wird. Fabre und Schmidt, Paris. 7./4. 1904.

21f. F. 20 153. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische **Glühlampen.** Ernest L. Frenot, Paris. 4./5. 1905. Priorität vom 7./5. 1904. Belgien.

21h. B. 37 437. Verfahren zum Betrieb elektrischer Heizvorrichtungen mit kleinstückiger, kohlehaltiger **Widerstandsmasse.** J. I. Bronn, Wilmersdorf. 16./6. 1904.

22g. G. 20 859. Verfahren zur Herstellung von **Farbfolien.** Genthiner Cartonpapierfabrik, G. m. b. H., Berlin. 25./1. 1905.

23b. H. 30 634. Verfahren zur kontinuierlichen, fraktionierten Destillation von **Mineralölen,** Teerölen, Fetten, Ölen und dgl. Fa. H. Hirzel, Leipzig-Plagwitz. 26./5. 1903.

26d. K. 29 533. **Gasreiniger** zur Abscheidung von staubförmigen, festen oder flüssigen Verunreinigungen aus Gasen mittels in den Behälter senkrecht zur Zugrichtung des Gases in feiner Verteilung eingespritzten Wassers. Gebr. Körting, A.-G., Linden bei Hannover. 8./5. 1905.

40a. Z. 4634. Verfahren zur Fällung von magnesiumsulfathaltigen **Zinksulfatlösungen** mittels Ätzkalk. Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 2./9. 1905.

78b. R. 19 089. Verfahren zum Imprägnieren von **Laub** und **Nadelhölzern** mit Paraffin, Wachs und dgl., um sie für die Fabrikation von Sicherheitszündhölzern geeignet zu machen. Holzwarenfabrik Rexroth-Lynen, Michelstadt, Hessen. 5./1. 1904.

78d. P. 16 299. Verfahren zur Herstellung von Blitz- und **Zeitlichtpulvermischungen.** Gekawerke, A.-G., Hanau, und Dr. G. Krebs, Offenbach a. M. 25./7. 1904.

Reichsanzeiger vom 8./2. 1906.

8a. K. 28 571. Verfahren zur Erzielung von **melangeartigen Farbenwirkungen** auf Geweben durch Aufbringen von Farben oder Beizen auf die Oberfläche. Carl Kübler, Düsseldorf. 19./12. 1904.

8c. B. 38 346. Verfahren zum **Ätzen** von gefärbten **Textilfasern.** Zus. z. Anm. B. 37 493. (B.) 24./10. 1904.

Digitized by Google

Klasse:

12*d*. R. 19 781. Vorrichtung zum **Entwässern** feuchter Stoffe mittels Siebwalzen. Herm. Riensch, Raguhn i. Anh. 9./6. 1904.

12*e*. Sch. 22 825. Füllung für **Wärmeaustauschapparate**, Reaktionstürme und dgl. Dr. G. Lüttgen, Berlin-Halensee. 1./11. 1904.

12*o*. F. 20 093. Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen **Zinkformaldehydsulfoxylats**. (M). 19./4. 1905.

22*d*. O. 4945. Verfahren zur Herstellung von blauen **Schwefelfarbstoffen**. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 23./8. 1905.

22*e*. F. 20 448. Verfahren zur Darstellung von blauen **Farbstoffen** der **Chinolingruppe**. (M.) 28./7. 1905.

23*c*. O. 4713. Verfahren zur Herstellung eines mit Mineralölen mischbaren Produktes aus **Rizinusöl**. Ölwerke Stern-Sonneborn, A.-G., Hamburg. 9./12. 1904.

26*a*. J. 8575. **Schamottretorte**, namentlich für Gasretortenöfen. Th. Jerratsch, Schwerin. 20./7. 1905.

38*h*. H. 34 211. Verfahren zur Konservierung von **Grubenhölzern** mittels längeren Kochens in einer aus Salzen der Erd- und Schwermetalle bestehenden Lösung. E. Herre, Berlin, Lutherstraße 5. 24./11. 1904.

39*b*. P. 15 625. Verfahren zur Herstellung von künstlichem **Leder**. F. Richter, Charlottenburg, Bleibtreustr. 10/11. 2./1. 1904.

80*b*. L. 19 906. Verfahren zur Herstellung von **marmorartig** glänzenden **Gegenständen**. G. Leusch, Bornhöved. 3./8. 1904.

89*d*. R. 19 030. Verfahren der Gewinnung von **Kornzucker** aus Ablaufsirupen. W. Raabe, Broistedt bei Braunschweig. 16.12. 1903.

Eingetragene Wortzeichen.

Acetosol für chemische und technische Präparate, Präparate für die Photographie usw. Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke, Sydowsaue bei Stettin.

Ätna für Asphalt usw. The United Limmer and Vorwohle Rock Asphalte Company, Linden vor Hannover.

Alma für Glühstrümpfe. Richard Feuer & Co., A.-G., für Gasglühlichtindustrie Schöneberg-Berlin.

Austria für Farbstifte usw. J. J. Rehbach, Regensburg.

Bremer-Bank-Tinte für Tinten. Paul Müller, Stettin-Grabow.

Bormenol für pharmazeutische Präparate. Dr. Detmar Wasserzug, Frankfurt a. M.

Draco für Schmirgelfabrikate. Peter Laux, Haan, Rheinland.

Elster für diverse chemische Präparate usw, Fabrik chemischer Präparate A.-G., Hüningen (Elsaß).

Hypagin für pharmazeutische Präparate. Dr. Theodor König, München.

Irex für Wärmeschutz-Rostschutzmittel, Seifen usw. Karl August Lingner, Dresden.

Kurokl für pharmazeutische, kosmetische Präparate, photographische Chemikalien usw. (A).

Ledrax für Lederkonservierungsmittel usw. Hugo Leussen, Zeitz.

Listral für Arzneimittel. Carl Kraft, Elberfeld.

Lution, Dericinol für pharmazeutische, chemisch-technische Präparate usw. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M.

Minerva für chemisch-technische Produkte. Oscar Seiler, Wittenberg a. E.

Nauseol für pharmazeutisches Präparat. Gebr. Barasch, Breslau.

Papoid für Vaseline, Heilmittel, diätetische Präparate usw. Dr. Finkler & Co., Papain, Godramstein (Pfalz).

Pneumonal für Arzneimittel und pharmazeutische Präparate. (Heyden).

Santalyl, Tannyl für chemische und pharmazeutische Präparate und Arzneimittel,. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.

Selectol für technische Öle und Fette. Fa. J. L. Baradé, Türkheim i. Els.

Supertar für diverse chemische Produkte usw. Kirchhoff & Neirath, Berlin.

Ulcosan für pharmazeutische Präparate usw. Dr. Richard Mauch, Göppingen.

Patentliste des Auslandes.

Herstellung von **Abziehbildern** für keramische Zwecke. M. Magdeburg, Zehlendorf. Ung. M. 2372. (Einspr. 6./3.)

Ätzverfahren auf farbigem Grunde. (B). Frankr. Zus. 5363/355 117. (Ert. 11.—17./1.)

Aldehydderivate und Anwendung derselben zum Ätzen. (B). Frankr. Zus. 5378/350 867. (Ert. 11.—17./1.)

Verfahren und Apparat zur Gewinnung von **Alkohol** aus stärkehaltigen Materialien. G. Jacquemin. Frankr. 359 236. (Ert. 11.—17./1.)

Vorrichtung zur Herstellung von gewerblichem und raffiniertem **Alkohol** aus Weintrebern oder vergorenen Produkten. Società Italiana Vinalcre, Florenz. Ung. V. 573. (Einspr. 13./3.)

Herstellung von unlöslichem **Aluminiumacetat**. Reiss. Engl. 8445/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Abscheidung des **Ammoniaks** aus den Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf und dgl. Franz Brunck, Dortmund. Ung. B. 3230. (Einspr. 13./3.)

Anthracenverbindung. O. Bally und H. Isler. Amer. 809 893, 809 894. Übertr. (B). (Veröffentl. 9./1.)

Verfahren zur Herstellung fester **antiseptischer** Verbindungen. David Genese, Baltimore, Md. Amer. 809 795. Übertr. Genese Cereal Manufacturing Co. of West Virginia. (Veröffentl. 9./1.)

Orthooxy**azofarbstoffe.** Fabrik chem. Produkte vorm. Sandoz. Frankr. 359 222. (Ert. 11.—17./1.)

Leicht in Wasser löslicher Orthooxy**azofarbstoff** der Naphtalinreihe. (Geigy). Frankr. 359 310. (Ert. 11.—17./1.)

Herstellung nichtentzündlicher Produkte aus **Benzin.** Barboni. Engl. 1202/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Herstellung von **Borsäure** und dgl. H. Blumenberg jun. Amer. 809 550. Übertr. American Borax Co., Pittsburg, Pa. (Veröffentl. 9./1.)

Künstliches **Brennmaterial.** August Stillesen, Neu-York. Amer. 809 998. (Veröffentl. 16./1.)

Apparat zur Herstellung von **Calciumcarbid.** E. F. Price, G. E. Cox und J. G. Marshall. Amer. 809 842. Übertr. Union Carbide Co. (Veröffentl. 9./1.)

Erhöhung der chemischen Wirksamkeit des **Chlors.** B. Margulies & Co., Wien. Ung. M. 2483. (Einspr. 13./3.)

Herstellung von **Dialkylbarbitursäure.** Max Engelmann. Amer. 809 362. Übertr. (By). (Veröffentl. 9./1.)

Digitized by Google

. Herstellung der Disulfosäuren des **Dianisidins** und **Diphenetidins.** (A). Frankr. 359 214. (Ert. 11.—17./1.)

Herstellung eines **elastischen** Stoffes. L. C. G. Lesage. Frankr. 359 183. (Ert. 11. bis 17./1.)

Elektrische Öfen. Girod. Engl. 13 690 1905, 23 402/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Elektrodenmaterial für gaselektrische Apparate. Bastian & Calvert. Engl. 2004a/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Elektrolytische Messer. B. Meter Co. Ltd., Salisbury & Calvert. Engl. 3706/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Elektroplattierapparat. A. W. L'Hommedieu, Ill. Amer. 809 309. Übertr. Charles F. L'Hommedieu, Chicago. (Veröffentl. 9./1.)

Apparat zum **Entfetten** von Stoffen. H. Roeske. Amer. 810 223. Übertr. Emanuel Printz. (Veröffentl. 16./1.)

Ermüdungsantitoxin. W. Weichardt, Berlin. Amer. 909 347. (Veröffentl. 9./1.)

Verfahren zum Zusammenballen pulveriger oder staubiger **Erze.** Goldschmid. Engl. 26 170 1905. (Veröffentl. 8./2.)

Erzkonzentration. Sulman, Picard & Ballot. Engl. 7803/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Violetter **Farbstoff.** O. Bally und H. Isler. Amer. 809 892. Übertr. (B). (Veröffentl. 9./1.)

Bleichen von **Fasern.** J. Wakefield, Cockermouth, England. Amer. 809 869. (Veröffentl. 9./1.)

Herstellung von **Feueranzündern.** Carl Heintz. Engl. 12 365/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Filter. G. Bournonnais. Frankr. 359 323. (Ert. 11.—17./1.)

Herstellung konzentrierter **Fruchtsäfte** oder Fruchtextrakte. Volz. Engl. 612/1906. (Veröffentl. 8./2.)

Verfahren zum Reinigen von **Füllmasse** oder Sirup. Johann Lux, Wien. Ung. L. 1741. (Einspr. 13./3.)

Trennen technischer **Gasmischungen.** Capron. Engl. 805/1906. (Veröffentl. 8./2.)

Gasreinigungsapparat. Drees. Engl. 1288 1905. (Veröffentl. 8./2.)

Behandeln gefärbter **Gewebe.** P. F. Vogel. Amer. 810 312. Übertr. Walter W. Calmore, Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 16./1.)

Verfahren zur Pulverisierung von **Glimmer.** F. R. Tiller. Frankr. 359 312. (Ert. 11.—17./1.)

Goldabscheider. E. S. Sterling, Brooklyn, N. Y. Amer. 809 586. (Veröffentl. 9./1.)

Herstellung von decarburiertem **Gußeisen.** Société Electro-Metallurgique Française. Froges. Ung. E. 1005. (Einspr. 13./3.)

Behandeln von **Holz** zum Härten und Undurchlässigmachen. Couderc. Engl. 6362/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung **homogener Produkte** aus Flüssigkeiten oder verflüssigten Stoffen. Deutsche Homogenisier-Maschinen-Gesellschaft m. b. H. Lübeck. Ung. H. 2499. Zus. z. Pat. 34 435. (Einspr. 13./3.)

Verfahren zum Löslichmachen **humoser Stoffe.** H. S. Gerdes jr., Bremen. Ung. G. 1906. (Einspr. 13./3.)

Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der **hydroschwefligen** Säure mit Aldehyden. (M). Ung. F. 1566. (Einspr. 6./3.)

Herstellung eines Mittels zur Ausrottung von schädlichen **Insekten** (Traubenmotten, Rebläusen, Raupen, Pflanzenläusen und dgl.). Karl Bosch, Stuttgart. Ung. B. 3240. (Einspr. 13./3.)

Gewinnung von reinem rohen **Kautschuk** aus Kautschukpflanzen. Von Stechow. Engl. 12 859/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Herstellung von **Ketonen.** H. Blackmore, Mount Vernon, N. Y. Amer. 809 900. (Veröffentl. 9./1.)

Klebmittel. F. H. Patch, Richmond, Pa. Amer. 809 739. (Veröffentl. 9./1.)

Gerben von **Leder** und Häuten. Baron und Aubert. Engl. 17 151/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Lötflußmittel. O. J. Lanigan, Chicago, Ill. Amer. 809 381. (Veröffentl. 9./1.)

Verfahren zum Verdichten und Entfernen von **Luft** und Gas aus Massen von pulverförmigen Metallsalzen und Oxyden. E. O. Bartlett und W. F. Gordon, Joplin, Mo. Amer. 809 354. (Veröffentl. 9./1.)

Apparat zum Gewinnen edler **Metalle.** E. J. Garvin, Portland, Oreg. Amer. 809 939. Übertr. Garvin Cyanide Extraction Co. (Veröffentl. 16./1.)

Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung glänzender **metallischer** Überzüge auf Metallen. A. Classen, Aachen. Amer. 809 492. (Veröffentl. 9./1.)

Alkalibutyrometrisches Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes von **Milch.** Sichler. Engl. 715/1906. (Veröffentl. 8./2.)

Herstellung von **Milchprodukten** und Gewinnung von Milchflüssigkeiten. Ch. M. Taylor jun., Philadelphia, Pa. Amer. 809 860. (Veröffentl. 9./1.)

Trennen von **Mineralien.** E. B. Kirby, Roßland, Kanada. Amer. 809 959. (Veröffentl. 16./1.)

Verbesserung an **Nernstlampen.** Alfred Wolf, Berlin. Ung. W. 1817. (Einspr. 6./3.)

Verhindern der Bildung von Ansätzen in **Öfen.** Tom C. King. Amer. 810 059. Übertr. National Metallurgic Co., Jersey City, N. Y. (Veröffentl. 16./1.)

Herstellung von **Papier.** Morris. Engl. 8325/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Herstellung von Salzsäure enthaltenden **Pepsinpräparaten.** (A). Engl. 12 526/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Herstellung neuer Aminohydroxyderivate des **Phenylnaphtimidazols.** (A). Engl. 11 757/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Photographische Trockenplatten, Films oder dgl. W. F. Cl. Kelly und J. A. Betham, London. Ung. K. 2638. (Einspr. 6./3.)

Entwickeln und Behandeln **photographischer** Platten ohne Dunkelkammer. Rawlings. Engl. 7319/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger **photographischer** Abzüge. Solon Vathis, Paris. Amer. 809 651. (Veröffentl. 9./1.)

Brennen von **Pyriten** explosiblen Charakters und Apparat hierzu. Best, Hollingsworth and United Alkali Co. Ltd. Engl. 7915 1905. (Veröffentl. 8./2.)

Reinigungsmasse. John Callahan, Seattle, Wash. Amer. 810 105. (Veröffentl. 16./1.)

Reinigungsmittel und Verfahren zur Herstellung desselben. Heys. Engl. 17 777/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Sammlerbatterieplatte. D. E. Perry, Chicago, Ill. Amer. 809 742. (Veröffentl. 9./1.)

Erzielung besonderer Effekte auf bedruckten und gauffrierten **Samten.** F. Boyer. Frankr. 359 164. (Ert. 11.—17./1.)

Digitized by Google

Abschöpfen der **Schlacke** von geschmolzenen Metallen. M. M. Suppes, Elyria, Ohio. Amer. 809 415. (Veröffentl. 9./1.)

Künstlicher **Schmirgel.** A. Gaçon. Frankr. Zus. 5382/332 770. (Ert. 11.—17./1.)

Schwarze **Schwefelfarbstoffe.** Junius & Vidal. Engl. 644/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Herstellung von **Seife.** O. Radivo, Torda, K. Mészaros und R. Baron, Budapest. Ung. R. 1618. (Einspr. 13./3.)

Herstellung von Lösungen reinen **Silbersalzes.** W. Bölsterly, Winterthur. Amer. 809 278. (Veröffentl. 9./1.)

Behandeln von **Siloxicon.** Seaboldt. Engl. 17 890/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Verfahren zum schnellen Dämpfen von Körnerfrüchten, wie Getreidekörner, Mais und dgl. für Zwecke der **Spiritus-** und **Preßhefefabrikation.** H. A. Hübner, Klinzy. Ung. H. 2491. (Einspr. 6./3.)

Vorrichtung zur Herstellung eines fuselfreien **Sprits.** N. R. Beer, Wien. Ung. B. 3100. (Einspruch 13./3.)

Masse zur Verbesserung von minderwertigem **Stahl.** G. Hoffmann, Schöneberg. Ung. H. 2438. (Einspr. 13./3.)

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen **Trockendestillation** organischer Stoffe. Th. M. Ungern von Post. Stockholm. Ung. P. 1827. (Einspr. 13./3.)

Reinigung von **Wasser** und anderen Flüssigkeiten. E. Gobbi. Frankr. 359 128. (Ert. 11.—17./1.)

Wismutdisalicylat. B. R. Seiffert. Amer. 809 583. Übertr. (Heyden). (Veröffentl. 9./1.)

Herstellung von Ersatzmitteln für **Zelluloid,** Horn, Ebonit oder ähnlichen Stoffen. Story. Engl. 8875/1905. (Veröffentl. 8./2.)

Zelluloseacetat. A. Eichengrün und Th. Becker. Amer. 809 935. Übertr. (By), Neu-York. (Veröffentl. 16./1.)

Herstellung von **Zellulosederivaten.** G. W. Milles, Belmont. Ung. M. 2424. (Einspr. 6./3.)

Raffinieren von **Zink** und anderen Metallen durch Destillieren in ununterbrochenem Betriebe. J. Collmann und R. Bormann, Berlin. Ung. C. 1281. (Einspr. 13./3.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Hannover.

Die von den Bezirksvereinen Sachsen-Anhalt und Hannover für die „Kaliversammlungen" gewählten Kommissionen setzen sich wie folgt zusammen:

Für den Bezirksverein Sachsen-Anhalt: Herr Geh. Bergrat Schreiber, Herr Generaldirektor Grässner, Herr Dr. Löwe, Herr Dr. Kubierschky und Herr Dr. Rinck; ferner als Stellvertreter für Herrn Schreiber Herr Bergwerksdirektor Ziervogel und als Stellvertreter für Herrn Grässner ein anderer Vertreter des Kalisyndikats.

Für den Bezirksverein Hannover: Herr Zivilingenieur Andre, Herr Bergrat Groebler, Herr Direktor Moll, Herr Dr. Weisskopf, Herr Direktor Wittgen und als Stellvertreter Herr Rechtsanwalt Lüder, Herr Direktor Stenzel und Herr Direktor Stommel.

In der nächsten ordentlichen Sitzung steht zur Beratung die nachstehend mitgeteilte, von den genannten Kommissionen in gemeinsamer Sitzung mit den Vorständen der beiden Bezirksvereine am 7./1. 1906 in Braunschweig aufgestellte

„Geschäftsordnung"

für die gemeinschaftlichen Versammlungen der Bezirksvereine Sachsen-Anhalt und Hannover des Vereins deutscher Chemiker mit Teilnehmern aus der Kaliindustrie.

Um für sämtliche in der Kaliindustrie wissenschaftlich oder praktisch tätigen Herren gemeinsame Versammlungen zur Pflege der Wissenschaft und des persönlichen Verkehrs zu veranstalten, wird zwischen dem Bezirksverein Hannover und dem Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker folgende Geschäftsordnung festgestellt:

1. In jedem Jahre soll in der Regel eine Versammlung in einem der genannten Bezirksvereine stattfinden, zu der die Mitglieder der beiden Bezirksvereine Einladungen erhalten.
2. Jedem Bezirksvereinsvorstande steht für die Vorbereitungen zu den Versammlungen ein Beirat von fünf von ihm zu wählenden Herren zur Seite, die nicht Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker zu sein brauchen.
3. Zu den Versammlungen werden Vertreter der Aufsichtsbehörden, Professoren der Universitäten und technischen Hochschulen, Ingenieure, Kaufleute usw., die nicht zu den Mitgliedern der beiden genannten Bezirksvereine gehören und an der Kaliindustrie Interesse nehmen, auf Vorschlag des Beirats durch den Vorstand eingeladen.
4. Die Versammlungen finden teils in den größeren Städten Hannover, Magdeburg und Halle und teils in den dazwischen liegenden Städten Braunschweig, Goslar, Harzburg, Hildesheim, Staßfurt usw. statt. Über Zeit und Ort verständigen sich die Vorstände beider Bezirksvereine. Die Vorbereitungen übernimmt abwechselnd der Bezirksverein Hannover und der Bezirksverein Sachsen-Anhalt. Der Vorsitzende des Vereins, der die Vorbereitungen auszuführen hat, leitet die Versammlung.
5. Über die Versammlungen werden Berichte im Formate der Zeitschrift für angewandte Chemie gedruckt, die die Mitglieder der genannten Bezirksvereine und die Gäste erhalten.
6. Diese Geschäftsordnung unterliegt der Genehmigung der Versammlung beider Bezirksvereine und kann jederzeit auf Antrag eines Bezirksvereins aufgehoben werden.

Mittelfränkischer Bezirksverein.

Die 1. Versammlung in diesem Jahre hat am 26./1. in Erlangen stattgefunden. In dem wissenschaftlichen Teil derselben brachte zunächst Privatdozent Dr. A. Gutbier-Erlangen eine kurze Mitteilung: „Über das Atomgewicht des Palladiums", dessen Bestimmung er in Ge-

Digitized by Google

meinschaft mit Herrn Krell auszuführen begonnen hat. Aus der ersten Versuchsreihe, bei welcher das Palladiumchlorid in besonders geeigneten Apparaten reduziert wird, ergab sich der Wert 106,72. Die Versuche werden fortgesetzt.

Sodann berichtete Prof. Dr. M. Busch-Erlangen im Anschluß an frühere Untersuchungen (Berl. Berichte **38**, 1761 [1905]) über die

„Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Benzylidenbasen der aliphatischen Amine".

Hier vollzieht sich der Prozeß

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot Alph. + Mg\,R\,Hal. = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot Alph. \\ \quad\;\; R \qquad Mg\,Hal. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \quad N \cdot Alph. \\ \qquad\;\; R \qquad Mg\,Hal. \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH\,Alph \\ \qquad\;\; R \end{array} + Mg \left\langle \begin{array}{l} Hal. \\ OH \end{array} \right.$$

so glatt, daß die neuen sekundären Basen in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Der Vortragende hat sodann in Gemeinschaft mit L. Leefhelm das Verhalten der Hydramide gegen Magnesiumhalogenalkyl studiert. Nach den eben erwähnten Untersuchungen ließ sich erwarten, daß eine oder beide Kohlenstoffstickstoffdoppelbindungen der Hydramide Magnesiumhalogenalkyl addieren würden, so daß mono-, bzw. dialkylierte Hydramide oder eventuell in sekundärer Reaktion durch hydrolytische Spaltung primäres Amin neben Aldehyd sich ergeben konnten. Als Reaktionsprodukte bekam man basische Öle, die sich jedoch zumeist als Gemenge von primärer und sekundärer Base erwiesen; so lieferte Hydrobenzamid z. B. mit Magnesiumjodmethyl ein stark basisches Öl, das ohne besondere Schwierigkeit in die beiden Bestandteile *a*-Phenyläthylamin

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Di-*a*-phenyläthylamin

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot \\ \qquad\quad CH_3 \end{array} \right)_2 NH$$

zerlegt werden konnte. Die Bildung dieser Basen läßt sich folgendermaßen erklären:

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH : N \\ C_6H_5 \cdot CH : N \end{array} \rangle CH \cdot C_6H_5 + 3\,Mg\,CH_3\,J$$

$$= \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3\;Mg\,J \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot N \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot N - Mg\,J \\ \qquad\quad CH_3\;Mg\,J \end{array} + 3\,H_2O$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH \quad NH \quad CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \\ \qquad\quad CH_3 \end{array} + 3\,Mg \cdot OH\,J.$$

Es ist sehr bemerkenswert, daß — die Richtigkeit der bisher angenommenen Hydramidformel vorausgesetzt — Magnesiumhalogenalkyl sich also nicht nur an die Gruppe C=N addieren, sondern unter Umständen auch die einfache Bindung zwischen C und N zu lösen vermag, eine bisher neue Erscheinung bei den so eingehend erforschten Grignardschen Verbindungen.

Die quantitative Verfolgung des Prozesses lehrt nun weiterhin, daß neben vorstehendem auch noch der folgende Verlauf statthaben kann:

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH : N \\ C_6H_5 \cdot CH : N \end{array} \rangle CH \cdot C_6H_5 + 2\,Mg\,CH_3\,J$$

$$= \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \quad Mg\,J \\ C_6H_5 \cdot CH - N \\ C_6H_5 \cdot CH - N \\ \qquad\quad CH_3 \quad Mg\,J \end{array} \rangle CH \cdot C_6H_5 + 3\,H_2O$$

$$= \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2 \\ \qquad\quad CH_3 \end{array} + C_6H_5 \cdot CHO + 2\,Mg\,OH\,J,$$

und zwar ergab sich die interessante Tatsache, daß mit zunehmender Größe des Alkyls der angewandten Magnesiumverbindung die Reaktion sich mehr und mehr nach Gleichung II vollzieht und schließlich bei Magnesiumhalogenaryl nicht die Spur sekundärer Base mehr entsteht, d. h. die Magnesiumverbindung ausschließlich im Sinne der Gleichung II aufgenommen wird.

Endlich teilte der Vortragende noch mit, daß es auch gelungen ist, die Oxime mit Organomagnesiumverbindungen in Reaktion zu bringen.

In der geschäftlichen Sitzung, in welcher 12 Mitglieder anwesend waren, erfolgte die Aufnahme von 3 neuen Mitgliedern, und dann wurde wiederum über die Vorarbeiten für die Versammlung des Hauptvereins verhandelt. *Schlegel.*

Märkischer Bezirksverein.

Hauptversammlung am 20./12. 1905.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 8 Uhr 20 Minuten. Vor Eintritt in die Tagesordnung gedenkt er des Heimganges unseres Mitgliedes, Herrn Dr. Knöfler-Charlottenburg. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Dahingeschiedenen von den Sitzen. Sodann erhält Herr Direktor Dr. Plath das Wort zu seinem Vortrage:

„Über neue Messungen an Zentrifugalpumpen".

Herr Direktor Dr. Plath berichtete eingehend über neue wissenschaftliche und praktische Messungen, die an den Zentrifugalpumpen der Deutschen Ton- und Steinzeug-Werke A.-G. kürzlich unter Leitung des Herrn Prof. Schulze-Pillot (von der technischen Hochschule Danzig) ausgeführt worden sind. Die Messungen, für die auf dem Charlottenburger Werk der genannten Firma eine eigene Versuchsanlage erbaut wurde, beziehen sich auf alle 3 Größen der Steinzeugzentrifugalpumpen, die in den Handel gebracht sind, und zwar bei jeder Pumpe für mehrere Tourenzahlen und für die verschiedensten Druck-

Digitized by Google

und Saughöhen. Die Resultate, die sowohl durch Drosselung der Steigleitung, als auch durch Hochtreiben in der bis zum Dach des fünfstöckigen Fabrikgebäudes angebrachten Leitung ermittelt wurden, waren in außerordentlich übersichtlicher Weise in Kurvenbildern niedergelegt, von denen die wichtigsten als Wandzeichnungen von ca. $2^1/_2$ m Höhe zur Illustration des Vortrages wiedergegeben waren. Eine komplette Pumpe, sowie die Steinzeugeinzelteile dienten ferner zur Veranschaulichung.

Eine genaue Wiedergabe der Resultate dieser Messungen, sowie eine eingehende Beschreibung der Meßmethode werden binnen kurzem in der Vereinszeitschrift erscheinen.

Der Vorsitzende dankt dem Redner für seine interessanten, von der Versammlung mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Ausführungen und erstattet alsdann den Bericht über das verflossene Vereinsjahr, das für den Verein einen sehr günstigen Verlauf genommen hat. Der inzwischen allen Mitgliedern des Bezirksvereins, dem Hauptvorstande und den Vorständen der anderen Bezirksvereine zugegangenen Jahresbericht gibt hierüber nähere Auskunft. Der Kassenwart berichtet über den Stand der Hilfskasse, die in wiederholten Fällen Unterstützungen verteilt habe. Er fordert dringend die Mitglieder auf, die Hilfskasse eifriger als bisher mit Beiträgen zu bedenken. Es werden aus der Versammlung heraus verschiedene Vorschläge zur Aufbesserung des Vermögensstandes der Hilfskasse gemacht und dem Kuratorium zur Berücksichtigung empfohlen. Der Kassenwart beantragt, zur Kasse des Bezirksvereins, wie im Vorjahre, einen Sonderbeitrag von 3 M von jedem Mitgliede zu erheben. Ferner beantragt er, den Hilfskassen des Hauptvereins und Märkischen Bezirksvereins je 150 M Beitrag zu leisten, sowie 300 M für Vortragszwecke zur Verfügung zu halten. Alle 4 Anträge werden einstimmig angenommen. — Es wird sodann zu den Erneuerungswahlen des Vorstandes geschritten.

Die bisherigen, satzungsgemäß ausscheidenden Herren werden durch Akklamation auf 2 Jahre wiedergewählt. Der Vorstand für 1906 besteht demnach aus den Herren:

Direktor Dr. Th. Diehl, Vorsitzender, Regierungsrat Dr. K. Süvern, Stellvertreter; Geh. Regierungsrat Dr. A. Lehne, Abgeordneter zum Vorstandsrat; Dr. Hans Alexander, Schriftführer; Dr. M. v. Unruh, Stellvertreter; Dr. E. Sauer, Kassenwart.

Die Herren Fuhse und Buch werden mit ihrer Zustimmung als Rechnungsprüfer für das Jahr 1906 durch Akklamation wiedergewählt.

Herr Dr. Herzfeld weist darauf hin, daß der im März 1904 vom Bezirksverein gestellte und von der Mannheimer Hauptversammlung angenommene Antrag: „Der Verein Deutscher Chemiker wolle dahin wirken, daß in den Ministerien die Bearbeitung der für die Chemische Industrie und den Chemikerstand wichtigen Fragen Chemikern übertragen werde“, nicht genügende Beachtung bei den Ministerien der Bundesstaaten gefunden habe. Auf die Eingabe des Hauptvorstandes an die verschiedenen Bundesstaaten habe nur Baden geantwortet. Herr Dr. Herzfeld beantragt deshalb, den Vorstand des Bezirksvereins zu beauftragen, sich möglichst sofort an den Hauptvorstand mit dem Ersuchen zu wenden, sowohl dem Reichstage wie den Landtagen der Bundesstaaten noch während ihrer diesmaligen Sitzungsperiode den Antrag unterbreiten und sich gleichzeitig mit den für den Chemikerstand Interesse bekundenden Abgeordneten in direkte Verbindung setzen zu wollen, damit durch diese die Annahme des Antrages befördert werde. Dem Antrag des Dr. Herzfeld stimmt die Versammlung zu.

Herr Dr. Lohmann regt die Bildung eines Ausschusses an, der mit den Leitern des VI. Internationalen Kongresses in Rom in Verbindung treten soll. Es wird beschlossen, mit der Bildung eines solchen Ausschusses noch zu warten, bis von Italien aus nähere Mitteilungen über den Kongreß gemacht worden sind. Hingegen wäre es sehr erwünscht, wenn Mitglieder des Bezirksvereins privatim Erkundigungen in Italien einziehen könnten und die Antworten dann dem Bezirksvereine zugängig machen würden.

Auf Anregung des Vorstandes beschließt die Versammlung, im März ein Wintervergnügen zu veranstalten. Hierfür wird eine Kommission gewählt, welcher die Herren Alexander, Buß, Diehl, Hömberg, Rokotnitz, Sauer und von Unruh angehören.

Schluß der offiziellen Sitzung $10^1/_4$ Uhr.

Dr. H. Alexander.

Bezirksverein Oberschlesien.

Dr. Arthur Urbanczyk †.

Dr. Arthur Urbanczyk wurde im Jahre 1862 als Sohn des Fabrikbesitzers Urbanczyk in Rybnik O.-S. geboren, besuchte das Gymnasium in Ratibor und verbrachte in Neiße die pharmazeutische Lehre. In München studierte er, bestand dort die Staatsprüfung mit Auszeichnung und promovierte hierauf in Erlangen. Ende der 80er Jahre kam Dr. Urbanczyk nach Königshütte, trat in die dortige Löwenapotheke als Provisor ein und erwarb die Apotheke kurze Zeit darauf von ihrem damaligen Besitzer, dem Apotheker Böhm. Sein reiches Wissen, seine große Arbeitskraft stellte er bald auch in den Dienst der Stadt Königshütte, und das Vertrauen seiner Mitbürger rief ihn als Stadtrat in den Magistrat der Stadt. Hier entfaltete er als Dezernent des neuerbauten Schlachthauses eine weit über das Weichbild der Stadt Königshütte anerkannte segensreiche Tätigkeit. Dem Bezirksverein Oberschlesien und seinen Bestrebungen brachte Dr. Urbanczyk stets das lebhafteste Interesse entgegen. Er gehörte dem Vorstande in den Jahren 1900, 1901 und 1902 als Kassenwart an, welches Amt er nur wegen anderweitiger starker Inanspruchnahme zum großen Bedauern des Vereins und des Vorstandes abgab.

Wir werden dem Verstorbenen stets ein ehrendes Andenken bewahren.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 8.** **23. Februar 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

F. Flury: Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1905 321.
P. Rohland: Über die Hydratation des Portlandzementes 327.
F. Raschig: Schwefelbestimmung im Pyrit 331.
F. Raschig: Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser 334.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 334.

Referate:

Allgemeines 336; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 338; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben) 339; — Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 348; — Explosivstoffe, Zündstoffe 353.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: London; — Bukarest; — Wien; — Aachen; — Frankfurt; — Erfurt; — Berlin 357; — Handelsnotizen 358; — Dividenden 359; — Aus anderen Vereinen: Verein der Zellstoff- und Papierchemiker; — Personalnotizen 360; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 361; — Patentlisten 363.

Verein deutscher Chemiker:

Oberrheinischer Bezirksverein: Dr. F. Raschig: Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins; — Dr. Bredig: Chemische Kinetik in konz. Schwefelsäure und Bestimmung sehr kleiner Wassermengen in derselben; — Prof. E. Mohr: Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Aminopyrazole 367; — Bezirksverein Hamburg; — Bezirksverein Rheinland 368.

Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1905.

Von F. Flury.

(Eingeg. den 20./12. 1906.)

Der vorliegende Jahresbericht kann mit Rücksicht auf die regelmäßige Berichterstattung der Zeitschrift in den Referaten über Pharmazie und die Grenzgebiete, wie die Chemie der Fette und Öle, der natürlichen Farbstoffe, der Nahrungsmittel, der Riechstoffe, ätherischen Öle und Terpene, endlich der natürlichen Gerbstoffe keinen Anspruch auf Vollkommenheit machen, sondern derselbe soll nur eine Ergänzung der im Laufe des Jahres bereits mitgeteilten neuen Erscheinungen darstellen. Aus demselben Grunde konnte einerseits die umfangreiche Patentliteratur eine Berücksichtigung nicht finden, wie es andererseits bei der Fülle des Stoffes und den eng gezogenen Grenzen der Berichterstattung nicht möglich war, die zahl- und ergebnisreichen Arbeiten auf analytischem und pharmakognostischem Gebiete in den Rahmen dieses Berichtes einzubeziehen.

Die Zahl der im Berichtsjahr neu erschienenen Arzneimittel ist sehr beträchtlich, was sich schon aus der Tatsache ersehen läßt, daß über 700 Namen für pharmazeutische und chemische Produkte eingetragen und geschützt wurden. Doch ist es eine durch die tägliche Beobachtung bestätigte Erfahrung, daß die meisten dieser Präparate binnen kurzer Zeit wieder vom Markte verschwinden. Die Auswahl der wichtigsten Erscheinungen ist aus diesem Grunde eine recht schwierige, da eine sichere Beurteilung der Verwertbarkeit in der kurzen Zeit der Probe unmöglich erscheinen muß. Wegen des alljährlich in der Zeitschrift erscheinenden Berichtes über die Fortschritte der organischen Chemie wurden nur diejenigen wissenschaftlichen Forschungsergebnisse behandelt, welche wegen der therapeutischen Verwendung der betreffenden Arzneimittel ein engeres Interesse vom pharmazeutischen Gesichtspunkt aus bieten.

Die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen behandelt ein Vortrag von Pictet[1]), der eine Reihe neuer und interessanter Beobachtungen enthält. Der Verfasser sucht in demselben darzulegen, daß die Alkaloide, die aus den Pflanzen gewonnen werden, nicht die unmittelbaren Zerfallprodukte der Protoplasmastoffe darstellen, sondern daß sie aus den Veränderungsprodukten derselben durch sekundäre Reaktionen entstehen. Die Basen der Purin- und Cholingruppe sind nach Pictets Auffassung als Zersetzungsprodukte der Lecithine aufzufassen, die in manchen Pflanzenteilen in reichlichen Mengen vorkommen, während diejenigen Alkaloide, die einen Pyrrolidinkern enthalten, wie zum Beispiel das Nikotin, das Atropin und das Kokain, unmittelbar von Eiweißkörpern abstammen. In ähnlicher Weise wird die Entstehung der Strychnin- und Brucingruppe nach ihrer Auffassung als Indolderivate abgeleitet. Größer ist die Schwierigkeit bei der Erklärung der Bildung der Gruppe der Pyridin-

[1]) E. Rupp, Pharm.-Ztg. 1905, 86.

Digitized by Google

alkaloide, da den Eiweißkörpern, Lecithinen, Nukleinen usw. der Pyridinring fehlt. Während Czapek die Pyridinalkaloide durch Aufbaureaktionen, wie Einwirkung vom Ammoniak auf Säuren der Pyronreihe oder durch Kondensation gewisser Diamine, entstehen läßt, glaubt Pictet, daß die Pyridinalkaloide genau so wie die anderen Basen Abbauprodukte darstellen. Nach seiner Anschauung stellt der Pyridinring der Alkaloide gar keine von Anfang an gegebene Gruppierung dar, sondern bildet sich erst durch intramolekulare Umlagerungsvorgänge, beispielsweise bei der Methylierung des Pyrrolringes der Eiweißkörper oder bei der Methylierung des Indolringes, wodurch der Chinolinring gebildet würde, der den Chinaalkaloiden eigentümlich ist. Pictet gründet seine Hypothese auf experimentelle Beobachtungen von Ciamician und seinen Schülern, von Magnanini, von Ellinger und auf eigene Versuche. Am Schlusse seiner Ausführungen kommt er zu folgender Zusammenfassung über die Alkaloidbildung in den Pflanzen:

1. In den Alkaloiden liegen die stickstoffhaltigen Endprodukte der Zelltätigkeit der Pflanze vor, die durch Zerfall von komplizierter zusammengesetzten Stoffen entstehen.

2. Ehe sie in den besonderen Geweben, in denen wir sie finden, aufgespeichert werden, unterliegen sie vielfach chemischen Umformungen, wie solche unter anderem die Folge von Kondensationen mit anderen Verbindungen sein können, die neben ihnen in der Pflanze vorkommen.

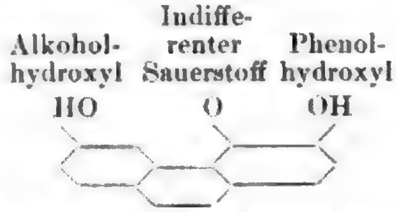
3. Die häufigste Veränderung ist die Methylierung; das Mittel hierzu ist höchstwahrscheinlich der Formaldehyd, welcher in den grünen Teilen der Pflanzen entsteht.

4. Die Alkaloide, welche einen Pyrrolidin- oder Indolkern enthalten, rühren von einem partiellen Abbau der Eiweißkörper her.

5. Dasselbe trifft für diejenigen Alkaloide zu, welche einen Pyridin-, Piperidin- oder Chinolinring enthalten.

Diese Ringe dürfen jedoch nicht als ursprüngliche, im Eiweißmolekül präexistierende Gebilde angesehen werden, sondern entstehen durch nachträgliche Umformung des durch die Pflanze methylierten Pyrrol- oder Indolkernes.

Die Frage nach der Konstitution der 3 wichtigsten Opiumalkaloide ist durch die Arbeiten von Knorr[2]) und einer Reihe von Mitarbeitern in der letzten Zeit um ein beträchtliches gefördert worden, wobei die Anschauungen von Pschorr, Vongerichten und Freund über die Morphinfrage in ihren wesentlichen Punkten eine Bestätigung gefunden haben. Die Tatsache, daß das Codeïnon bei der Spaltung ein Methyldiacetyltrioxyphenanthren gibt, das sich in ein Trioxymethylphenanthren überführen läßt, das sowohl aus dem Thebaol als auch auf synthetischem Wege darstellbar ist, hat den Beweis geliefert, daß die Alkaloide Morphin, Codeïn und Thebain als Abkömmlinge eines Trioxyphenanthrens aufgefaßt werden müssen. Die Natur der 3 Sauerstoffatome des Morphins ist heute klargelegt, auf Grund des experimentellen Materials entsprechen die Funktionen derselben dem folgenden Schema:



Die einzige offene Frage ist nur noch die endgültige Feststellung der Haftstellen eines ringförmigen Seitenkomplexes — $CH_2CH_2N.(CH_3)$ — welcher als Äthanolmethylamin aus dem Codeïnon und Thebain abgelöst werden kann. Zur Klärung dieser Verhältnisse, sowie zur Entscheidung über die Art und Weise der Bindung dieses Komplexes wurden neue Spaltungen des Methylmorphimethins und Thebains[3]) unter veränderten Versuchsbedingungen ausgeführt, welche eine Base $C_6H_{15}NO$, den Dimethylaminoäthyläther $(CH_3)_2.N.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_3$, lieferten. Auch die Muttersubstanz jenes neuen Spaltungsproduktes, der bis jetzt unbekannte Aminoäthyläther: $CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_2.NH_2$, konnte ebenso wie das Methylderivat synthetisch dargestellt werden.

Um nun zu entscheiden, ob im Methylmorphimethin der Komplex direkt oder durch Vermittlung von Sauerstoff am Phenanthrenkern haftet, wurden synthetische Basen aus Methylmorphol und Thebaol hergestellt und ihr Verhalten gegen die das Methylmorphimethin spaltenden Reagenzien geprüft. Die Oxazinhypothese, nach welcher man seit 16 Jahren im Morphin einen Oxazinring angenommen hatte, war durch die experimentellen Ergebnisse der letzten Zeit mehr und mehr hinfällig geworden, nachdem sich durch den von Hoffmann durchgeführten Abbau des Naphtalanmorpholins ebenso wie durch die Erkenntnis der engen Beziehungen zwischen Morphin und Thebain, die durch die Bearbeitung des Codeïnons vermittelt worden war, neue Gesichtspunkte eröffnet hatten, zu denen sich zuletzt noch die von Knorr durchgeführte Herausschälung des -CCN-Komplexes in Form des Dimethylaminoäthyläthers

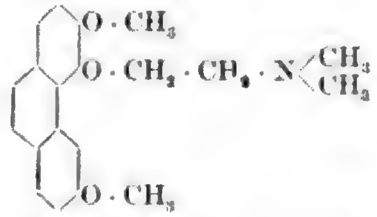
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>N\cdot CH_2CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$$

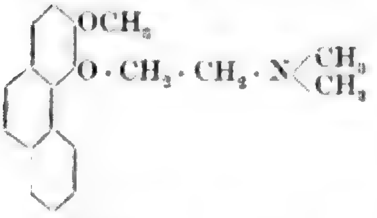
gesellte; denn durch diese neuen Spaltungsreaktionen wurde es wahrscheinlich, daß die Alkoholbasen gar nicht als primäre Spaltungsprodukte angesehen werden dürfen, sondern daß sie erst sekundär durch Anlagerung von Essigsäure an primär entstehende Vinylbasen in Form ihrer Essigester hervorgehen. Die Darstellungsmethode der neu aufgefundenen Aminoäther bot nun Knorr ein willkommenes Hilfsmittel, um die erhaltenen Spaltungsprodukte des Thebains und des Methylmorphimethins durch ätherartige Verknüpfung wieder zu vereinigen, wodurch er leicht aus den Natriumsalzen des Thebaols und Methylmorphols mit Chloräthyldimethylamin die entsprechenden Phenanthroläther, also gewissermaßen synthetische Alkaloide erhielt, welche folgenden Formeln (1 und 2) entsprechen:

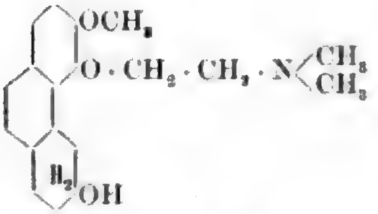
[2]) Berl. Berichte **37**, 3494ff.

[3]) Berl. Berichte **38**, 3143ff.

Digitized by Google

1) 

2) 

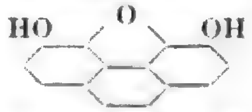
3) 

Die Formel 3) würde auf Grund der Oxazinhypothese dem Methylmorphimethin zukommen. Eine experimentelle Untersuchung zeigte jedoch, daß unter anderem besonders in dem Grade der Festigkeit, mit der der Komplex

$$CH_2 \cdot CH_2N\langle^{CH_3}_{CH_3}$$

an dem stickstofffreien Teile haftet, sich ganz erhebliche und charakteristische Unterschiede bei dem Verhalten der synthetischen Basen im Vergleich mit dem Methylmorphimethin bemerkbar machten, wodurch ein gewichtiger Beweis geliefert ist, daß die Bindung des Komplexes im Methylmorphimethin nicht die gleiche sein kann wie bei den vorliegenden Phenanthroläthern, also nicht durch einen Äthersauerstoff vermittelt werden kann. Die Annahme eines Oxazinringes im Morphin und Thebain hat sich somit als unhaltbar erwiesen, und es bleibt kein Zweifel mehr übrig, daß der indifferente Sauerstoff nur noch als Glied eines Furanringes, eine Mesobrücke zwischen den Stellen 4 und 5 des Phenanthrenkernes bildend, angenommen werden muß. Knorr faßt die wichtigsten Ergebnisse der seitherigen Arbeiten kurz etwa in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die 3 Morphiumalkaloide sind Abkömmlinge des 3.6-Dioxyphenanthrylenoxydes,



Im Codeïn ist eines der beiden Hydroxyle, im Thebain sind beide methyliert.

2. An diese drei Kerne ist der zweiwertige Komplex $—C_2H_4N\text{-}CH_3$ als vierter Seitenring wahrscheinlich nach Art der Papaverinformel in Form des Skeletts

angegliedert.

3. Der Phenanthrenkern ist im Thebain tetrahydiert, im Morphin und Codeïn hexahydriert. Auf Grund des experimentellen Materials lassen sich die drei Formeln, zum Teil aufgelöst, folgendermaßen darstellen, wobei die in Klammern gesetzten Wasserstoffe die Hydrierungsstufe der einzelnen Alkaloide erkennen lassen:

$$C_{14}H_4(H_6)\begin{cases} —OH \\ >O \\ —OH \\ —C_2H_4 \\ \quad | \\ —N \cdot CH_3 \end{cases} \qquad C_{14}H_4(H_6)\begin{cases} —OCH_3 \\ >O \\ —OH \\ —C_2H_4 \\ \quad | \\ —N \cdot CH_3 \end{cases}$$

Morphin. Codeïn.

$$C_{14}H_4(H_4)\begin{cases} —OCH_3 \\ >O \\ —OCH_3 \\ —C_2H_4 \\ \quad | \\ —N \cdot CH_3 \end{cases}$$

Thebain.

Die Ansicht Knorrs fand nicht nur durch die Forschungen Vongerichtens über das Morphenol[4]), ein wichtiges stickstofffreies Spaltungsprodukt des Morphins, sondern auch durch die eingehenden Versuche von Freund über die Einwirkung von Grignardlösungen auf Thebain[5]) ihre Bestätigung.

M. Freund[6]) fand bei seinen Arbeiten über Papaverinbasen, als er vom Papaveraldin ausgehend zu einem dem Hydrohydrastinin resp. Hydrocotarnin analogen Produkte zu gelangen hoffte, als Produkt der elektrolytischen Reduktion des Papaveraldins eine dem Tetrahydropapaverin isomere Base, welcher er den Namen Isotetrahydropapaverin beilegte. Die neue Base zeigte bei der physiologischen Prüfung starke lokalanästhesierende Wirkung.

Bei der oxydierenden Spaltung der Isopapaveriniumbasen hatte Decker[7]) neben Veratrylaldehyd stickstoffhaltige Basen erhalten, welche als am Stickstoff alkylierte Dimethoxylisochinolone angesprochen wurden, ohne daß jedoch ein strikter Beweis für die Richtigkeit der gebrauchten Formeln geliefert werden konnte. Nachdem nun unterdessen Pschorr aus dem Methyldimethoxylisochinolon das Benzyldimethoxylisochinolon gewonnen hatte, war ein Körper aufgefunden worden, der sich vom Papaverin nur durch den Mindergehalt von 2 Methylgruppen unterscheidet, und so hatte die Frage eine befriedigende Aufklärung gefunden. Die Richtigkeit der früher aufgestellten Formeln konnte nachträglich Decker durch die Synthese der betreffenden Isochinolone[8]) bestätigen. Durch Erhitzen von Dimethoxylisochinolon mit Benzylchlorid im Rohr wurde z. B. das N.Benzyldimethoxylisochinolon erhalten, welches in jeder Hinsicht mit dem früher aus dem Benzylpapaverin gewonnenen Präparat übereinstimmte.

---

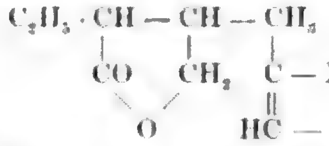
[4]) Berl. Berichte **38**, 1851.
[5]) Berl. Berichte **38**, 3235.
[6]) Berl. Berichte **37**, 3321.
[7]) Berl. Berichte **37**, 520.
[8]) Berl. Berichte **38**, 1739.

Digitized by Google

Das von Pschorr dargestellte Codeïnbrommethylat $C_{18}H_{21}NO_3 . BrCH_3$, unter dem Namen Eucodin in den Handel gebracht, zeigt wie das Codeïn narkotische Eigenschaften, aber ohne dessen Krampfwirkung zu besitzen, weshalb es mit sehr gutem Erfolg gegen den Hustenreiz der Phthisiker Anwendung gefunden hat. Bei dem Eucodin wurde die Erfahrung von neuem bestätigt, daß viele Alkaloide bei der Überführung der tertiären Base in die quartäre, z. B. durch Methylierung, eine Schwächung ihrer giftigen Eigenschaften erfahren. Die Darstellung, welche der Firma J. D. Riedel patentamtlich geschützt ist, geht nicht vom Codein, sondern vom Morphin direkt aus, welches in alkalischer Lösung mit 2 Mol. Brommethyl behandelt wird.

Auch über das Sparteïn, das Alkaloid von Spartium scoparium, welches bei Affektionen des Herzmuskelgewebes und bei Erschöpfungszuständen des Herzes medizinische Verwendung findet, liegen wieder einige neuere Arbeiten vor. Spezielle Untersuchungen von Ahrens[9]) hatten ergeben, daß das Alkaloid, $C_{15}H_{26}N_2$, eine ungesättigte Base ist, die sich zu einer sekundären Base, dem Dihydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2$ reduzieren läßt, daß ferner eines der beiden Stickstoffatome an eine Methylgruppe gebunden ist, und endlich daß durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel eine Reihe von Oxydationsprodukten erhalten werden können. Neuere Arbeiten konnten jedoch eine Bestätigung der zwei ersten Punkte nicht erbringen. Nach den Anschauungen von Wackernagel und Wolffenstein[10]) ergibt sich für die Konstitution des Sparteïns das folgende Bild: Im Sparteïn liegt ein gesättigtes System mit 2 bitertiären Stickstoffatomen vor, von denen eines in einem Piperidinring, das andere in einem Pyrrolidinring enthalten sein muß. Da nach der Formel mindestens 4 Ringe vorliegen müssen, und bei dem Verhalten bei der Oxydation das Vorhandensein eines aromatischen Ringes ausgeschlossen ist, so kommt dem Sparteïnmolekül sicherlich ein bicyklisches gesättigtes Ringsystem zu, eine Anschauung, die in jüngster Zeit auch Willstätter[11]) und Semmler[12]) vertreten haben. Der Vermutung der beiden Forscher, daß dieses System als ein Methylendinortropan aufzufassen sei, stehen jedoch die Ergebnisse neuerer Arbeiten von Willstätter und Marx[13]) über die Oxydation von Sparteïn entgegen. Dieselben gelangten durch Oxydation in stark schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure zu drei Hauptprodukten der Reaktion 1) einer schön kristallisierenden Verbindung Spartyrin, $C_{15}H_{24}N_2$, welche trotz der Isomerie mit dem Dehydrosparteïn von Ahrens nicht mit diesem identisch ist. Es ist merkwürdigerweise eine ungesättigte Base. 2) wurde eine Base $C_{15}H_{24}ON_2$ erhalten, welche sich mit dem von Ahrens beschriebenen Oxysparteïn identisch erwies; wegen ihrer Isomerie mit dem Lupanin bietet sie besonderes Interesse, da in der gelben Lupine sich neben den Lupaninen auch das Sparteïn vorfindet. Es lag also nahe, Beziehungen zwischen beiden Basen aufzusuchen, um dadurch Anhaltspunkte für die Sparteïnfrage zu gewinnen, und in der Tat zeigte ein Vergleich große Ähnlichkeit der Basen im chemischen Habitus. 3) wurde noch eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_4N_2$, welche weder basisch reagierte, noch saure Funktion aufwies, über deren Natur aber bis jetzt kein klares Bild gewonnen werden konnte, isoliert.

Die Chemie des Pilocarpins ist durch die Untersuchungen Pinners[14]) über die sich vom Pilocarpin ableitenden Säuren weiter geklärt worden, indem das Verhalten der bei der Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf Pilocarpin erhältlichen Säuren $C_{10}H_{15}O_4N_2Br$, der Bromcarpinsäure und der Dibrom-isocarpoesäure $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2$ sowie der durch Einwirkung von Chromsäure auf Pilocarpin entstehenden Pilocarpoesäure $C_{11}H_{16}O_4N_2$ eingehend studiert wurde. Die von Petit und Polonowsky erkannte Tatsache, daß sich das Pilocarpin durch Schmelzen seines Chlorhydrates in Isopilocarpin überführen läßt, konnte Pinner auch bei den vom Pilocarpin abgeleiteten Säuren feststellen, so wurde aus der Pilocarpoesäure durch Erhitzen eine isomere Säure, die Isopilocarpoesäure, erhalten. Der bereits früher von Pinner erbrachte Nachweis, daß das Pilocarpin ein Glyoxalinderivat, höchstwahrscheinlich von folgender Konstitution,



ist, fand in dem Verhalten der Pilocarpinsäuren neuerdings eine Bestätigung, denn tatsächlich konnten isomere Verbindungen aus Pilocarpin und Isopilocarpin stets nur dann erhalten werden, wenn die Glyoxalingruppe erhalten blieb. Speziell von pharmazeutischem Interesse dürfte die Auffindung eines dritten Isomeren des Pilocarpins sein, welches beim längeren Erhitzen des normalen Pilocarpins auf 230° entsteht und sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Pilocarpin und Isopilocarpin unterscheidet. Im Gegensatz zu diesen ist es unlöslich in Chloroform und spaltet beim Erhitzen mit starken Basen überraschender Weise nur ein Stickstoffatom als Methylamin ab und liefert stickstoffhaltige Säuren, während die 2 Isomeren beide Stickstoffatome gleichzeitig abgeben, wodurch dann naturgemäß stickstofffreie Säuren entstehen. In freiem Zustande kommt dem neuen Isomeren, dem „Metapilocarpin", nicht die Formel $C_{11}H_{16}O_2N_2$, sondern $C_{11}H_{18}O_3N_2 = C_{11}H_{16}O_2N_2 + H_2O$ zu. Voraussichtlich bietet diese eigentümliche Veränderung des Pilocarpins die Handhabe zur endgültigen Erkenntnis der in dieser Körperklasse herrschenden ungewöhnlichen Konstitutionsverhältnisse.

Durch Behandeln des Strychnins und Brucins mit Wasserstoffsuperoxyd konnten Pictet und Mattisson[15]) eine Reihe von Oxydationsprodukten teils basischer, teils saurer

[9]) Berl. Berichte **24**, 1095; **25**, 3607; **26**, 3035; **30**, 195.
[10]) Berl. Berichte **37**, 3238.
[11]) Berl. Berichte **37**, 2351.
[12]) Berl. Berichte **37**, 2428.
[13]) Berl. Berichte **38**, 1772.
[14]) Berl. Berichte **38**, 1510. 2560.
[15]) Berl. Berichte **38**, 2782.

Digitized by Google

Natur erhalten. Das erste Glied dieser neuen Verbindungen, das Strychninoxyd, ist eine schön kristallisierte Verbindung der Formel

$$C_{21}H_{22}O_3N_2 + 3H_2O$$

und gehört der Klasse der Aminoxyde an, die durch die gemeinsame Gruppe $\equiv N = O$ charakterisiert sind. Unter Zugrundelegung der Tafelschen Strychninformel erhält das neue Derivat folgenden Ausdruck:

$$\begin{matrix}CO \\ | \\ N\end{matrix}\!\!>(C_{20}H_{22}O)\quad N = O.$$

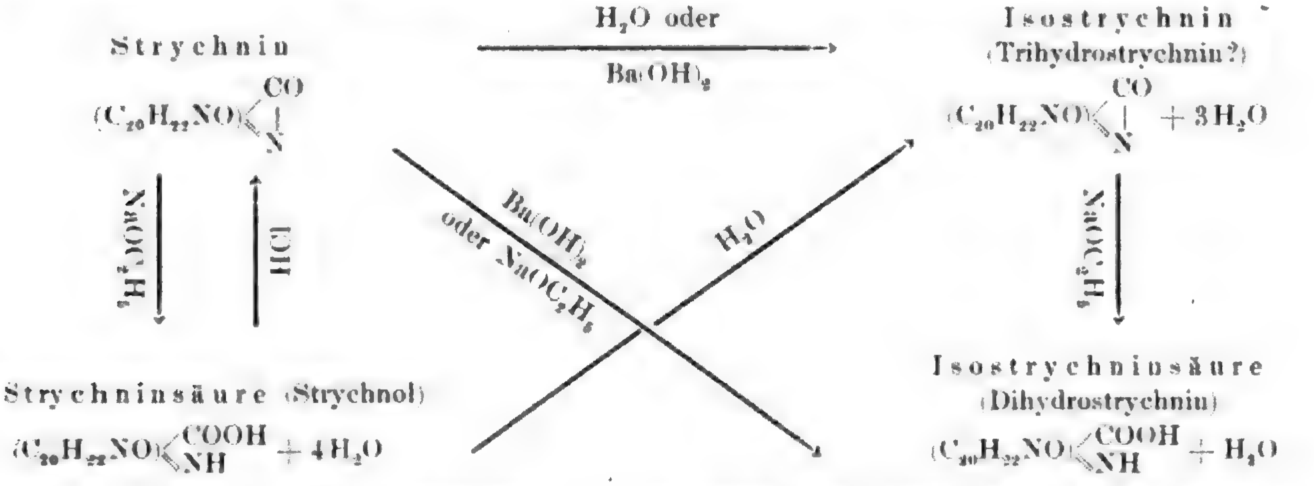
Es ist eine einsäurige Base von intensiv bitterem Geschmack, welche ihren Sauerstoff sehr leicht abspaltet und sich durch Reduktionsmittel in Strychnin zurückverwandeln läßt. Die krampferregende Wirkung des Strychnins zeigt sich stark abgeschwächt, während die paralysierende Wirkung intensiver hervortritt.

Tafel[16]) erkannte zuerst die wahre Natur der Einwirkungsprodukte von Barytwasser und alkoholischem Natron auf Strychnin und ermöglichte dadurch erst einen Einblick in das Strychninmolekül, indem er die Überführung der von ihm „Strychninsäure" genannten Imidosäure $C_{20}H_{22}NO.NH.COOH$ in ihr Anhydrid, das Strychnin, lehrte.

$$(C_{20}H_{22}NO)\!<\!\begin{matrix}COOH \\ NH\end{matrix} = (C_{20}H_{22}NO)\!<\!\begin{matrix}CO \\ | \\ N\end{matrix} + H_2O$$

Strychninsäure Strychnin

Während diese Reaktion sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren unschwer durchführen ließ, konnte bis jetzt durch Wasserabspaltung aus der isomeren Isostrychninsäure das dem Strychnin entsprechende Isostrychnin nicht erhalten werden. Dieses Isostrychnin erhielten nun Bacovescu und Pictet[17]) durch Erwärmen von Strychnin mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 180°. Er bildet lange Nadeln und ist wahrscheinlich mit dem Trihydrostrychnin identisch. Durch Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung liefert es wieder die Isostrychninsäure, wodurch nach Analogie mit den Verhältnissen beim Strychnin der Nachweis erbracht ist, daß es sich wirklich um das innere Anhydrid der Isostrychninsäure handelt. Demzufolge kann der genetische Zusammenhang der verschiedenen Umwandlungsprodukte des Strychnins in folgender Weise veranschaulicht werden:



Das Isostrychnin ist eine optisch inaktive einsäurige Base, deren Giftigkeit, verglichen mit der des Strychnins, nur gering ist. Es ist anzunehmen, daß das Gift im Organismus rasch zerstört oder ausgeschieden wird. Demnach besteht also ein großer Unterschied zwischen Strychnin und Isostrychnin, welches mehr dem Curare ähnlich wirkt, so daß man es viel besser mit dem Brucin als dem Strychnin vergleichen kann. Strychnin-Brucin-Isostrychnin-Curare bilden eine fortlaufende Reihe, in welcher die krampferregende Wirkung vom ersten zum letzten Gliede abnimmt, während die die motorischen Nervenendigungen lähmende Wirkung in der gleichen Reihenfolge zunimmt.

Die Einwirkung von Brom auf Strychnin wurde von H. Beckurts[18]) eingehender studiert, wobei er neben dem schon früher von ihm aufgefundenen bromwasserstoffsauren Bromstrychnin $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HBr$ zwei neue Bromderivate, ein Bromstrychnintribromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_2$, darzustellen vermochte.

E. Schmidt[19]) berichtet in einer vorläufigen Mitteilung, um sich die Priorität gegen M. E. Fourneau zu wahren, über Versuche, die er in Gemeinschaft mit Flächer zur Synthese des Ephedrins, des Alkaloides von Ephedra vulgaris, das in letzter Zeit als wirksames Mydriaticum arzneiliche Verwendung gefunden hat, ausführte. Durch Methylierung des Ephedrins wird ein Methylephedrinmethylhydroxyd erhalten, welches nach der Formel

$$C_9H_{10}(OH)N(CH_3)_2 \cdot CH_3 \cdot OH$$
$$= C_9H_9 \cdot OH + H_2O + N(CH_3)_3$$

in Trimethylamin und einen ungesättigten Alkohol $C_9H_9.OH$ gespalten wird. Da dieser Alkohol bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoesäure lieferte, erschien es nicht unwahrscheinlich, daß in ihm die Gruppe $C_6H_5.C.OH$ oder $C_6H_5.CH.OH$- enthalten sein konnte. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde eine mit dem Methylephedrinmethylhydroxyd isomere Base der Formel $C_6H_5.CH.OH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2.CH_2.OH$ dargestellt und näher untersucht, wobei sich auch in der Tat eine große Ähn-

[16]) Liebigs Ann. **264**, 33.
[17]) Berl. Berichte **38**, 2787.
[18]) Ar. d. Pharmacie **243**, 493.
[19]) Ar. d. Pharmacie **243**, 72.

Digitized by Google

lichkeit mit den entsprechenden Abkömmlingen des Ephedrins und Pseudoephedrins zeigte, jedoch ließ sich wegen der Unterschiede von den natürlichen Basen in den optischen Eigenschaften, über welche zurzeit noch Untersuchungen im Gange sind, die Identität nicht feststellen. Als Ausgangsprodukt für die Gewinnung der fraglichen Base diente das Styrylchlorid, $C_6H_5.CH{:}CH—CH_2Cl$, welches glatt Trimethylamin addiert. Das Additionsprodukt wurde bromiert, das gewonnene Dibromid durch Kochen mit Wasser in ein Bromhydrin verwandelt, dessen Reduktion die dem Ephedrin isomere Base lieferte. Der Verlauf der Reaktion wird durch die folgenden Formeln veranschaulicht:

$C_6H_5—CH{:}CH.CH_2.N(CH_3)_3Cl$ = Trimethylaminstyrylchlorid

$C_6H_5—CHBr—CHBr—CH_2.N(CH_3)_3Cl$ = Dibromid

$C_6H_5—CH(OH)—CHBr—CH_2.N(CH_3)_3.Cl$ = Bromhydrin

$C_6H_5—CH(OH)—CH_2—CH_2N.(CH_3)_3.Cl$ = Reduktionsprodukt.

Gelegentlich seiner Arbeiten über die Corydalisalkaloide untersuchte Gadamer[20]) auch das dem Corydalin sehr nahestehende Berberin, eine quartäre Ammoniumbase, die in 2 verschiedenen Formen, einer normalen und einer Pseudoform aufzutreten vermag. Zum Unterschied von der echten Ammoniumbase, dem Berberiniumhydroxyd, legte derselbe dem Pseudoberberin, welches den Charakter einer Aldehydbase, nämlich eines Aldehydamins, trägt, den Namen Berberinal bei. Da nun nach Decker aber außer der Aldehydformel auch eine Carbinolformel als möglich bezeichnet werden muß, bemühte sich Gadamer, Beiträge zur Entscheidung über diese Frage zu erbringen, indem er eine Reihe quartärer Ammoniumbasen einer eingehenden Untersuchung unterzog; nachdem Roser beim Cotarnin und Freund bei dem Hydrastinin, bei denen ähnliche Verhältnisse vorliegen, ebenfalls eine Aldehydformel für diese Basen zur Erklärung für gewisse Reaktionen, z. B. Alkoholatbildung, angenommen hatten, prüfte Gadamer das Verhalten mehrerer Kondensationsprodukte der Acridin- und Triphenylmethanreihe, welche ganz analoge Alkoholate zu bilden vermögen. Auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse und der theoretischen Beweisführung kam er schließlich zur Ansicht, daß die Pseudoammoniumbasen sowohl in der Aldehyd- resp. Keton- als in der Carbinolformel reagieren können, wobei seine Anschauung eine wesentliche Stütze durch das Verhalten der Opiansäure erhält. Diese Säure reagiert in ihren Estern, welche nach ihrer Konstitution und Bildungsweise den Alkoholarten der Pseudoammoniumbasen sehr nahe entsprechen, in 2 tautomeren Formen, nämlich in der Aldehydform als Aldehydsäure oder in der Carbinolform. Demnach weisen die Pseudoammoniumbasen eine sehr eigenartige Tautomerie auf, die drei Isomere ermöglicht, welche folgenden drei Formeln entsprechen:

Echte Ammoniumbase	Carbinolbase	Aldehydbase
CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|
—N—OH	—N	NH
‖	|	|
—CH	CH(OH)	—CHO

Das dem Corybulbin nahestehende Tarkoninmethyljodid $C_{12}H_{12}NO_3.J$ unterzog D. Bruns[21]) einer näheren Untersuchung. Das Tarkoninmethyljodid unterscheidet sich von dem Cotarninjodid nur durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen und ist für die Theorie der Pseudoammoniumbasen von Interesse, da es trotz seiner großen Verwandtschaft zu letzterem kaum noch die Fähigkeit hat, als ein Aldehyd zu reagieren, außerdem ermöglichten die Resultate der Studie über diese Verbindung einen Einblick in die Beziehungen zwischen dem Berberin und anderen gelbgefärbten Verbindungen und ihren farblosen Reduktionsprodukten. Ebenso wie das intensiv gelbgefärbte Berberin bei der Reduktion in das farblose Hydroberberin übergeht, so entstehen umgekehrt aus dem farblosen Canadin, dem Corydalin und dem Corybulbin durch Oxydation die gelb gefärbten Verbindungen Berberin, Dehydrocorydalin und Dehydrocorybulbin. Bei dem Dihydroberberin konnte nun einwandfrei der Nachweis erbracht werden, daß nur eine Doppelbindung zwischen C und C die chromophore Gruppe der Verbindung bilden kann.

Gadamer teilte in seiner ersten Mitteilung über die Corydalisalkaloide[22]) die bereits bekannten Basen und die von ihm neu aufgefundenen Alkaloide nach ihren basischen Eigenschaften und dem Verhalten gegen Jod in 3 Gruppen: Die erste — die Corydalingruppe — umfaßt die schwachen Basen Corydalin, das Corybulbin und das Isocorybulbin, die zweite — die Corycavingruppe — enthält die mittelstarken Basen Corycavin und Corycavamin, die dritte endlich — die Bulbocapningruppe — die relativ stärksten Basen, das Bulbocapnin, das Corydin und das Corytuberin. Wegen der engen Verwandtschaft der Corydalispflanzen zu den Papaveraceen bot die physiologische Untersuchung der Alkaloide hohes Interesse. Dieselbe wurde von Hans Meyer und Fr. Peters[23]) in Marburg vorgenommen und ergab insofern ein sehr interessantes Ergebnis, als sich nicht nur eine nahe Beziehung zu den Papaveraceenalkaloiden, sondern auch nach Analogie der chemischen Gruppen eine Verschiedenheit der pharmakologischen Wirkung zeigte. Mit Ausnahme des Corytuberins, welches eine Sonderstellung einnimmt, wirken sämtliche Alkaloide morphiumartig und zeigen eine spezifische Herzwirkung, die Corydalingruppe stellt ein Analogon zur Morphingruppe dar, während die Bulbocapningruppe sich eng an diejenigen des Codeins anreiht. Gemäß den 3 chemischen Gruppen unterscheiden sich die Basen auch physiologisch, nämlich die Corydalingruppe durch Lähmung des Rückenmarks, die Corycavingruppe durch Erregung motorischer Zentren, die Bulbocapningruppe endlich durch Steigerung der Reflexerregbarkeit.

[20]) Ar. d. Pharmacie **243**, 1.

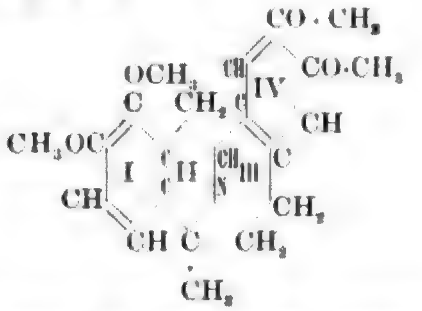
[21]) Ar. d. Pharmacie **243**, 57.

[22]) Ar. d. Pharmacie **240**, 19.

[23]) Ar. d. Pharmacie **243**.

Digitized by Google

Eine umfassende Experimentalstudie über die Konstitution des Corydalins, welche Gadamer in Gemeinschaft mit O. Haars[24]) ausführte, endigte mit der Klarlegung der Konstitution, soweit dieselbe durch den Abbau ermittelt werden kann. Demnach ist dem Corydalin die folgende Formel zuzuschreiben, in welcher nur die Stellung der beiden Methylgruppen im Kern 1 noch definitiv festzulegen ist:



Im Laufe der Untersuchungen konnte außerdem die Existenz verschiedener isomerer Corydaline bewiesen werden, deren Eigenschaften eine große Übereinstimmung mit den Isomerieverhältnissen der Weinsäure erkennen lassen; so wurden bei der Reduktion des Dehydrocorydalins zwei isomere inaktive Corydaline erhalten, deren eines dem Typus der Traubensäure entspricht, während das andere der Mesoweinsäure analog ist. Das letztere konnte in die zwei optischen Antipoden, das l- und d-Corydalin, zerlegt werden.

Das Berberin wird seit einiger Zeit als bitteres Tonicum in Form des Phosphates und Sulfates mit großem Erfolg bei Darmkatarrhen verwendet. Wegen seiner engen Beziehung zum Cotarnin und den Corydalisalkaloiden ist es häufig als leicht erhältliches Ausgangsmaterial für experimentelle Untersuchungen der genannten Basen verwendet worden. Mit Hilfe der in der organischen Synthese äußerst vielseitig anwendbaren Grignardschen Reaktion wurden die Gruppen des Berberins und seiner Reduktionsprodukte, des Cotarnins und des nahe verwandten Hydrastinins um eine Anzahl von homologen Derivaten durch die ergebnisreichen Arbeiten von M. Freund[25]) bereichert. Die Annahme, daß die sowohl in dem aus Berberinsalzen dargestellten Berberinal als auch in dem Cotarnin und Hydrastin in vorhandene Aldehydgruppe mit Grignardschen Lösungen in Reaktion treten müsse, fand bei der praktischen Ausführung volle Bestätidung. Unter den erhaltenen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Phenyl-, Benzyl- und Naphtylverbindungen kommen die Benzylderivate den natürlichen Alkaloiden wie Papaverin, Laudanosin, am nächsten. Da das Studium der Einwirkung der Grignardschen Lösungen auch auf die Derivate von Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin und ähnlichen Substanzen ausgedehnt werden soll, ist noch manches schöne Resultat auf dem Gebiet der Alkaloidsynthese zu erwarten.

Zur Aufklärung der in der Literatur verbreiteten irrtümlichen und sich oft wiedersprechenden Angaben über die Natur und die Verteilung der in einigen Solanaceen vorkommenden mydriatisch wirkenden Alkaloide stellte E. Schmidt[26]) mit mehreren Schülern in umfassenden mit reichem analytischem Material versehenen Arbeiten eine Reihe von Untersuchungen an, deren Ergebnis eine klare Übersicht über die wichtigen Bestandteile der verschiedenen Stammpflanzen in bezug auf die Alkaloidverteilung in den einzelnen Organen gestattet. Insbesondere konnten die Pflanzen, welche als typische Hyoscyamin- oder Scopolamin-Pflanzen betrachtet werden müssen, schärfer charakterisiert werden. (Schluß folgt.)

24) Ar. d. Pharmacie **243**, 147ff.

25) Berl. Berichte **37**, 4673; **38**, 2653.

26) Ar. d. Pharmacie **243**, 303ff., Apothekerztg. 1905, 669.

Über die Hydratation des Portlandzementes.

(Der Einfluß mehrerer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit.) [1])

Von Privatdozent Dr. P. Rohland.

Es ist eine für alle chemischen Reaktionen gültige Regel[2]), daß bei Gegenwart von zwei oder mehreren Katalysatoren in bezug auf die Geschwindigkeiten, mit welchen erstere verlaufen, ihre Wirkung teils additiv ist, teils die Katalysatoren sich gegenseitig abschwächen — in manchen Fällen so, daß die schließliche Gesamtwirkung gleich Null ist —, und daß sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern können. Gerade bei den Hydratationsreaktionen lassen sich zahlreiche Beobachtungen nach dieser Richtung hin machen; von ihnen aber sind von hoher, technischer Wichtigkeit die Hydratationsreaktion des Calciumoxyds, des Calciumsulfats und des Portlandzements. Theoretisch kann jeder Stoff als Katalysator, sei es als positiver, sei es als negativer, bei irgend welcher chemischen Reaktion auftreten; bei den erwähnten drei Hydratationsreaktionen sind die „katalytischen" Substanzen in ganz vorwiegender Weise Elektrolyte. Daraus hat sich dann auch eine zureichende Erklärung für die Beschleunigung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch solche Stoffe ableiten lassen, welche darin besteht, daß diese Vorgänge eine Vergrößerung und Verringerung der Löslichkeit des sich hydratisierenden Stoffes als Ursachen erkennen lassen.

Auf Grundlage meiner Versuche möchte ich nunmehr einige Beispiele anführen, bei welchen die Hydratationsgeschwindigkeit der Portlandzements durch die Gegenwart mehrerer Katalysatoren geändert, beschleunigt oder verzögert wird. Gerade diese Tatsachen werden zur Erklärung des sog. Umschlages der Abbindezeit des lagernden Zements, wie es schon vielfach beobachtet worden ist, herangezogen werden müssen. Allerdings wird die Mannigfaltigkeit der dabei in Frage kommenden katalytischen Substanzen eine nicht geringe sein können.

In welcher Weise positive Katalysatoren die Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-

1) Conf. P. Rohland über die Hydratation des Portland-Zements, diese Zeitschrift **16**. 44 (1903).

2) Z. physikal. Chem. **38**, 510 (1901).

Digitized by Google

zements beeinflussen können, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Zement: U

t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendg.	%L	%PC	ϑ	B.B.
14°	15°	25.9	0	0	415'	14—15°

Es hatte sich durch anderweitige Versuche herausgestellt, daß Natriumcarbonat sich als positive, d. h. beschleunigende katalytische Substanz betätigt. Es ist nun wohl ausgeschlossen, daß in qualitativer Beziehung eine Änderung dieser Eigenschaft eintritt, wenn auch in quantitativer bei den verschiedenen Portlandzementen, und zwar je nach ihrer Konstitution, nach den in ihnen enthaltenen Verbindungen Verschiebungen in ihrer Wirksamkeit zu gewärtigen sind. Diese Tatsache fand auch bei dem Zement U bei Verwendung von Natriumcarbonat Bestätigung:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
Na_2CO_3 aq frei	15°	16°	25,9%	3,99	1,381	105'	15°

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Zements wird demnach durch die Anwesenheit von etwas über 1% Natriumcarbonat ganz bedeutend beschleunigt, die Hydratationszeit um 310' verkürzt.

Während schwefelsaure Salze sich bei der Hydratation des Portlandzements im Gegensatz zu ihrem Verhalten bei der des Hemihydrats und der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats als negative Katalysatoren erweisen, zeigt Aluminiumsulfat die entgegengesetzte Eigenschaft; es wirkt als beschleunigende katalytische Substanz; doch wird es in dieser Beziehung noch von dem Aluminiumchlorid übertroffen, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist; die Prüfung geschah an demselben Portlandzement mit einer „Abbindezeit" von 415'

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	BB.
$Al_2(SO_4)_3$: aq. frei	15°	15°	25,9%	3,99	1,381	70'	14—15°
$AlCl_3$	14°	15°	25,9%	3,99	1,381	37'	

Es hat den Anschein, daß Aluminiumsalze, überhaupt, ziemlich unabhängig von ihrem elektronegativen Bestandteil, also auch die Aluminate, eine beschleunigende Tendenz bei der Hydratation besitzen.

Die nächstfolgenden Versuche sollten nunmehr auf die Frage Antwort geben, in welcher Weise zwei positive Katalysatoren, die zu gleicher Zeit zur Anwendung kommen, wirksam sind. Um das Resultat gleich vorweg zu nehmen, so wurde die Erwartung, daß ein reine additive Wirkung erkennbar sein würde, daß das Gesamtergebnis, welches selbstverständlich in einer Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit bestehen müßte, in einem einfachen Zusammenlegen der katalytischen Wirkungen bestehen würde, nicht bestätigt. Gemäß dem vorher erwähnten Gesetz von den Beziehungen der katalytischen Wirkung und den vorhandenen Mengen bzw. Konzentration des Katalysators läßt sich berechnen, daß bei Verwendung der gleichen Mengen von Natriumcarbonat und Aluminiumchlorid, wie in dem vorhergehenden Einzelfalle die Hydratationszeit des langsam bindenden Portlandzements von 415' auf etwa 87' sinken müßte. Indessen steigert sich die Wirkung dieser beiden positiven Katalysatoren über die einfache Summierung hinaus; die Hydratationszeit sinkt bis auf 5—6'.

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
$AlCl_3$	15°	14°	25,9%	1,99	0,695	5—6'	14—15'
Na_2CO_3 aq frei	15°	14°	25,9%	1,99	0,695		

Welchem Umstande diese Tatsache zu verdanken ist, läßt sich bis jetzt nicht erkennen.

Die vorstehenden Tabellen sind in der Weise angeordnet, daß in der ersten Kolumne die Temperatur des verwendeten Zementes, in der zweiten die des Wassers bzw. der verwendeten Lösung notiert worden ist; es folgt die Wasseraufnahme des verwendeten Zements in Prozenten, die Konzentration des zugesetzten Katalysators einmal in bezug auf die Lösung, sodann in bezug auf den Zement; mit ϑ ist die Hydratationszeit, in Minuten ausgedrückt, verzeichnet; sie stellt die Mittel mehrerer Beobachtungen dar; unter den Bemerkungen ist die jeweilige Zimmertemperatur angegeben.

Zu denjenigen schwefelsauren Salzen, welche statt der erwarteten verzögernden Tendenz eine beschleunigende katalytische Wirkung besitzen, ist auch der Alaun zu zählen;

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
$Al_2(SO_4)_3$ + K_2SO_4 + 12 aq	15°	14°	25,9	0	0	415'	14—15°
	16°	15°	25,9	3,99	1,381	110'	—

Die eine seiner Komponenten macht eine stark beschleunigende, die andere eine schwach verzögernde Beeinflussung geltend, so daß als Gesamtwirkung eine verminderte Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit erscheint.

Substituiert man in dem vorher erwähnten Falle, in welchem zwei Katalysatoren zu gleicher Zeit wirksam sind, Natriumcarbonat durch Aluminiumsulfat, während Aluminiumchlorid bleibt, so erhält man ein ganz ähnliches Resultat: auch hier geht die Wirkung der beiden Katalysatoren über die einfache Summierung hinaus; der zu diesem Versuche verwendete Portlandzement war der gleiche wie im ersten Falle:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	14°	15°	25,9	0	0	415'	14—15°
$AlCl_3$	15°	16°	25,9	3,99	1,381	37'	—
$Al_2(SO_4)_3$	15°	15°	25,9	3,99	1,381	70'	—
$AlCl_3$ + $Al_2(SO_4)_3$	16°	15°	25,9	1,99 / 1,99	0,695 / 0,695	35'	—

Bei einfacher Addierung der beiden positiven katalytischen Wirkungen hätte die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit geringer sein müssen, die Hydratationszeit hätte etwa 59' betragen. Wenn aber die Differenz zwischen der voraus berechneten und der tatsächlich stattgehabten Beschleunigung im ersten Falle größer als im zweiten ist, so muß das auch hier noch nicht er-

Digitized by Google

kannten Umständen zugeschrieben werden. Dem Schwefelsäureion kann die Schuld daran nicht zugemessen werden, da seine verzögernde Tendenz sowohl bei seiner Verwendung als einzelner Katalysator, wie auch in Gemeinschaft mit dem Aluminiumchlorid zum Ausdruck gelangen kann.

Während also bei Verwendung von zwei positiven Katalysatoren ihre Wirkung über die Summierung derselben hinaus sich steigert, tritt bei Gegenwart zweier negativer Katalysatoren die zweite Möglichkeit der anfangs erwähnten Gesetzmäßigkeit ein; die Katalysatoren schwächen sich gegenseitig, so daß nicht die erwartete Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bemerkbar wird. Allerdings hängt es ferner ab von der Natur der sich hydratisierenden Stoffe; gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen negative Katalysatoren bei der Hydratation des Stuckgipses wie bei der des Portlandzements. Als Verzögerer bei letzterem Vorgange wurden als negative Katalysatoren Borax und Kaliumdichromat gewählt; freilich ist Borax für sich allein ein negativer Katalysator von weit stärkerer Intensität als Kaliumdichromat; selbstverständlich bei Verwendung gleicher Konzentrationen, die Prüfung der Wirkungen beider geschah zunächst an einem „schnellbindenden" Zement.

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	17°	18°	25,9%	0	0	7—8′	17°
$K_2Cr_2O_7$	17°	18°	25,9%	3,99	1,381	70′	
$Na_2B_4O_7$ + 10 aq	16°	18°	25,9%	3,99	1,381	540′	
$K_2Cr_2O_7$ + $Na_2B_4O_7$ + 10 aq	18°	18°	25,9%	1,99 1,99	0,695 0,695	240′	

Wäre hier eine einfache Addition der beiden negativen katalytischen Wirkungen erfolgt, so müßte eine bedeutende Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit eintreten, die Hydratationszeit müßte etwa 300′ betragen. Dagegen tritt eine ziemlich starke Schwächung ein.

Die Resultate bei gleichzeitiger Gegenwart eines negativen und eines positiven Katalysators waren die folgenden, als Verzögerer wurde Kaliumdichromat gewählt; dem Kaliumdichromat tritt als positiver Katalysator Natriumcarbonat zur Seite. Die Wirksamkeit des ersten Katalysators würde allerdings an einem „schnellabbindenden" Portlandzemente geprüft; während die des zweiten an einem „Langsambinder" festgestellt wurde. Die Ergebnisse waren die folgenden:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
Cement U:	16°	17°	25,9%	0	0	7—8′	16°
$K_2Cr_2O_7$:	17°	17°	25,9%	3,99	1,381	70′	17°
Cement F:	18°	17°	25,9%	0	0	220′	—
Na_2CO_3:	18°	18°	25,9%	3,99	1,381	7—8′	15°
$K_2Cr_2O_7$ + Na_2CO_3	17°	17°	25,9%	1,99 1,99	0,695 0,695	47′	17°

Zunächst ist zu konstatieren, daß Kaliumdichromat nicht in gleich intensiv starker Weise nach der negativen Seite hinwirkt wie Natriumcarbonat nach der positiven; es ist demnach auch nicht zu erwarten, daß bei Verwendung gleicher Mengen beider Katalysatoren Kompensation der Wirkungen eintritt. Indessen ist die Beeinflussung des negativen Katalysators auf die Hydratationsgeschwindigkeit nicht groß; statt den Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, welcher ohne die Gegenwart beider Katalysatoren vorhanden war, wird die Hydratationszeit trotz des Kaliumdichromates nur um geringes erhöht. Die Prüfung der Wirkungen beider Katalysatoren geschah an einem schnellabbindenden Zement; ein analoges Resultat würde bei Anwendung eines Langsambinders zu erwarten sein.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, daß die größte Mannigfaltigkeit in der Wirkungsweise mehrerer Katalysatoren vorhanden ist.

II.

Schließlich ist noch die Frage der Beachtung wert, in welchem Verhältnis der Betrag der schon vorhandenen Hydratationsgeschwindigkeit und der Einfluß der Katalysatoren auf dieselbe stehen: da ergibt sich dann als grundlegende Regelmäßigkeit, daß die Wirkung des Katalysators um so kleiner ist, je größer der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit an und für sich schon ist.

Folgende Versuche, zunächst mit positiven Katalysatoren, und zwar mit Natriumcarbonat und Aluminiumsulfat, mögen dieses Verhalten illustrieren:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	18°	19°	25,9%	0	0	415′	18°
Na_2CO_3: aq frei.	18°	19°	25,9%	3,99	1,381	105′	
	18°	17°	25,9%	0	0	220′	
Na_2CO_3:	18°	18°	25,9%	3,99	1,381	7—8′	
	18°	18°	25,9%	0	0	170′	
Na_2CO_3:	18°	18°	25,9%	3,99	1,381	8′	

Die Differenzen sind: 310′, 212′, 162′, wodurch das oben erwähnte Gesetz Bestätigung findet.

Die Versuche mit Aluminiumsulfat hatten das gleiche Ergebnis:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	18°	19°	25,9%	0	0	415′	
$Al_2(SO_4)_3$:	18°	19°	25,9%	3,99	1,381	70′	
	18°	18°	25,9%	0	0	220′	18°
$Al_2(SO_4)_3$:	18°	18°	25,9%	3,99	1,381	15′	
	19°	19°	25,9%	0	0	170′	19°
$Al_2(SO_4)_3$:	19°	19°	25,9%	3,99	1,381	8—9′	
	15°	16°	25,9%	0	0	7—8′	25°
	18°	18°	25,9%	7,40	2,733	3′	18°

Die entsprechenden Differenzen sind hier:

345′, 205′, 171′, 5′

Besonders bemerkenswert ist, daß in dem letzten Falle trotz der stärkeren Konzentration des positiven Katalysators im Vergleich zu den anderen die Beeinflussung derselben auf die Hydratationsgeschwindigkeit eine ganz geringe ist.

Bestätigt fand sich diese Gesetzmäßigkeit zwischen dem schon vorhandenen Betrage der Hydratationsgeschwindigkeit und dem Grade der

Digitized by Google

Beeinflussung durch den positiven Katalysator auch am Aluminiumchlorid:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	18°	19°	25,9%	0	0	415′	
$AlCl_3$:	17°	17°	25,9%	3,99	1,381	37′	B.B.
	19°	19°	25,9%	0	0	170′	19°
$AlCl_3$:	17°	16°	25,9%	3,99	1,381	23′	

Differenzen: 378′ und 147′.

Nicht mit derselben Sicherheit läßt sich eine ganz ähnliche Gesetzmäßigkeit in bezug auf den Grad der Wirkung der negativen Katalysatoren und der schon vorhandenen Hydratationsgeschwindigkeit aufstellen, wenigstens in bezug auf die „schnellbindenden" Zemente, welche zunächst geprüft wurden; es liegt das daran, daß hier die Differenzen zwischen den Beträgen der vorhandenen Hydratationsgeschwindigkeiten der erwähnten Zemente sehr gering sind. Aber immer hin läßt sich die Regel erkennen, daß je kleiner der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ist, die Beeinflussung der negativen Katalysatoren um so stärker zum Ausdruck kommt; wie folgende Versuche es darlegen:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	25°	25°	20%	0	0	2′	27°
$K_2Cr_2O_7$	25°	25°	20%	1,9	0,5	60′	
	20,3	20,3	23%	0	0	7—8′	
$K_2Cr_2O_7$:	19,2	18,0	23%	1,63	0,490	105′	

Differenzen: 58′, 97′.

Neben Kaliumdichromat ist Borsäure als negativer Katalysator wirksam, und zwar in intensiverer Weise wie tetraborsaures Natrium. Der Grund davon mag darin zu suchen sein, daß Borax hydrolytisch gespalten ist, und zwar $^1/_{10}$-n. Normallösung zu etwa 0,5%. Natriumhydroxyd aber als positiver Katalysator den verzögernden Einfluß von Borsäure etwas hemmt. Die Versuche mit Borsäure hatten folgendes Ergebnis:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
	20,3	20.2	23%	0	0	7—8′	21°
H_3BO_3	19,5	19,5	23%	1,03	0,309	290′	25°
	18,0	18,5	23%	0	0	13′	18°
H_3BO_3	18,0	18,5	23%	1,31	0,40	300′	19°

Differenzen: 282′ und 287′.

Endlich möchte ich noch erwähnen, daß auch die Hydratation sehr kalkreicher Hochofenschlacken, welche H. Zulkowski[3]) als stark basische Silikate ansieht, einer katalytischen Beeinflussung zugänglich sind. Rasch abgekühlt, erhalten sie hydraulische Eigenschaften; ihre sonst sehr geringe Hydratationsgeschwindigkeiten wird durch positive Katalysatoren, als welche hier Kalk oder Kalkmilch sich betätigen, beschleunigt. Zum Vergleiche möge hinzugefügt sein, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzementes durch Calciumchlorid in geringer Konzentration verzögert, in größerer beschleunigt wird[4]).

[3]) Chem. Industr. **24**, 290 (1902).

[4]) Cf. P. Rohland, Über die Hydratation des Portland-Zementes. Diese Z. **16**, 622 (1903).

Es ist also in bezug auf die Wirksamkeit der positiven und negativen Katalysatoren eine deutliche Übereinstimmung vorhanden: Der Einfluß derselben auf die Hydratationsgeschwindigkeit macht sich am stärksten geltend, wenn der Betrag der letzteren an und für sich schon klein ist, es werden demnach gerade auf „langsambindende" Portlandzemente sowohl positive wie negative Katalysatoren am nachhaltigsten einwirken. Ist also ein Portlandzement fabriziert worden, welcher dann in ein und einer halben Stunde „abbindet", so wird hier zur Verzögerung der Abbindezeit ein negativer Katalysator, etwa das Dihydrat des Gipses, in geringerer Menge nötig sein, als wenn der hergestellte Portlandzement etwa nur eine halbe Stunde Abbindezeit besitzt. Allerdings hat es den Anschein, daß gerade bei ganz rasch „abbindenden" Zementen ein negativer Katalysator in geringer Menge eine größere Beeinflussung relativ ausübt, als in größerer.

Ich habe schon früher[5]) mehrfach Versuche angegeben, welche die Entscheidung der Frage bezweckten, ob ein Katalysator in der festen oder in der gelösten Formart die stärkere katalytische Kraft besitzt: das Resultat war, daß der Katalysator in dem festen Appregatzustande in viel geringerem Masse wirksam ist als ein gelöster: es ist dieses Verhalten auch sehr erklärlich, denn mögen die Ursachen der Vergrößerung und der Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Katalysatoren sein, welche sie wollen, so wird jedenfalls doch im gelösten Zustande eine innigere Berührung mit dem Portlandzemente erreicht werden als im festen.

Auch der nachfolgende Versuch, mit einem negativen Katalysator, dem Borax, hat diese Tatsache bestätigt:

	t_{PC}	t_L	H_2O-Verwendung	%L	%PC	ϑ	B.B.
$Na_2B_4O_7$	17°	17°	28,5%	0	0	10′	17°
+ 10 aq. fest	17°	17°	28,5%	0	2,43	28′	
gelöst	18°	18°	28,5%	1,23	2,43	300′	

Also gerade Versuche mit positiven oder negativen Katalysatoren, einmal im gelösten und dann im festen Aggregatzustande, sind Beweis für die schon ausgesprochene Behauptung, daß die Tatsache, daß die Hydratationsgeschwindigkeit eines wasserbindenden Stoffes katalytisch im positiven und negativen Sinne beeinflußt wird, auf seinen variablen Lösungsdruck in diesen Lösungen, welche zugleich elektrolytische sind, zurückzuführen ist. Wenn man aber auch die Vergrößerung der Lösungstension des sich hydratisierenden Stoffes als Ursache der Beschleunigung seiner Hydratationsgeschwindigkeit oder die Verringerung des Lösungsdruckes als Ursache der Verzögerung der ersteren noch nicht als zureichenden Grund anerkennen will, so kann man weitergehend die mit großer Wahrscheinlichkeit bestehende Vermutung aussprechen, daß die letzte Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit in der Bildung komplexer Ionen, der Verringerung derselben in einer Kontraktion oder Kon-

[5]) Der Portlandzement vom phys. chem. Standpunkt. Quandt u. Händel, Leipzig, 1903.

Digitized by Google

densation der Lösungsmittels für die Fälle, welche mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden können, zu suchen ist.

Was gerade die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, welche parallel mit der Vergrößerung des Lössungsdruckes geht, anbetrifft, so erscheint die als letzte Ursache angegebene Bildung von komplexen Ionen besonders einleuchtend, wenn man die oben erwähnten Versuche über den Wirkungsgrad positiver und negativer Katalysatoren im gelösten und festen Aggregatzustand in Betracht zieht. Denn es ist selbstverständlich, daß die Bildung komplexer Ionen in größerer Konzentration erst dann erfolgen kann, wenn sich eine größere Menge des positiven Katalysators aufgelöst hat; ist aber einmal komplexe Ionenbildung erfolgt, so muß zur Herstellung der chemischen Gleichgewichtes von neuem der positive Katalysator in Lösung gehen.

Wird aber ein Katalysator gleich im gelösten Zustand angewendet, so kann die Bildung komplexer Ionen sogleich von statten gehen, daher stammt das schnelle Anwachsen des Betrages des Lösungsdruckes und die damit im Zusammenhang stehende Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit.

Aber auch für die Vermutung, daß die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit mit einer Kondensation des Lösungsmittels in Verbindung steht, kann durch obige Versuche gestützt werden; denn auch diese Kontraktion muß mit dem Anwachsen der Menge des negativen Katalysators in der Lösung zunehmen, es erfolgt das aber in viel schnellerem Maße bei Anwendung eines gelösten Katalysators als eines in festem Aggregatzustande.

Im allgemeinen können nicht alle Veränderungen der Löslichkeiten des sich hydratisierenden Stoffes, wie schon früher erwähnt, auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes, mit Hilfe der allgemeinen Löslichkeitsbeziehungen zwischen Elektrolyten[6]), nach denen Stoffe, welche eines der Ionen des festen Stoffes aus der Lösung entfernen, die Löslichkeit erhöhen, während solche, welche ein Ion mit dem festen Stoffe gemeinsam haben, dieselbe erniedrigen, erklärt werden. In einem besonderen Falle, bei der Hydratation des Portlandzements, kann aber der Satz Anwendung finden[7]), daß der Betrag des Lösungsdruckes eines Stoffes bei Gegenwart eines zweiten, mit einem gemeinschaftlichen Ion behafteten, sinkt. Da wohl alle Portlandzemente mit geringer Hydratationsgeschwindigkeit Calciumsulfat enthalten, so muß durch Zusatz eines anderen schwefelsauren Salzes, wie Kaliumsulfat oder Natriumsulfat, die Löslichkeit des Calciumsulfates verringert werden; demnach muß durch Zusatz von Kaliumsulfat oder Natriumsulfat die Hydratationsgeschwindigkeit verzögert werden, wie das auch der Versuch zeigt. Wenn hier wiederum Aluminiumsulfat, welches im Gegensatz zu diesen schwefelsauren Salzen die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, eine Ausnahme bildet, so könnte das auf die Gegenwart des Aluminiumions, dessen beschleunigender Einfluß den verzögernden des SO'_4-Ions überwiegt, zurückgeführt werden.

[6]) W. Ostwald, Grundriß, 3. Aufl.

[7]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Afl.

Dagegen üben die Sulfate des K, Na, Al usw. auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats, des Calciumsulfats (Stuckgips) und seiner anhydridischen Modifikation (Estrichgips) einen beschleunigenden Einfluß aus, hier läßt sich die Bildung eines komplexen Ions, eines Derivates einer Ditetrahydroxylschwefelsäure, als Ursache der Beschleunigung und Löslichkeitsvergrößerung vermuten.

Ohne Zweifel hängen nun auch die Wirkungen mehrerer Katalysatoren, mögen sie sich addieren oder sich über die Summierung hinaus verstärken oder sich gegenseitig abschwächen, mit den Änderungen der Löslichkeit des sich hydratisierenden Stoffes zusammen, wenn auch hier die Löslichkeitsbeziehungen sehr kompliziert und nicht in der Weise übersichtlich sind, wie bei der Anwendung eines positiven oder negativen Katalysators. Ganz besonders schwierig dürften sich aber diese Löslichkeitsverhältnisse bei dem Portlandzement gestalten, bei dem vermutlich auch noch Kieselsäure kolloidal abgespalten wird.

Obgleich die Hydratation des Portlandzementes zu den Fällen zu zählen ist, bei denen eine Reaktion nach tieferem Eindringen in ihren Verlauf aus der Reihe der unter dem Namen „Katalyse" zusammengefaßten Vorgänge gestrichen werden kann[8]), so gelingt doch einstweilen ihre Darstellung unter Berücksichtigung dieses Begriffes am besten.

Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 15./1. 1906.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Lunge und Stierlin[1]) „Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen", wird die Frage aufgeworfen, ob in Anbetracht der vielen Fehler, welche die Methode, den Schwefel, namentlich in Kiesen, mittels der Chlorbaryumfällung zu bestimmen, mit sich bringt, nicht eine andere Bestimmungsmethode erwünscht sei, bei der „ein in der Rückstandsflüssigkeit völlig unlöslicher Niederschlag entsteht, der keinerlei Fremdkörper mit zu Boden reißt". In diesem Zusammenhang wird der Ersatz durch die Chlorstrontiummethode verworfen; und weiter heißt es: „Von den Benzidin-Sulfatmethoden wird es von ihren eigenen Urhebern kaum behauptet werden können, daß sie genauer als die Baryumsulfatmethode seien."

Als einer der Urheber der Benzidinmethode[2]) muß ich hier Einspruch erheben; ich behaupte allerdings, daß gerade für den Fall der Schwefelbestimmung im Pyrit, diese Methode jede andere nicht nur an Einfachheit und Schnelligkeit, sondern auch an Genauigkeit übertrifft. Damit will ich nicht gesagt haben, daß die Baryummethode keine ge-

[8]) Cf. W. Richards, Z. pyhsik. Chem. **40**, 385 (1902).

[1]) Diese Z. **18**, 1921 (1905).

[2]) Diese Z. **16**, 617 u. 818 (1903).

Digitized by Google

nauen Resultate gebe oder geben könne; ich stimme vielmehr Lunge und Stierlin bei, wenn sie ausführen, daß bei Befolgung der Vorschriften von Hintz und Weber der Schwefelgehalt in der Regel richtig gefunden wird. Aber ich will betonen, daß diese Richtigkeit nur dem Umstand verdankt wird, daß zwei Fehler, deren Größe bis zu 0,5% ansteigen kann, sich in der Regel gerade kompensieren. Verdächtig bleibt die Methode daher immer; denn je nach den Versuchsbedingungen könnte der eine Fehler hier und da kleiner ausfallen, wie der andere, wie es ja die Untersuchung des „Internationalen Pyritmusters" auch bestätigt hat. Wenn nun auch nicht zu leugnen ist, daß jede Methode Fehler haben wird, und daß man, falls diese Fehler nach verschiedenen Richtungen laufen, nicht darüber hinweg kommt, daß sie einander teilweise oder ganz aufheben, so bleibt doch die Richtigkeit von Lunges Wort[3]), das gerade in bezug auf die vorliegende Frage niedergeschrieben wurde, bestehen: „Ganz selbstverständlich dürfen derartige Fehler, wie sie bei allen analytischen Operationen unvermeidlich auftreten, auch wenn sie einander kompensieren, nur sehr kleine Beträge aufweisen, und prinzipiell wird eine Methode, bei der die sich kompensierenden Fehler absolut geringer, als bei einer anderen sind, besser als diese sein".

In diesem Sinne muß ich die Benzidinmethode als besser und genauer wie die Baryummethode ansprechen; denn einander aufhebende Fehler von 0,5% gibt es bei ihr nicht. Gerade für das „Internationale Pyritmuster" hat ja v. Knorre[4]) nachgewiesen, daß man mit ihrer Hilfe diejenigen richtigen Werte erhält, welche die meisten anderen Untersucher mittels der Chlorbaryummethode nicht bekommen haben. Wenn trotzdem so absprechende Urteile, wie das von Lunge und Stierlin, gefällt werden können, so kann ich die Erklärung dafür nur darin finden, daß die Benzidinmethode immer noch nicht so deutlich beschrieben ist, daß der Nachprüfende sie sogleich beherrscht. Ich will daher an Hand der Erfahrung v. Knorres, daß man den Schaden, welchen Eisenoxydsalze bei der Benzidinfällung stiften, durch Zusatz einer kleinen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat hintanhalten kann, in folgendem eine ausführliche Vorschrift geben, welche erlaubt, den Schwefelgehalt im Pyrit binnen $1^1/_2$ Stunden sicher zu bestimmen:

Man wägt genau 0,8 g des fein gepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. Ich ziehe diese konz. Salpetersäure dem sonst empfohlenen Salpetersalzsäuregemisch vor, einmal um kein Eisenchlorid in die Lösung zu bekommen, welches bei der Benzidinfällung in noch höheren Maß stört, als das Eisenoxydnitrat, dann aber auch, weil man hier direkt auf 100° erhitzen kann, ohne befürchten zu müssen, daß sich freier Schwefel abscheidet und zu schwer angreifbaren Kugeln zusammen ballt. In einer halben Stunde ist die Lösung vollendet; man fügt etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man vollkommen vernachlässigen kann, in einen 100 ccm Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1%igen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugefügt (v. Knorre nimmt die fünffache Menge, doch ist so viel nicht nötig, hat sogar leicht ein kleines Manko im Gefolge) und nun 500 ccm Benzidinlösung. Man rührt mit einem Glasstab um und läßt 15 Minuten stehen.

Inzwischen bereitet man das Filter vor, indem man in eine recht standfähige Saugflasche von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt einen Gummistopfen nebst Trichter von ungefähr 200 ccm Fassungsvermögen einsetzt. In den Trichter bringt man eine Wittsche Porzellan-Filterplatte von unten 35, oben 40 mm Durchmesser, die sich der Trichterwand gut anschmiegen soll, legt darauf zwei angefeuchtete Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man sich das Papier mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe glatt ansaugen läßt, drückt man rings herum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mittels eines dicken scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Diese Vorbereitung, von welcher das Gelingen der nachfolgenden Filtration abhängt, muß sorgfältig sein, damit der Papierwulst die Fuge zwischen Trichterwand und Porzellanplatte rings herum gut abdichtet.

In der Regel kann man Benzidinniederschläge schon 5 Minuten nach Fällung auf das Filter bringen; bei den Schwefelbestimmungen im Pyrit hat sich jedoch gezeigt, daß der Eisengehalt der Lösung ein wenig verzögernd wirkt, und daß man mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung der Schwefelsäure erst annehmen kann, wenn der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, was etwa 15 Minuten erfordert. Man hat dafür auch den Vorteil, daß die Filtration ganz ungewöhnlich schnell verläuft; denn man bringt nach Ablauf dieser Zeit natürlich zunächst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf das Filter und den Niederschlag selbst erst etwa mit dem letzten Fünftel des Gesamtvolumes. Wenn man dieses Fünftel kurz vor dem Ausgießen gehörig umschwenkt, kann man erreichen, daß so gut wie nichts von dem Benzidinsulfat im Glase bleibt. Um die geringen Mengen, welche an den Gefäßwandungen haften, auf den Trichter zu bringen, ohne Verluste durch die Löslichkeit des Benzidinsulfats in Wasser befürchten zu müssen, habe ich früher empfohlen, die Filtration in diesem Stadium zu unterbrechen, einen Teil des klaren Filtrates der Saugflasche zu entnehmen und damit diese Reste aus dem Fällungsgefäß zu spülen. Wem solche immerhin lästige Unterbrechung zu viel Umstände macht, der möge sich eine besondere Spritzflasche mit Benzidinlösung für diese Zwecke halten. Ich spritze sogar stets mit reinem Wasser aus, sorge aber dafür, daß nie mehr als 10—20 ccm davon gebraucht werden, und daß sie in den Trichter kommen, solange dieser noch nahezu bis zum Rand gefüllt ist; dann mischt sich diese geringe Wassermenge mit genügend Mutterlauge und büßt damit ihr Lösungsvermögen für Benzidinsulfat ein.

[3]) Diese Z. 17, 914 (1904).

[4]) Chem. Industr. 28, 2 (1905).

Digitized by Google

Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durch das Filter gesogen, und man muß nun dafür sorgen, daß der Niederschlag keine Risse bekommt. Daher benetzt man in dem Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen in ihn verschwindet, die Trichterwandungen aus der Spritzflasche mit 5—10 ccm Wasser, womit auch alles Sulfat heruntergespült wird, das etwa oben haften geblieben ist. Ist auch dieses Waschwasser im Niederschlag verschwunden, wozu nur wenige Sekunden nötig sind, so gibt man erneut 5—10 ccm Wasser dazu. Sind auch diese abgesogen, so entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und dulde ja nicht, daß sich der Niederschlag zu einer halbtrockenen silberglänzenden Haut zusammenzieht, die sich später, beim Titrieren, nur langsam mit der Natronlauge aufschließen würde. Man lasse ihn vielmehr so feucht, wie nur möglich, indem man im richtigen Augenblick, den die Übung bald lehrt, das Saugen unterbricht. Alsdann hebt man den Trichter heraus, hält ihn unter etwa 45° geneigt, fährt von unten mit einem Glasstab in den Hals und stößt auf die Porzellanplatte, bis sie nebst Niederschlag und Filter umfällt, und das Ganze sich auf die Trichterwandung legt. Zu oberst liegt die Porzellanplatte; man nimmt sie vorsichtig fort; dann kommt das Filter; man packt es mit zwei Fingern an seiner oberen, niederschlagfreien Fläche, knickt es zwischen den Fingern zusammen und wirft es in einen Erlenmeyerkolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung. In diese Mündung setzt man dann den Trichterhals und spült, was noch von Benzidinsulfat am Trichter haftet, mit kräftigem Wasserstrahl hinab. Dabei sorgt man aber doch, daß nicht mehr als etwa 25 ccm Wasser in den Kolben gelangen; geringe Niederschlagsreste, die damit nicht abschwimmen wollen, wischt man besser mit kleinen Filtrierpapierfetzen fort.

Jetzt befindet sich alles Benzidinsulfat im Kolben und es handelt sich nun darum, ihm eine derart feine Verteilung zu geben, daß ein flotter Verlauf der Titration gesichert ist. Zu diesem Behuf setzt man einen Gummistopfen auf und schüttelt eine halbe Minute lang kräftig um. Dabei löst sich das Filter in seine Fasern auf, und diese zerreißen wiederum die Niederschlagsbrocken so vollständig, daß zum Schluß ein gleichmäßiger Brei vorliegt. Nur wenn man den Niederschlag hat zu trocken werden lassen, findet man in diesem Brei silberglänzende Flitter davon, die erst durch länger dauerndes Schütteln zergehen. Man nimmt nun den Stopfen ab, spült, was an ihm haftet, mit wenigen Tropfen Wasser herunter, und fügt annähernd die Menge $^1/_{10}$-n. Natronlauge hinzu, welche erforderlich sein wird, um alle Schwefelsäure abzusättigen; bei Pyrit, dessen Schwefelgehalt in der Regel zwischen 40 und 50% liegen wird, also 40 ccm. Darauf gibt man Phenolphtaleïn hinein und zwar eine ziemlich große Menge, weil sehr viel von den Papierfasern absorbiert wird und sich damit der Wirkung als Indikator entzieht; man kann also ruhig 2 ccm der üblichen alkoholischen Lösung nehmen. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot; man erhitzt sie jetzt über der Flamme, bis die Färbung verschwunden ist, setzt tropfenweise weiter Natronlauge zu, bis wieder schwache Rotfärbung eintritt, erhitzt erneut, schließlich bis zum Sieden und nimmt zum Schluß die Rotfärbung durch 1 oder 2 Tropfen $^1/_{10}$-n. Salzsäure wieder fort. Sie darf dann nach 2 Minuten langem Kochen nicht wieder erscheinen.

Als Endreaktion nimmt man eine hellrote Färbung der Flüssigkeit, welche man auch ohne große Übung durch die Papierfasern hindurch wahrnimmt, an; sehr deutlich ist sie erkennbar, wenn man sich die Fasern zu Boden setzen läßt. Starke Rotfärbung ist nur durch ziemlich kräftigen Natronüberschuß zu erzielen, zeitigt also zu hohe Resultate. Wer die Titration öfter ausgeführt hat, wird auch bei Anwendung einer so schwachen Titrierflüssigkeit, wie $^1/_{10}$-n. Natronlauge, niemals auch nur um einen Tropfen = 0,05 ccm über das Ende im Unklaren sein. Natürlich stünde nichts im Wege, die Lösung der abgewogenen 0,8 g Pyrit nicht in fünf Teile zu teilen, sondern ungeteilt mit $2^1/_2$ Litern Benzidinlösung zu fällen, um den Niederschlag sodann mit der vielen Chemikern geläufigeren $^1/_2$-n. Natronlauge zu titrieren. Indes glaube ich nicht, daß die Genauigkeit auf diese Weise erheblich steigt; sicher aber ist, daß man zum Filtrieren dieser großen Flüssigkeitsmengen viel mehr Zeit gebrauchen würde. Beschränken etwa durch Anwendung stärkerer Benzidinlösungen kann man diese Flüssigkeitsmengen aber nicht, weil in solchem Fall das Benzidinsulfat — ganz ähnlich dem Baryumsulfat — etwas Benzidinchlorhydrat mit niederreißen würde. Mit stärkeren Benzidinlösungen findet man also zu hohe Zahlen.

Ich halte es vielmehr für einen Vorteil, daß man von der in Lösung gebrachten Substanzmenge nur den fünften Teil verbraucht, also ohne wesentlichen Zeitverlust einige Kontrollbestimmungen vornehmen kann. Wägefehler können nämlich, da ein für allemal stets 0,8 g Pyrit abgewogen werden, nicht vorkommen, denn das, was man Wägefehler nennt, ist ja in Wirklichkeit stets ein Irrtum im Ablesen des Gewichtes; und der ist bei gerade 0,8 g ziemlich ausgeschlossen. Es ist daher unnötig, behufs einer Kontrollanalyse erneut Substanz abzuwägen; es reicht vielmehr hin, wenn man ein zweites Fünftel erneut titriert. Ausrechnungsfehler fallen ebenfalls fort; denn die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge gibt gerade den Schwefelgehalt des Pyrites an.

Die einzige Schwierigkeit, die dem Anfänger bei der Ausübung der Benzidinmethode begegnen kann, besteht darin, daß er, wenn er den Niederschlag zu trocken werden läßt, ihn durch Schütteln in Wasser nicht ganz verteilen und dann bei der Titration nicht vollkommen lösen kann. Er findet dann zu niedrige Zahlen. In diesem Fall sicht man aber zu Ende der Titration die Flitter von unzersetztem Benzidinsulfat in der Flüssigkeit herumschwimmen; man gewöhne sich also daran, nach solchen Resten zu suchen; findet man sie, so ist es immer noch möglich, sie durch Kochen mit kleinen Überschüssen von Natronlauge in Lösung zu bringen. Und der einzige Fehler, den man bei der Methode machen kann, besteht darin, daß, etwa durch Anwendung von zu schwacher Benzidinlösung, nicht alle Schwefelsäure gefällt wird. Daher versäume man nie, zum Filtrat Chlorbaryumlösung zu setzen, welche darin keinen Niederschlag hervor-

Digitized by Google

rufen darf. Erst nach etwa einer Viertelstunde zeigt sich in der Regel eine ganz geringe Trübung, ein Zeichen, daß schwefelsaures Benzidin doch an Schwerlöslichkeit vom Baryumsulfat noch übertroffen wird. Aber die Mengen, welche sich auf diese Weise der Bestimmung entziehen, sind ganz außerordentlich klein; sie belaufen sich meiner Schätzung nach auf 0,2% des Schwefelgehaltes und liegen damit weit innerhalb der Fehlergrenzen, welche für die Baryumfällung festgestellt sind. Einigermaßen kompensiert wird dieser Verlust dadurch, daß zur Rötung eines Breies von Filterfasern und Wasser mit Phenolphtalein, wie er hier vorliegt, 2—3 Tropfen $^1/_{10}$-n. Natronlauge, wieder entsprechend 0,12 bis 0,2% Schwefel erforderlich sind. Um so viel ist man also geneigt, den Schwefelgehalt zu hoch zu finden.

In der Tat ergab die Untersuchung eines Pyritmusters, welches ich dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim verdanke, und das nach Angabe des Herrn Direktor Lüty einen Schwefelgehalt von 49,3% besaß, stets 49,2—49,3 ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge.

Die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin gelingt nicht jedermann gleich das erste Mal; sie verlangt, daß man sich liebevoll mit ihr beschäftigt, und daß man sich der Eigenschaften des Benzidinsulfats, wie ich sie im vorstehenden gesucht habe auseinander zu setzen, der Löslichkeit in reinem Wasser, der Neigung zum Zusammenballen, stets bewußt bleibt. Wer aber einmal gelernt hat, die Methode zu beherrschen, der macht, außer in Fällen, wo das Benzidinverfahren sich verbietet, nie mehr eine Chlorbaryumfällung.

Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser.

Von Dr. F. Raschig-Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 27./1. 1906.)

Als zur Ausführung der vorstehenden Untersuchungen eine gewisse Menge verdünnter Benzidinlösung hergestellt werden sollte durch Verdünnen der starken Urlösung (40 g Benzidin im Liter) auf das Zwanzigfache, wollte es der Zufall, daß an Stelle von destilliertem Wasser zum Wasser der hiesigen Wasserleitung gegriffen wurde. Mein Erstaunen war nicht gering, als ich sah, daß die hergestellte schwache Benzidinlösung sich nach wenigen Augenblicken trübte und eine recht erhebliche Menge von Benzidinsulfat abschied; denn das hiesige Wasser gibt, uneingedampft, mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit eine Trübung und gehört daher keineswegs zu den schwefelsäurereichen Wässern. Und wenn ich auch von den vielen Schwefelsäurebestimmungen her, die ich schon mittels Benzidin gemacht habe, mit der großen Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats gerade in Benzidinlösungen vertraut war, so hätte ich doch nie geglaubt, dieselbe würde so weit gehen, daß schon in gewöhnlichem Trinkwasser Abscheidungen stattfänden.

Der aus 2 Litern Leitungswasser auf Zugabe von 100 ccm konz. Benzidinlösung entstehende Niederschlag wurde 15 Minuten nach Fällung abgesogen, in der üblichen Weise ausgewaschen und titriert. Er verbrauchte 10,4 ccm, in einem zweiten Fall 10,5 ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge, was einem Gehalt von 20,8 mg SO_3 im Liter Wasser entsprechen würde. Das Filtrat zeigte auf Chlorbaryumzusatz nach längerer Zeit eine sehr geringe Trübung; ein Teil der Schwefelsäure hatte sich also der Benzidinbestimmung entzogen. Um ein Urteil darüber zu erhalten, wie groß dieser Teil sei, wurde aus 2 Litern destilliertem Wasser und 10 ccm $^1/_{10}$-n. Schwefelsäure eine dem untersuchten Leitungswasser ähnliche Flüssigkeit hergestellt und in ihr durch 100 ccm konz. Benzidinlösung der Niederschlag hervorgerufen. Seine Titration ergab 9,2 ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge entsprechend 37 mg SO_3 an Stelle von 10 ccm entsprechend 40 mg SO_3, welche hinein gegeben waren. 1,5 mg SO_3 im Liter Wasser entziehen sich also der Bestimmung durch Benzidin; das untersuchte Ludwigshafener Leitungswasser enthält demnach $20,8 + 1,5 = 22,3$ mg SO_3 im Liter.

Damit ist eine einfache und schnell ausführbare Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser gegeben.

Man fügt zu der Wassermenge, die man in Untersuchung nehmen will, und die man, je nach dem Schwefelsäuregehalt, von 5 Litern bis auf $^1/_2$ Liter abstufen wird, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konz. Benzidinlösung, rührt um und läßt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 1,5 mg SO_3 oder weniger. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig Wasser nach und titriert ihn mit $^1/_{10}$-n. NaOH. Das Ergebnis rechnet man in mg SO_3 per Liter Wasser um — 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH entspricht 4 mg SO_3 — und fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu.

Sparsame Leute werden sich die klaren Filtrate, welche ja die verdünnte, sonst für Schwefelsäurebestimmungen, etwa im Pyrit, dienende Benzidinlösung vorstellen, aufheben.

Wie bei allen Benzidinfällungen stört auch hier ein im Wasser etwa vorhandener Eisengehalt. Aber auch hier kann man ihn unschädlich machen, indem man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1—2 ccm einer 1%igen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zufügt.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen a. Rh.

Zu dem Aufsatz des Herrn Dr. Winteler in dieser Z. **19**, 237 (1906) erhalten wir von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik folgende Erklärung:

Da Herr Winteler sich offenbar das Ziel gesetzt hat, die meisten Errungenschaften der letzten Jahrzehnte auf dem Schwefelsäuregebiet überhaupt als längst bekannt hinzustellen, und auch

Digitized by Google

in obigem Aufsatz nichts maßgebend Neues vorzubringen vermag, so könnten wir uns eigentlich damit begnügen, einfach auf die im Schlußsatz unserer ersten Erwiderung ausgesprochene Warnung zu verweisen. Immerhin sei noch folgendes bemerkt. Die von Herrn W i n t e l e r beliebte Bekrittelung der Originalität und Tragweite unseres Patents 113 933 muß wirkungslos abprallen an der Tatsache, daß die darin niedergelegte Erfindung bei Gelegenheit des Einspruchsverfahrens eingehend geprüft worden ist, und daß das Patentamt die Einsprüche und Beschwerden als völlig unberechtigt abgewiesen hat. Darin, daß alle Interessenten auch noch die fünfjährige Frist zur Erhebung einer Nichtigkeitsklage unbenutzt haben verstreichen lassen, liegt ein weiterer Beweis dafür, daß gegen die Patentfähigkeit unserer Erfindung mit Erfolg nicht anzukämpfen war. Es muß daher sehr seltsam berühren, wenn heute von einer an den seitherigen Erörterungen gar nicht beteiligten und damit auch wohl kaum genügend vertrauten Seite — der allerdings eigentümlicherweise ein Privatbrief der Firma Grillo zur Verfügung steht — diese res judicata nachträglich nochmals „im Interesse der historischen Wahrheit" zur Diskussion gestellt wird. Die neuerlichen Äußerungen des Herrn W i n t e l e r bringen statt einer sachlichen Widerlegung unserer Erwiderung in dieser Z. **18**, 1902 (1905) und unter Außerachtlassung der Tatsache, daß die erste Notiz in der Deutschen Industrie-Ztg. durch eine weitere Veröffentlichung von der Muldener Hütte selbst in derselben 1877, 437 dementiert worden ist, als Neues zwei Punkte: Erstens enthalten sie die schon wegen dieser Dementierung gänzlich gegenstandslose Bemühung, das Wort „Platinröhre" in „Röhre mit Platinasbest" umzudeuteln, obwohl es in der ersten Notiz in der Deutschen Industrie-Ztg. 1877, 405 klar und deutlich heißt, „daß die P l a t i n r ö h r e n, in denen der Asbest zum Glühen erhitzt wird............sehr bald angegriffen und zerstört werden". Daß jenes Verfahren tatsächlich in mit Kontaktmasse gefüllten P l a t i n r ö h r e n ausgeführt wurde, wird bestätigt durch eine Stelle in M u s p r a t t s Chemie **6**, 155 (1879), III. Aufl., wo es nach Besprechung des W i n k l e r schen Verfahrens bezüglich der diesem ganz entsprechenden Arbeitsweise von M e s s e l und S q u i r e wörtlich heißt:

„M e s s e l und S q u i r e führen den Prozeß in nachstehender Weise aus: Durchleiten des Schwefelsäuredampfes durch ein weißglühendes Platinrohr, Kondensation des Wasserdampfes aus dem Gasgemisch erst in einer Bleischlange, dann in einem Koksturm, in welchem konz. Schwefelsäure herabfließt, Durchführung der getrockneten Gase durch ein m i t p l a t i n i e r t e m B i m s s t e i n g e f ü l l t e s P l a t i n r o h r bei schwacher Rotglut und Auffangen des Schwefelsäureanhydrids in W o u l f f schen Flaschen. Eisen darf für Zersetzungsgefäße nicht angewendet werden, wohl aber Ton und Platin".

Zweitens teilt Herr W i n t e l e r einen — allerdings etwas unvollständig angeführten — Auszug aus dem oben erwähnten Brief der Firma Grillo mit. Wir geben denselben — lediglich unter Weglassung der am Schlusse angeführten Verkaufspreise — hier w ö r t l i c h wieder:

„Unter höfl. Bezugnahme auf die mit meinem Herrn Julius Grillo stattgehabte Unterredung erlaube ich mir hiermit, die demselben gestellten Fragen zu beantworten.

I. Die nach dem patentierten Verfahren dargestellte komprimierte flüssige SO_2 oder 100% SO_2-Gase, oder das zur Anhydridfabrikation nötige Gasgemisch ist in jedem Falle vollständig arsenfrei, ganz gleich, ob die angewandten Schwefelerze stark arsenhaltig sind oder nicht.

II. Die vorteilhafte Anwendung dieser reinen schwefligen Säure zur Anhydridfabrikation begrüngründet sich in folgender Weise:

a) gegenüber direkter Anwendung von Röstgasen oder Verbrennungsgasen von Schwefel.

1. Absolute Reinheit von Sublimationsprodukten, welche den Platinasbest versetzen und unwirksam machen.
2. Bedeutend höheres Ausbringen an Anhydrid, da das zur Anwendung kommende Gasgemisch viel konzentrierter ist. Die Röstgase haben höchstens ca. 8% SO_2 neben 8—9% O und 83—84% N; während das durch Mischen von reinem SO_2 und Luft erzeugte Gasgemisch theoretisch 29,6 Vol. SO_2 neben 14,8 Vol. O und 55,6 Vol. N enthalten muß.
3. Das gewonnene Anhydrid ist infolge der Reinheit der angewandten Gase chemisch rein.
4. Die nicht durch die Kontaktsubstanz in SO_3 übergeführten Gase bilden ein Gasgemisch, welches nach Zuführung der entsprechenden Menge Luft zur Kammersäurefabrikation in bezug auf den SO_2- und O-Gehalt noch weit günstiger zusammengesetzt ist, als die Röstgase von Pyrit. Außerdem ist diese Kammersäure wasserhell und frei von Arsen und Eisen.

b) gegenüber den durch Zersetzung von Schwefelsäure oder Sulfaten gewonnenen Gasen:

1. Wegfall der beiden von D e b r a y erwähnten Übelstände, welche die Schwierigkeit der Zersetzung von Schwefelsäure bei hoher Temperatur und die schlechte Haltbarkeit der hierzu verwandten Gefäße betreffen.
2. Wegfall der mechanischen und chemischen Einflüsse, welche der Platinasbest durch die mit übergerissenen Verunreinigungen der Schwefelsäure erleidet.
3. Konstanter Betrieb bei gleichmäßiger Ausbeute, da die aus der flüssigen SO_2 entwickelten Gase absolut frei von Verunreinigungen sind.
4. Billigere Herstellung des Anhydrids infolge der bereits erwiesenen billigen Herstellung der flüssigen, schwefligen Säure im Großbetrieb."

Zu diesem Brief, d e r d i e A n t w o r t a u f e i n e v o n u n s e r e r S e i t e g e s t e l l t e A n f r a g e war, ob die schweflige Säure der Firma Grillo frei von Arsen sei, bemerken wir, daß wir denselben im Einspruchsverfahren s e i n e m v o l l e n W o r t l a u t n a c h (wie oben) dem Kaiserlichen Patentamt gerade zum Beweise dafür mitgeteilt haben, daß die genannte Firma, die nur einzelne Stellen aus dem Brief bekannt gab, z u U n r e c h t aus demselben a b z u l e i t e n v e r s u c h t e, sie habe die giftartige Schädlichkeit des Arsens für die Kontaktmasse damals (1886) schon erkannt gehabt.

Digitized by Google

Die Firma Grillo verwechselte hierbei, wie dies nunmehr auch Herr W i n t e l e r wieder tut, die bereits früher bekannte und recht selbstverständliche Schädlichkeit von S u b l i m a t i o n s p r o d u k t e n, welche geeignet sind, die Kontaktmasse m e c h a n i s c h z u v e r s t o p f e n, und deren Entfernung von jeher selbstverständlich war (siehe z. B. L u n g e, Handbuch der Sodaindustrie S. 601 (1879); S. 785 (1893), sowie obigen Brief unter IIa 1.) mit der spezifischen Wirkung des Arsens als K o n t a k t g i f t, welche erst R. K n i e t s c h hier erkannt hat, und welche schon durch solche Mengen des in den vorbehandelten Gasen noch enthaltenen Arsens eintritt, die m e c h a n i s c h o h n e W i r k u n g sind, und deren Entfernung vor unserer Erfindung nach Ausweis der Literatur weder als notwendig, noch gar als möglich galt. Die in dieser neuen Erkenntnis liegende Bedeutung des Patents 113 933 ist im übrigen von den wissenschaftlichen und technischen Autoritäten längst anerkannt (vgl. L u n g e, Sodaindustrie **1**, 893 [1903]). Daß die Firma Grillo die Arsenfreiheit ihrer Gase nur in dem Sinne als Vorteil hervorhob, daß mit Hilfe derselben, wie von uns gewünscht, a r s e n f r e i e S c h w e f e l s ä u r e gewonnen werden kann (vgl. Brief unter IIa 3. und 4.), und daß sie auch nicht etwa bereits mit der Stelle im Briefe unter IIb 2. „unter den chemischen Einflüssen" eine spezifische Schädlichkeit des Arsens gemeint haben konnte, von der sie doch andernfalls zweifellos ausdrücklich gesprochen hätte, geht u. a. mit a b s o l u t e r S i c h e r h e i t daraus hervor, daß die genannte Firma auch im Einspruchsverfahren noch (1900!) die Schädlichkeit des Arsens d i r e k t b e s t r i t t e n h a t und als wahren Feind der Kontaktmasse die Kieselsäure (die, beiläufig bemerkt, auch bei unserem Verfahren entfernt wird) bezeichnete. Es wurde deshalb auch seitens der Beschwerdeabteilung des Kaiserlichen Patentamts in der Begründung für die definitive Zurückweisung des Grilloschen Einspruchs (besonders auch mit Rücksicht auf Arsen) ausdrücklich gesagt:

„Ferner konnte n i c h t a l s e r w i e s e n erachtet werden, daß die N o t w e n d i g k e i t d e r v o l l s t ä n d i g e n R e i n i g u n g der zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid zu benutzenden Gase vor dem Tage der Anmeldung b e k a n n t g e w e s e n i s t."

Daß die Firma Grillo die spezifische Schädlichkeit des Arsens überhaupt erst lange nach Einreichung unseres Patents 113 933 (vom 22./7. 1898) zugegeben hat, geht aus den Darlegungen von G. C. S t o n e, der mit der Firma Grillo in Beziehung steht, in dem J. Soc. Chem. Ind. 1903 klar hervor. Es heißt dortselbst S. 350, Spalte 2, Abs. 2 in deutscher Übersetzung:

„Die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k, die mit spanischen Pyriten arbeitete und fand, daß das darin enthaltene Arsen die Kontaktmasse sehr schnell ruinierte, arbeitete ein Reinigungsverfahren aus, dessen Hauptzweck die Entfernung des Arsens war. In Hamborn (d. h. auf den Werken der Firma Grillo), wo arsenfreie Zinkblende als Schwefelquelle benutzt wurde, war man auf diese Schwierigkeit nicht gestoßen, und lange Zeit glaubte S c h r ö d e r [1]) nicht, daß Arsenik genierte. Er stützte seine Ansicht auf einen kurzen Versuch, der in Hamborn angestellt wurde mit Gas, das teilweise aus arsenhaltigen Pyriten gewonnen wurde, wobei die Zeit nicht genügend lang war, um dem Arsen einen schädlichen Einfluß auf die Kontaktmasse zu ermöglichen. Als S c h r ö d e r s Verfahren in Amerika versucht wurde, ergab sich bald der zerstörende Einfluß des Arsens, und ein Verfahren zur Entfernung desselben wurde gefunden."

Wir müssen sonach mit aller Entschiedenheit gegen die Art und Weise protestieren, wie Herr W i n t e l e r die „historische Wahrheit" festzustellen sucht, und können es im übrigen jedem objektiven Leser füglich überlassen, nach dem mitgeteilten „historischen" Material zu beurteilen, wer zuerst die giftartige Wirkung des Arsens auf die Kontaktmasse erkannt und Mittel zu dessen möglichst vollkommener Beseitigung aufgefunden hat.

Über die geradezu unglaubliche Verkennung p a t e n t r e c h t l i c h e r Verhältnisse, welche darin liegt, daß Herr W i n t e l e r meint, der Schutz des Patents 113 933 erstrecke sich nur auf die „absolute" Entfernung aller Verunreinigungen der Röstgase, nicht aber auf die Entfernung solcher Verunreinigungen bis auf „Spuren", die nicht mehr schädlich wirken, braucht hier kein Wort verloren zu werden. Es muß nur sehr eigentümlich erscheinen, daß sich jemand dazu bereit findet, die schwere Verantwortung zu übernehmen, die darin liegt, andere öffentlich zur Verletzung von Patentrechten und damit zu Handlungen förmlich aufzufordern, welche von unserer Seite selbstverständlich mit aller Strenge gerichtlich verfolgt werden müßten.

Die Angelegenheit ist damit an dieser Stelle für uns abgeschlossen.

[1]) Chemiker jener Werke und Miterfinder des in dem oben citierten Briefe der Firma Grillo uns angebotenen Verfahrens.

Referate.

I. 1. Allgemeines.

Paul Diergart. *Ὀρείχαλκος* **und** *ψευδάργυρος* **in chemischer Beleuchtung.** (Philologus, Zschr. f. d. klass. Altertum, Jahrg. 64, **1**, 150—153, 1905. Lpzg.-Dieterich.)

Auf Anregung von altphilologischer Seite werden die Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen mitgeteilt, die in der Z. f. ang. Chem. 1901, H. 52 bis 1903, H. 15, sowie im J. prakt. Chem. 1902, 339 bis 1903, 432 ausgeführt wurden und in den Mitt. z. Gesch. d. Med. u. d. Naturwissenschaften 1903, 36. 174 verschiedenerseits eingehende Besprechung erfahren haben, ferner in E. v. M e y e r s Gesch. d. Chemie 3. Aufl. 1905, Fr. S t r u n z' Naturbetrachtung und Naturerkenntnis im Altertum 1904, u. a. G e s a m t e r g e b n i s von alle dem ist: *ὀρείχαλκος* —aurichalcum ist erst vom 1. vorchristlichen Jahrh. ab aufwärts mit Sicherheit als das, was wir heute Messing nennen, zu erkennen. Was *ὀρείχαλκος* in

Digitized by Google

der klassischen Zeit bedeutet hat, diese Frage ist nach wie vor offen geblieben. Der strabonische *ψευδάργυρος* ist kein Zink gewesen, eine dritte Arbeit über *ψευδάργυρος* seitens des Verf. steht bevor.

H. Rupe. Notiz über die chemische Untersuchung prähistorischer Gräberfunde von Castaneda (Süd-Graubünden). (Sonderabdr. a. d. „Verhandl. d. Naturf.-Ges. in Basel" **18**, 1. Heft. 13 S. 8°.)

Eine sehr gründliche und grundlegende experimentelle Studie, die wieder ein kräftiges Beweisstück für den großen Wert chemischer Analysen für vorgeschichtliche Fragen liefert. Das Kupfer einer kupfernen Armspange aus Castaneda — Ende Bronzezeit bis in die Eisenzeit hinein — stammt wahrscheinlich aus den toskanischen Minen von Campiglia Marittima, ebenso wie die übrigens „guten" Bronzen aus Castaneda gleicher Zeit, die zweifellos Erzeugnisse aus etruskischen Werkstätten waren. Die Untersuchung des Eisens aus jenen Gräbern hat ergeben, daß dasselbe sehr wahrscheinlich aus den Erzen von Elba herrührt. Die Methode, wie der Verf. seine chemisch-prähistorische und keineswegs einfache Frage behandelt hat, ist mustergültig. Ein Abdruck der Analysenergebnisse ist u. a. in der Zeitschrift „Museumskunde" 1905, **3**, 178 erfolgt. *Paul Diergart.*

F. v. Lerch. Über das ThX und die induzierte Thoraktivität. (Wiener Monatshefte **24**, 899—929. 23./9. 1905. Wien.)

Das aus einer Lösung mit Ammoniak gefällte Thorium zeigt bekanntlich nur schwache Aktivität und spurenweise Emanation, während sich im eingedampften Filtrat ein intensiv aktiver, stark emanierender Körper, das ThX, vorfindet. Die Aktivität des frisch gefällten Thoriums steigt mit der Zeit an, die des ThX nimmt ab. Die scheinbar konstante Aktivität des Thoriums besteht also in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen vergehendem und sich bildendem ThX. Aus ThX bildet sich weiter die Emanation, aus dieser die induzierte Aktivität. Das ThX ist also chemisch vom Thorium verschieden, es wird durch Ammoniak nicht gefällt; die Emanation verhält sich wie ein Gas, die induzierte Aktivität wie ein fester Körper. Die Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des ThX, besonders bezüglich seiner Unterschiede gegenüber der induzierten Aktivität haben ergeben, daß es sich weder durch Metalle, noch durch Elektrolyse aus seiner sauren Lösung ausfällen läßt, wohl aber scheidet sich auf diese Weise induzierte Aktivität ab. Das ThX muß also als das elektrochemisch Unedlere betrachtet werden. Aus alkalischer Lösung dagegen gelingt die ThX-Abscheidung. Aus Induktionslösungen kann man durch Elektrolyse und Metalle Ausfällung von Aktivitäten erhalten, die ein schnelleres Abklingen zeigen, als der gewöhnlichen Induktion entspricht. Aktive Niederschläge, die langsamer als in einer Stunde und schneller als in 10,6 Stunden auf die Hälfte fallen, lassen sich durch eine Superposition einer in 1 Stunde und einer in 10,6 Stunden auf den halben Wert sinkenden Aktivität erklären. *Bucky.*

Heinrich Mache und **Stefan Meyer. Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie.** (Wiener Monatshefte **24**, 891 bis 897. 23./9. 1905. Wien.)

Im Anschluß an ihre Veröffentlichung über den Emanationsgehalt der Thermen der wichtigsten böhmischen Bäder (Sitzungsber. der Wiener Akademie **114**, IIa, 355 [1905]), geben die Verff. jetzt die Resultate ihrer Untersuchungen über das radioaktive Verhalten der Quellen und Gase von Fischau, Vöslau, Baden und zweier Wiener Brunnenwässer an. In einer Tabelle sind die Werte für die elektrische Zerstreuung in Volt pro $^1/_4$ Stunde für die Kapazität 11,72 cm der Anordnung, bezogen auf 1 l Wasser (resp. Gas), und die Werte des erhaltenen Sättigungsstroms in absoluten elektrostatischen Einheiten übersichtlich zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß der Emanationsgehalt der Badener (schwefelhaltigen) Quellen bedeutend größer ist, als der der Vöslauer und Fischauer. Die letzteren (indifferenten!) Thermen sind voneinander nicht wesentlich verschieden. Ob der relativ große Emanationsgehalt Badens mit dem Schwefelgehalt zusammenhängt läßt sich vorderhand nicht entscheiden. Das Verhältnis des Emanationsgehalts gleicher Volumina von Wasser und Gas (a) ist bei allen Quellen angenähert dasselbe und entspricht dem normalen Gleichgewichtszustande bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 0,27). Solche oder höhere Zahlen für a haben die Verff. bis jetzt bei allen Untersuchungen gefunden, während man aus der Abhandlung F. Henrichs über die Wiesbadener Thermen (diese Z. **17**, 1757 [1904]) für a abnorm niedrige Zahlen ausrechnet. Es ist daher die Annahme, daß in Wiesbaden das Gas das primär aktive ist, und das Wasser seinen Emanationsgehalt erst dem aufsteigenden Gase entnimmt, zulässig. Alle diese Tatsachen werden vielleicht von großer Bedeutung, wenn man erst weiß, welche Rolle die Radioaktivität bei der Hydrotherapie spielt. *Bucky.*

James Stirling. Temperaturen im Erdinnern. (Eng. Min. Journ. **79**, 745. 20./4. 1905.)

Verf. stellte in den tiefen Gruben von Bendigo Versuche an, um die Frage zu entscheiden, ob die bestehenden Ansichten über die möglichen Tiefen beim Bergbau auf Richtigkeit beruhen. In verschiedenen Tiefen nimmt die Temperatur verschieden rasch zu, im Durchschnitte nach den Messungen des Verf. für 243 Fuß um 1°. Nach Ansicht des Verf. sind es nicht in erster Linie die Förderungsgeschwindigkeiten, welche den Abbau in sehr großen Tiefen verhindern, sondern der ungeheure Druck und die Temperatur. Die verschiedene durchschnittliche Zunahme der Temperatur mit der Tiefe wird in einer Zusammenstellung angegeben, aus welcher sich der Durchschnitt von 154,5 Fuß für 1° Temperaturerhöhung ergibt. *Ditz.*

Laboratoriumszentrifuge mit Schneckengetriebe zu wissenschaftlichen Untersuchungen. (Nr. 163 931. Kl. 42*l*. Vom 24./4. 1904 ab. Firma Franz Hugershoff in Leipzig.)

Patentanspruch: Laboratoriumszentrifuge mit Schneckengetriebe zu wissenschaftlichen Untersuchungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Antrieb der Schnecke durch ein Stiftenrad erfolgt, dessen Stifte mit Spielraum in das Schneckengewinde eingreifen. —

Das Stiftrad gestattet dem bisher üblichen Schneckenrad gegenüber ein bequemeres Ein- und Ausrücken und vermeidet den dadurch herbeige-

Digitized by Google

führten starken Verschleiß der Zähne des Schneckenrades und des Gewindes der Schnecke. Außerdem ist die Herstellung der Stiftenräder einfacher und billiger, da das kostspielige Fräsen fortfällt; auch läßt sich ein einzelner Stift leichter und billiger ersetzen als ein ausgebrochener, gefräßter Zahn.

Wiegand.

Heber mit Gummisaugball. (Nr. 165 202. Kl. 12*f*. Vom 28./10. 1903 ab. Albert Kahlert und Josefine Pauline Mayer geb. Schmid in Hamburg.)

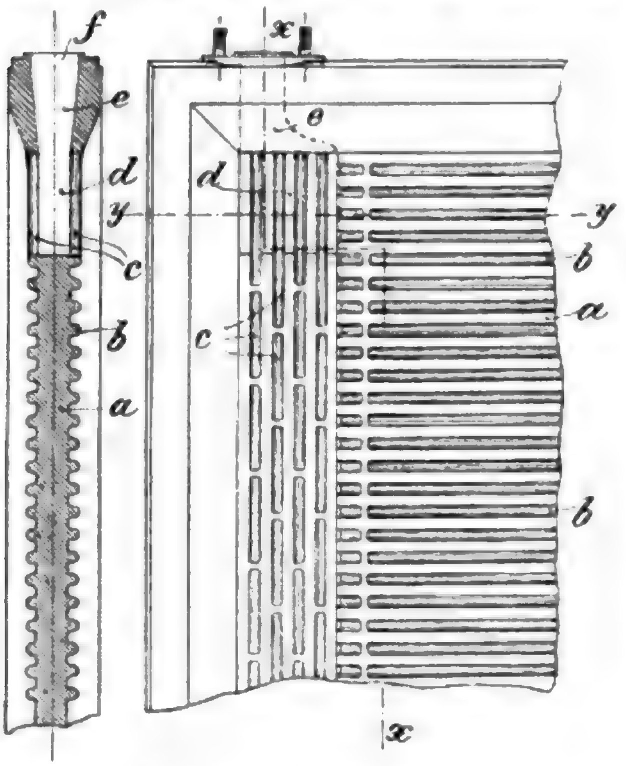
Patentanspruch: Heber mit Gummiausgball, dadurch gekennzeichnet, daß der Saugball mit einer Feder umgeben ist, um seine Elastizität zu erhöhen und den Heber so für das Abfüllen schwerer Flüssigkeiten (wie Säure und dergl.) geeignet zu machen. —

Die vorliegende Anordnung hat außer den angegebenen den ferneren Vorzug, daß der Ball nur so klein zu sein braucht, daß er bequem mit der Hand umspannt werden kann, während reine Gummibälle mit so dicken Wandungen, daß sie auch schwere Flüssigkeiten nach oben saugen, einen entsprechend größeren Umfang erhalten müssen. *Wiegand.*

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Gerippte Filterplatte für Filterpressen. (Nr. 163 267. Kl. 12*d*. Vom 24./10. 1903 ab. Badische Maschinenfabrik und Eisengießerei vormals G. Sebold und Sebold & Neff in Durlach.)

Patentanspruch: Gerippte Filterplatte für Filterpressen, bei welcher an der oder den Flüssigkeits-

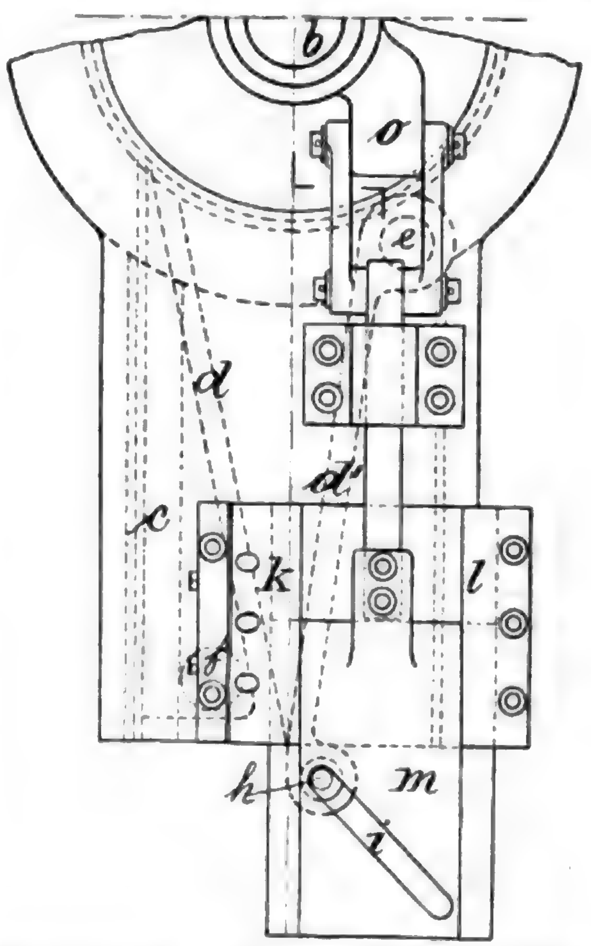


laufstellen der Platte durch Materialaussparung zwischen und unterhalb der Rippen ein mit den Ausflußöffnungen verbundener Hohlraum geschaffen ist, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer oder auf beiden Seiten der Platte die in der Nähe des Plattenrandes liegenden und zwecks leichteren Ablaufes des Filtrats winklig zu den übrigen Rippen (a) der Platte verlaufenden Rippen (c) über dem Hohlraum (d), dessen Breite größer als die Breite der Ausflußöffnung (f) ist, als abnehmbare durchbrochene oder rostartige Platten ausgebildet sind. —

Die Anordnung der abnehmbaren Platten erleichtert die Reinigung, während die Verbreiterung des Hohlraumes (d) einen gleichmäßigeren Ablauf ermöglicht. *Karsten.*

Schleudermaschine mit mehreren Schleuderkammern. (Nr. 162 699. Kl. 85*c*. Vom 5./4. 1903 ab. Hermann Shäfer in Köln-Riehl. Zusatz zum Patent 153 081 vom 1./1. 1903.)

Patentanspruch: Schleudermaschine mit mehreren Schleuderkammern nach Patent 153 081, dadurch



gekennzeichnet, daß die bewegliche Verschlußwand (d') jeder Schleuderkammer durch einen schieber- oder hebelartigen Riegel (m) vermöge der Fliehkraft selbsttätig in der Verschlußlage gehalten wird. —

Der Riegel m hält die drehbare Wand d' fest, da er durch die Fliehkraft nach außen gedrängt wird. Wird er nach innen gezogen, so dreht sich die Wand d', indem der Stift h in dem schräg liegenden Schlitz i gleitet. Wird der Riegel wieder freigegeben, so schließt er die Wand d' wiederum. *Karsten.*

Vorrichtung zur Trennung von Gasgemischen in ihre Bestandteile. (Nr. 164 382. Kl. 17*g*. Vom 1./8. 1901 ab. Raoul Pierre Pictet in Wilmersdorf b. Berlin.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Trennung von

Digitized by Google

Gasgemischen in ihre Bestandteile durch Verflüssigung und darauf folgende fraktionierte Destillation in einzelnen Verflüssigern, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere voneinander unabhängige, mit Regelventilen versehene Schlangen innerhalb der Verflüssiger angeordnet sind, durch die das zu verflüssigende Gasgemisch hindurchgeht, zum Zwecke, die Verdampfung in jedem einzelnen Verflüssiger verstärken oder vermindern oder ganz ausschalten zu können. —

Der Apparat, der in der Patentschrift, auf die wegen der Einzelheiten verwiesen werden muß, sehr eingehend beschrieben und dargestellt ist, soll den Übelstand vermeiden, daß, wie bei einer einzigen ungeteilten Schlange, durch kleine Störungen vollständige Betriebsunterbrechungen eintreten, und außerdem eine bessere Regelung des Trennungsvorganges ermöglichen. *Karsten.*

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

J. B. C. Kershaw. Die Electrolytic Alkali Co. (Electrical World and Engineer **46**, 101—102. 15./7. 1905.)

Der Aufsatz enthält eine illustrierte Beschreibung der Fabrik der genannten Gesellschaft zu Middlewich, Cheshire, England. Die Lauge wird direkt aus den der Gesellschaft gehörigen Salzquellen in die Hargreaves-Bird-Zellen gepumpt, von denen 250 vorhanden sind; $^2/_3$ davon sind in beständiger Tätigkeit. Die Zelle ist 10 Fuß (=3,048 m) lang, 5 Fuß (=1,524 m) tief und 14 Zoll (=0,3656 m) breit. Mit je 14 Zellen wird in einer Reihe gemeinschaftlich operiert, wobei immer 2 für Reinigungs- und Reparaturzwecke in Reserve gehalten werden. Die normale Stromstärke beträgt 2000 Amp., die von einer der beiden vorhandenen Dynamos geliefert wird; die E. M. K. für die Zellen schwankt zwischen 4—4,5 Volt und jede derselben zersetzt 220 Pfd. Salz innerhalb 24 Stunden. Die Zellen bestehen aus einem engen von 2 Diaphragmas eingeschlossenen inneren Raum, der die als Anoden dienenden Gaskohleblöcke enthält, und 2 äußeren Kathodenräumen. Der Innenraum wird mit Lauge gefüllt. In die Außenräume werden Dampf und CO_2-Gas geleitet und das auf den Gazekathoden ausgeschiedene Natriumcarbonat wird alsbald durch den Dampf aufgelöst und fortgewaschen. Die Lösung gelangt sodann in einen Gefrierapparat, um eine möglichst große Ausbeute von Kristallsoda zu liefern, worauf die Mutterlauge fortgeworfen wird. Die Diaphragmas halten 30—40 Tage, die Anoden ungefähr ebenso lange. Verf. gibt die Ausbeuten der verschiedenen Verfahren für die elektrolytische Zersetzung von Salzlaugen folgendermaßen an: Amp.-Stunden-Ausbeute: Castner-Kellner 91%, Hargreaves-Bird 80%, Rhodin 90,2%, Aussigbell (Glochanverfahren) 87,5%, Acker 91,6%; — Watt-Stunden-Ausbeute: 52,3 bzw. 54, bzw. 41,4, bzw. 40,9 und bzw. 54,9%. *D.*

W. Richards und R. C. Wells. Eine Revision des Atomgewichts von Natrium und Chlor. (Am. Chem. J. **34**, 99. 1905. Orig.-Publikation 28, of the Carnegie Institution Reports.)

Verff. wurden zu ihrer Arbeit veranlaßt durch einen unerklärlichen Unterschied in der Zusammensetzung eines sehr reinen Musters von Bromnatrium gegenüber den von Stas erhaltenen Werten.

Sie weisen darauf hin, daß Stas' Reinigungsmethoden in einigen Fällen kritisch anfechtbar sind. Sein NaCl hat sicher Spuren von Platin enthalten, sein Silber durch Okklusion Sauerstoff, den er zwar in Rechnung setzte, aber mit den zu niedrigen Dumasschen Werten. Auch wird es noch Reste der Mutterlauge enthalten haben. Verff. stellten sich Muster von NaCl und Ag auf verschiedenen Wegen nach ihren bekannten, subtilsten Verfahren her. Sie suchten auf zwei verschiedenen Wegen Ag, Cl und Na titrimetrisch aufeinander zu beziehen, da hierbei alles Sammeln, Auswaschen und Wägen der Niederschläge fortfällt, und die Genauigkeit sehr groß zu sein scheint, wenn nur der Endpunkt definiert ist. Sie weisen nach, daß Stas hier ein Fehler unterlaufen ist.

Die beiden von ihnen gefundenen Mittelwerte differierten unter sich und von dem Stasschen stärker, als die Versuchsfehler es zuließen. Verff. bestimmten deshalb das Atomgewicht von Chlor gewichtsanalytisch durch Synthese von AgCl, 7mal durch Fällen aus einer Lösung von reinem Ag in reiner HNO_3 mit reiner HCl, Filtrieren und Wägen, 3mal nach derselben Methode, ausgeführt in einem Quarzgefäß, in dem alle Operationen vorgenommen wurden, und das AgCl getrocknet und gewogen werden konnte, ohne es während des ganzen Prozesses daraus zu entfernen.

Für Ag = 107,92 wird nach diesen Bestimmungen Cl = 35,470 und um 0,095% höher als der Stassche Wert. Aus dem Verhältnis von AgCl zu NaCl — 100,00 g AgCl aus 40,78 g NaCl — berechnet sich mittels des neuen Wertes für Chlor das Atomgewicht von Na zu 23,004, während der aus dem Verhältnis von Ag zu AgCl errechnete Wert 23,007 ist. Verff. halten letzteren für genauer, da kein Einschluß von $NaNO_3$ stattfinden konnte. Ihre neuen Werte für Na und Cl sind deshalb folgende

	Ag = 107,92	Ag = 107,930
Na	23,006	23,008
Cl	35,470	35,473

Herrmann.

Ernst Pieszczek. Zur Natur der farbigen Steinsalze. (Pharm. Ztg. **50**, 929—930. 4./11. 1905. Halle/S.)

Über die Ursache der blauen und grünen Färbung der Steinsalze ist man noch verschiedener Meinung. Credner[1]) schreibt sie kleinen Mengen von Kupferverbindungen oder auch Bitumen zu, ein anderer sucht den Grund der blauen Färbung in der Anwesenheit eines gasförmigen Stoffes unbekannter Natur, während neuerdings nach H. Siedentopf[2])-Jena auf Grund der Untersuchungen mit dem von ihm erfundenen Ultramikroskop die färbende Ursache der Steinsalze in feinen Schüppchen oder Nädelchen von metallischem Natrium, welche zwischen den ultramikroskopischen Lamellen des Salzes regellos eingelagert sind, zu suchen ist. Verf. nun untersuchte

[1]) Elemente der Geologie, 4. Aufl.

[2]) Chemiker-Ztg. **29**, Heft 77 u. 80 (1905). Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte

Digitized by Google

hellblau geflecktes Steinsalz aus Bex in der Schweiz und ein teils fast gleichförmig indigoblaues teils schwarzblau durchbrochenes Steinsalz aus Staßfurt. Er fand folgendes: D_{12}.2,15, in Benzol bestimmt; das gefärbte Salz löste sich unter Knistern und Entwicklung zahlreicher farbloser Gasbläschen völlig farblos und klar auf. Die Lösung reagierte alkalisch und hinterließ wiederum einen völlig farblosen Salzrückstand. Cu ließ sich in einer solchen Lösung nicht nachweisen.

Beim mehrstündigen Erhitzen des fein zerriebenen bläulichen Steinsalzes auf 115° trat keine Farbenveränderung ein, wohl aber beim schwachen Glühen. Es hinterblieb eine bräunlich gefärbte Masse, in der sich Spuren von Eisenoxyd und Kohle nachweisen ließen, was jedoch Verf. auch in farblosem Steinsalz anderer Herkunft konstatieren konnte. Es gelang ihm jedoch nicht, einen Stoff zu isolieren, der die blaue Farbe bedingte. — Die Färbung roten Steinsalzes führt Verf. lediglich auf Eisenoxyd zurück; niemals konnte er gleichzeitig Mangan konstatieren. *Fritzsche.*

B. Larsen. Analyse von Calciummetall. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. **15**, 244—246. Wien.) Verf. hat das von den elektrochemischen Werken in Bitterfeld nach dem Verfahren von Rathenau hergestellte Calcium untersucht. Das Metall kommt in Stangen von ca. 3 cm Durchmesser in den Handel und ist äußerlich mit einer dünnen Schicht von Oxyd und Carbid bedeckt, die sich mit dem Messer nur schwer entfernen läßt. Zur Analyse wurden Stücke von 6—8 g sehr rasch auf einem Amboß abgeschlagen und unter Steinöl aufbewahrt. Die Schnittflächen änderten sich bei dieser Operation kaum merklich. Die Analyse ergab:

Calcium	99,64%
Eisen	0,20%
Mangan	0,09%
Kieselsäure	0,06%
Carbidkohlenstoff	0,04%

Der Gehalt an Calciumcarbid beträgt 0,11%. Der Gehalt an Mn kann möglicherweise von dem zum Zerkleinern verwendeten Stahl herrühren. *Wiesler.*

Otto Brill. Über die Dissoziation der Carbonate der Erdalkalien und des Magnesiumcarbonats. (Z. anorg. Chem. **45**, 275—292. 5./6. [21./3.] 1905. Göttingen. Universitätsinstitut für physikal. Chemie.)
In einem winzigen Platintiegelchen wurden 2 bis 3 mg des zu untersuchenden Carbonats auf der Nernstschen Mikrowage (Berl. Berichte **36**, 2086 [1903]) abgewogen und dann 10 Min. bei gemessener, konstanter Temperatur in einem elektrischen Platindrahtofen (Z. f. Elektrochem. **7**, 253 [1901]) erhitzt. Nach dem Herausnehmen wurde wieder gewogen und die Wägungen in Abständen von $^1/_2$ Minute mehrmals wiederholt. Der gültige Anfangswert konnte so durch Extrapolation leicht gefunden werden. Aus der Gewichtsabnahme beim Glühen konnte die Dissoziationstemperatur des Carbonats (als solche bezeichnet der Verf. die Temperatur, bei der der Druck der Kohlensäure gleich einer Atmosphäre wird) ermittelt werden.

1. Calciumcarbonat. Isländischer Doppelspat wurde in Säure gelöst und durch Fällen mit Ammoniumcarbonat ein chemisch reines Calciumcarbonat erhalten. Es wurde bei 150° getrocknet. Die Dissoziationstemperatur wurde bei 825° gefunden. Bei diesem Punkt verliert das Carbonat alle Kohlensäure. Die Existenz basischer Carbonate, die für das Totbrennen des Kalkes zuweilen verantwortlich gemacht werden, ist danach ausgeschlossen. Vielmehr scheinen sich in der Technik bei höherer Brenntemperatur Kalksilikate zu bilden. (Vgl. Herzfeld, Z. f. Rübenzuckerind. 1897, 747).

2. Strontiumcarbonat. Das Präparat war gewonnen aus reinstem SrO, durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniumcarbonat; es war bei 150° getrocknet. Die Dissoziationstemperatur liegt bei 1155°. SrO griff über 1200° das Platintiegelchen an. Basische Carbonate bilden sich nicht.

3. Das Baryumcarbonat greift das Platin noch stärker an, als das Strontiumsalz. Die früher von anderen angegebene „Zersetzungstemperatur", 1450°, konnte annähernd bestätigt werden.

4. Magnesiumcarbonat. Zwei Präparate durch Trocknen von $MgCO_3.3H_2O$ im CO_2-Strom bei 225°, und durch Erhitzen von Ammoniummagnesiumcarbonat auf 130 bis 140° erhalten (Engel, Compt. r. d. Acad. d. sciences **129**, 598 [1899]), zeigten ein unregelmäßiges Verhalten; ihre Dissoziationstemperatur lag bei ca. 445°. Um ein gefälltes Produkt zu erhalten, wurde basisches Magnesiumcarbonat bei 230° im CO_2-Strom längere Zeit erhitzt. Die Untersuchung des so gewonnenen Produktes ergab, daß die Zersetzung des Magnesiumcarbonats stufenweise erfolgt unter Bildung einer ganzen Reihe von basischen Verbindungen. Die Zersetzung beginnt bei 265° unter Bildung der kohlensäurereichsten Verbindung: $10\,MgO.9\,CO_2$, und endet mit der Dissoziation des kohlenärmsten $7\,MgO.CO_2$ bei 510°.

5. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien und des Magnesiums. Die Erdalkalien wurden mit Ammoniumcarbonat gefällt, sorgfältig gewaschen, bei 200° getrocknet und gewogen. Dann wurden 2—3 mg des Carbonatgemisches auf der Mikrowage abgewogen und je 10 Min. bei 920° und bei 1170° im CO_2-Strom erhitzt. Der Gewichtsverlust nach dem ersten Erhitzen entspricht der Menge $CaCO_3$; nach dem zweiten ist das $SrCO_3$ zersetzt, $BaCO_3$ bleibt unzersetzt. Die Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. Sie ist besonders da zu empfehlen, wo geringe Mengen eines der Erdalkalimetalle zugegen sind (z. B. wenig Ca neben viel Sr), oder wo nur geringe Substanzmengen zur Verfügung sind. Für die Bestimmung des Magnesiums sollen später Einzelheiten gegeben werden. *Sieverts.*

E. B. Wilson. Asbest. (Mines and Minerals **25**, 54 bis 55. Sept. 1905.)
Verf. beschreibt die verschiedenen Arten von Asbestmineralien (Amphibol, Chrysotil, Actinolit, Pyroxene) und ihre charakteristischen Eigenschaften. Der 2. T. des Aufsatzes berichtet über die Behandlung von Amphibolasbest auf der Hütte der American Asbestos Co. zu Bedford, Virginia. *D.*

Digitized by Google

E. Colonna. Über einige Acetate und Formiate. (Gaz. chim. ital. **35**, II. 224.)

Es wurden Zinnoxydulacetat, Zinnoxydulformiat, Wismutacetat und Wismutformiat dargestellt. $Sn(C_2H_3O_2)_2$, durch Wirkung konz. Essigsäure auf Zinnstaub gewonnen, ist eine weiße Masse welche, durch Destillation weiße, seidenartige Nadeln liefert — Schmelzpunkt ca. 170°; ist in Essigsäure löslich, in Wasser unlöslich. $Sn(CO_2H)_2$ in derselben Weise gewonnen, läßt sich aus der Lösung von Sn in reiner Ameisensäure in Form von kleinen Kristallen ausscheiden, welche sich in Wasser nur teilweise lösen und bei 140—145° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. — $Bi(C_2H_3O_2)_3$ wurde analog aus reiner Essigsäure und Wismut gewonnen. Aus dieser Lösung scheiden sich weiße, in Wasser unlösliche, durch Wärme zersetzbare Kristalle aus. $Bi(CO_2H)_3$ ist in seinen Eigenschaften dem Acetat sehr ähnlich. *Bolis.*

F. Haber und **G. von Oordt. Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.** (Z. anorg. Chem. **47**, 42—44. 8./8. [3./10.] 1905. Karlsruhe und Mannheim.)

Im Anschluß an ihre früheren Mitteilungen über denselben Gegenstand (Z. anorg. Chem. **43**, 111 [1905] und **44**, 341 [1905]; Ref. diese Z. **18**, 705 u. 1905 [1905]) weisen die Verff. einen Einwurf von P e r m a n (Proc. Roy. Soc. **76**, 167 [1905]) zurück, daß sie der Bedeutung des Wasserdampfes für die Ammoniakbildung nicht genügend Beachtung geschenkt hätten. Ferner hat L e r m a n die thermodynamischen Rechnungen der Verff. ablehnend beurteilt. Sie erklären diese Kritik für unbegründet. *Sieverts.*

H. D. Gibbs. Die Siedepunkte von Ammoniak, Methylamin, Methylchlorid und Schwefeldioxyd. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 851 [1905].)

Die Gase wurden Stahl- oder Glaszylindern entnommen, durch sorgfältig präparierte Asbestfilter geleitet, kondensiert und in ein D e w a r - W e i n h o l d sches Gefäß gebracht, dessen inneres Rohr elektrisch geheizt werden konnte. Die benutzten Thermometer waren bis auf eins von der Reichsanstalt geprüft. Den einzelnen Versuchsergebnissen schickt Verf. eine erschöpfende Literaturangabe der früheren Versuche, diese Konstante zu bestimmen, voraus. NH_3 und CH_3NH_2 wurden mit Natrium vollkommen getrocknet; Pyridin war in ersterem nur in allergeringsten, analytisch kaum nachweisbaren Spuren zugegen. Für NH_3 findet Verf. —33,46° bei 760 mm Druck, für Methylamin —6,7° bei 757,67 mm; mangels der Kenntnis von dessen Verdampfungswärme konnte dieser Wert nicht auf 760 mm bezogen werden. Methylchlorid wurde gereinigt durch Kalihydrat in Stücken, konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, und so HCl und H_2O vollkommen entfernt. Die Siedetemperatur betrug —24,09°. Schwefeldioxyd wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet und zeigte einen Siedepunkt von —10,09°. *Herrmann.*

F. Häußer. Über Salpetersäuredarstellung mittels explosibler Verbrennungen. (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbfleiß. 1905, 295.)

Verf. beobachtete gelegentlich einer Experimentaluntersuchung über explosible Leuchtgas-Luftgemische an den gasreicheren derselben in besonders auffallender Form den charakteristischen Geruch des NO_2 in den Abgasen. Er wurde dadurch auf das Verfahren gebracht, in einem Verbrennungskompressor, der Umkehrung des Verbrennungsmotors, Arbeit und Wärme in die chemische Energie der Salpetersäure überzuführen. Die Abgase des Kompressors wären zu dem Zweck in einer Vorlage durch Wasserstaub niederzuschlagen. Da M u t h m a n n und H o f e r [1]) die entsprechende Wirkung des Flammenbogens als eine rein thermische auffassen, so glaubt Verf. sich berechtigt, für seine Betrachtungen deren Versuchsresultate zu benutzen. Die von jenen gefundene Gleichgewichtskonstante ist allerdings, wie Verf. zum Schluß auf Grund von N e r n s t schen Arbeiten bemerkt, zu hoch und damit auch die von ihm berechneten Ausbeutezahlen. Verf. gibt zunächst die physikalisch-chemischen Grundlagen der Untersuchung an der Hand der Gleichung $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$. Die Reaktion ist endotherm, also wächst die Konzentration des gebildeten NO mit der Temperatur. Umgekehrt muß das Reaktionsgemisch in der Vorlage durch Erzeugung eines Temperatursprunges abgeschreckt werden, damit es keine Zeit hat, in die Gleichgewichtslage der niederen Temperatur überzugehen. Die Wärmetönung der NO-Bildung darf als konstant und gleich der bei gewöhnlicher Temperatur angenommen werden. Mit diesen Daten der Gleichgewichtskonstante von M u t h m a n n und H o f e r, und der v a n ' t H o f f schen Gleichung über die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur, berechnet Verf. für verschiedene Temperaturen und Mengenverhältnisse der Komponenten die gebildete NO-Menge. Die Rechnung wird für den Fall der Verwendung von Generatorgas durchgeführt an einem Gemisch von 35% Gas und 65% Luft. Die Betrachtung bezieht sich auf 1 cbm Gemisch von motorischem Anfangszustand (20° und 1 kg/qcm Druck). Als Verbrennungsendtemperatur ergeben sich dann 1817° und als Verbrennungsenddruck 55 Atm. Das Gemisch enthält dann 1,98 Vol.-% NO. Dem entsprechen 46,6 g Salpetersäure, die 0,123 Pf-Stunden und 376 Kal. zu ihrer Erzeugung bedürfen. Der thermo-chemische Wirkungsgrad des Verbrennungskompressors ist alsdann 3,5%, und der Maximalpreis für 1 kg HNO_3 stellt sich auf 12,4 Pf. M u t h m a n n und H o f e r finden für das elektrische Verfahren 16 Pf, während sie als Marktpreis (Februar 1903) 70 Pf angeben. Nach den N e r n s t schen[2]) und eigenen, noch nicht veröffentlichten Untersuchungen des Verf. stellt sich die Stickoxydausbeute allerdings wesentlich geringer. Es läßt sich aber aus der Tatsache, daß das Abgasgemisch nur bis zu relativ noch hohen Temperaturen abzuschrecken ist, die Möglichkeit eines Verbrennungsmotors absehen, der NO als Nebenprodukt liefert. Verf. stellt hierüber weitere Arbeiten in Aussicht. *Herrmann.*

Clarence W. Balke. Doppelfluoride des Tantals. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1140—1157. 12./7. 1905.)

Es sind die folgenden Doppelsalze neu dargestellt

[1]) Berl. Berichte **38**, 4 (1905).

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. wiss. math.-phys. Kl. Göttingen **2**, Heft 4 (1904).

Digitized by Google

und eingehend chemisch sowie kristallographisch untersucht worden:

$LiF.TaF_5.2H_2O$.
$NaF.TaF_5$.
$CsF.TaF_5$.
$2CsF.TaF_5$.
$C_5H_5N.HF.TaF_5$.
$3(C_5H_5N.HF).2TaF_5.2H_2O$.

Als Rohmaterial zur Gewinnung der Tantalverbindungen diente der Columbit von Süddakota. *Mü.*

W. C. Ferguson. Tafeln der spezifischen Gewichte von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniak, angenommen von der Vereinigung chemischer Fabriken in den Vereinigten Staaten. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 781 [1905].)

Die Tabellen wurden vom Verf. zunächst im Auftrag der General Chemical Company ausgearbeitet und später auch von der größeren Vereinigung als gültig angenommen. Für die Bestimmung der Schwefelsäuren wirkte Prof. H. P. Talbot, Boston, mit. Alle Bestimmungen wurden nach denselben Methoden von zwei geschickten Experimentatoren unabhängig voneinander ausgeführt. Die spez. Gew. wurden mit einem Geißlerschen Pyknometer von 50 ccm bei 60° F., bezogen auf Wasser von 60° F. bestimmt und alle analytischen Daten auf die Atomgewichtstabelle von F. W. Clarke, 1901, O=16, bezogen. Als Ursubstanzen, deren Herstellung eingehend beschrieben wird, dienten: Soda a, bis zu dunkler Rotglut erhitzt, Soda b, nach Lunge auf 572° F. erhitzt. Ammoniumsulfat, aus der Standardsäure — siehe unten — hergestellt, Schwefelsäure von 100%, Anhydrid von 100% und Sulfanilsäure.

Mit allen diesen Ursubstanzen wurde eine Standardschwefelsäure bestimmt; alle gaben genau die gleichen Werte bis auf Soda a, ein Beweis, daß die nach Lunge hergestellte Normalsoda richtig ist. Die so festgelegte Standardsäure diente zur Einstellung der Natronlauge für die analytischen Bestimmungen der Arbeit.

Bei Salpetersäure konnten die Bestimmungen bis zur Konzentration von 95,80% HNO_3 ausgeführt werden. Höhere Konzentrationen enthielten bemerkbare Mengen von salpetriger Säure. Beginnende Gasentwicklung bei 60° F. im Pyknometer hinderte bei Salzsäure eine Ausdehnung der Bestimmungen über eine Säure von 42,61% HCl. Bei Ammoniak konnte man aus dem gleichen Grunde nur bis zu einer Lösung von 33,22% NH_3 gehen. Bei Schwefelsäure wurden die Bestimmungen bis zu einer Stärke von 66° Bé. ausgeführt.

Gleichzeitig wurden für alle 4 Substanzen die Wärmeausdehnungskoeffizienten bestimmt.

Herrmann.

R. Harman Ashley. Die Oxydation von Sulfiten durch Jod in alkalischer Lösung.[1] (Z. anorg. Chem. **45**, 69—72. 27./4. [4./3.] 1905. New-Haven. U. S. A.)

E. Rupp hat vorgeschlagen (Berl. Berichte **35**, 3694 [1902]) schweflige Säure in Gegenwart von Natriumbicarbonat mit überschüssiger Jodlösung 15 Min. stehen zu lassen und den Überschuß mit Natriumthiosulfat zurückzutitrieren. Der Verf. weist nach, daß die Titration von Jod in bicarbonathaltiger Lösung für Jod zu hohe Werte gibt, und daß die Oxydation von schwefliger Säure mit Jod unter denselben Umständen nicht vollständig ist. Die Genauigkeit der von Rupp erhaltenen Werte erklärt sich wahrscheinlich aus einer Kompensation der beiden Fehler. *Sieverts.*

[1]) Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) übersetzt.

R. Harman Ashley. Die Bestimmung von Sulfiten durch Jod[1]). (Z. anorg. Chem. **46**, 211—214. 19./8. [26./6.] 1905. New-Haven. U. S. A.)

Der Verf. (Z. anorg. Chem. **45**, 69 [1905]; siehe vorstehendes Referat) hatte nachgewiesen, daß die von Rupp vorgeschlagene Methode, Sulfite bei Gegenwart von Natriumbicarbonat mit Jod und Natriumthiosulfat zu titrieren, nur stimmende Werte gibt, wenn sich zufällig zwei Fehler kompensieren. Neue Versuche haben folgendes ergeben: Oxydiert man das Sulfit in bicarbonat-alkalischer Lösung mit Jod, säuert dann mit Salzsäure an (10 ccm HCl 1 : 4 in 125 ccm Wasser) und titriert das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurück, so erhält man brauchbare Resultate, wenn man wenigstens doppelt so viel Jod zugesetzt hat, wie für die Überführung des Sulfites in Sulfat erforderlich wäre. Wendet man weniger Jod an, so fallen die Resultate viel zu niedrig aus. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf der Bildung von Dithionat, dessen Entstehung durch höhere Jodkonzentration verhindert wird. Die Anschauungen von Ruff und Jaroch (Berl. Berichte **38**, 409 [1905]) über das Ruppsche Verfahren stehen mit den Versuchen des Verf. nicht in Einklang. *Sieverts.*

Max Bodenstein und **Wilhelm Pohl. Gleichgewichtsmessungen an der Kontaktschwefelsäure.** (Z. f. Elektrochem. **11**, 373—384. 16./6. [16./5.] 1905. Leipzig.)

Bei der technischen Durchführung des Platinkontaktverfahrens liegt das Gleichgewicht der Reaktion: $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ nicht weit von 100% Umsatz (bei etwa 500°), und ein Zusatz indifferenter Gase vermag deshalb das Gleichgewicht nur um einen belanglosen Betrag zu verschieben. Das Massenwirkungsgesetz, dessen Forderungen von der Reaktion streng erfüllt sind (wie auch die Versuche von Knietsch beweisen), besitzt im vorliegenden Falle für die Technik keine größere Bedeutung. Bei höherer Temperatur (600° und mehr beim Eisenkontaktverfahren des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim) liegen aber die Verhältnisse anders: der Umsatz ist weit von 100% entfernt, und Zusätze von Luft oder Stickstoff können das Gleichgewicht erheblich verschieben. Die Verff. haben deshalb diese Verhältnisse nochmals sehr sorgfältig geprüft. Sie wandten das schon von Knietsch benutzte dynamische Verfahren an, indem sie das Gasgemisch bei genau regulierbarer Temperatur und Geschwindigkeit über das Platin leiteten und nach dem Austritt analysierten. Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von Kalilauge und SO_2 durch Verdampfen von flüssigem SO_2 erhalten. Die Er-

[1]) Aus dem Americ. Journ. of Science (Silliman) übersetzt.

Digitized by Google

hitzung des Platinschwammes geschah in einem Quarzrohr durch einen Folienofen von Heraeus. Die Versuche wurden zwischen 528 und 897° angestellt und ergaben, daß das Gleichgewicht in ganz vorzüglicher Weise den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und der Thermodynamik gehorcht. Die Wärmetönung der Reaktion $SO_2 + O = SO_3$ gab bei der Berechnung aus den Versuchsresultaten Zahlen, die mit dem von Berthelot angegebenen Wert (22 600 Kal.) gut übereinstimmen. — Mit den älteren Messungen von Knietsch sowie mit denen von Bodländer und Köppen und von Küster sind die Ergebnisse der Verff. nicht im Einklang. Der Grund dafür ist vermutlich darin zu suchen, daß bei jenen Versuchen Temperaturschwankungen nicht so sorgfältig vermieden waren. *Dr—*

Die Fabrikation von Chrompräparaten. V. Chromorange, -scharlach und -rot. (The Oil and Colourman's J. **28**, 910. 23./9. 1905.)

Die drei Farbstoffe sind basische Bleichromate, von ihnen entspricht Viktoriarot der Formel $PbO.PbCrO_4$, während die scharlach und orange Varietäten als weniger basisch, als $PbO.PbCrO_4.PbCrO_4$ oder $PbO.PbCrO_4.2PbCrO_4$ angesehen werden. Die Darstellung geschieht durch Einwirken von Alkalien oder Calciumhydroxyd auf neutrales Bleichromat. Sorgfältiges Arbeiten ist nötig, da leicht, bei Anwendung von Alkalien, trübe, resp. schmutzig gelbe Farben entstehen. Bei zu großem Überschuß von Alkali werden die Eigenschaften des Produkts durch teilweise Bildung von Natriumplumbit und Natriumchromat nachteilig beeinflußt. Scharlach und Orange werden für Kattundruck, in der Lithographie usw. verwendet. Rot hat weniger Deckkraft, es verliert mit Öl an Brillanz und wird gelblich. Nimmt man bei Herstellung der Farbstoffe Kalk, so erhält man Farben von größerer Wärme und Frische als mit Alkalien. — Orange und Scharlach macht man am besten, indem man kochende Alkalibichromatlösung mit genügendem Überschuß von Alkali zu auf 100° erhitzter basischer Bleiacetatlösung fließen läßt; unter beständigem Rühren kocht man, bis die Farbe sich nicht mehr verändert. Oder Kalkmilch von 100° wird zu neutralem Bleichromat gebracht. Der verwendete Kalk soll von bester Qualität und frei von unlöslichen Substanzen sein. Für Herstellung der roten Farben läßt man zu einer Milch von feinstgemahlenem Weißbleierz und Wasser eine Lösung von Alkalichromat fließen; auch dies bei einer Temperatur von 100°, die bis zur Entwicklung von dunklem Rot eingehalten wird. *Bucky.*

Gregory Paul Baxter. Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Jod. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 876 [1905].)

Der vom Verf. vor kurzem durch die Bestimmung der Verhältnisse AgJ zu AgCl, Ag zu AgJ und Ag zu J erhaltene und veröffentlichte Wert für das Atomgewicht von Jod: 126,975 bedarf nach neueren Untersuchungen einer Erhöhung, da die Resultate aller drei Methoden mit einem kleinen Fehler behaftet sind.

Verf. wurde zu erneuten Versuchen veranlaßt durch die Revision des Atomgewichts von Chlor durch Richards und Wells, die statt des früheren Wertes 35,467 35,473 ergeben hatte. Für Jod bedingt dies eine Erhöhung um 0,010 auf 126,985. Auch ließ die Beobachtung von Köthner und Aeuer, daß unter gewissen Bedingungen hergestelltes AgJ hartnäckig $AgNO_3$ festhält, wodurch das Atomgewicht von Jod zu niedrig erscheint, eine Neubestimmung als nötig erscheinen.

Verf. fand nun in der Tat aus den Verhältnissen: AgJ : AgBr, AgJ : AgCl, Ag : J; J : AgJ und Ag : AgJ den Wert 126,985 für Ag = 107,93 (wird Ag = 107,92 und O = 16 angenommen, so ist J = 126,973). Für Br wurde der Stassche Wert 79,995 zugrunde gelegt.

Das Ergebnis bestätigt die Werte für Chlor von Richards und Wells für Br von Stas und die zitierte Beobachtung von Köthner und Aeuer. *Herrmann.*

Gustave W. Thompson. Die Bestimmung von Essigsäure in Bleiweiß. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 487 bis 488. 15./5. [19./4.] 1905. Neu-York.)

Bleiweiß, bei dessen Herstellung Essigsäure angewandt wurde, hält einen Teil der Essigsäure, über dessen Bindung nichts Sicheres bekannt ist, so fest gebunden, daß er nicht durch Auswaschen entfernt werden kann. Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Essigsäure in Bleiweiß versagen in solchen Fällen, resp. geben zu niedrige Resultate. Der Verf. empfiehlt folgendes Verfahren. 18 g trocknes Bleiweiß bringt man mit 40 ccm sirupöser Phosphorsäure, 18 g Zinkstaub und 50 ccm Wasser in einen $^1/_2$ l-Kolben und destilliert auf einen kleinen Rest ab. Dann bläst man Dampf in den Kolben, bis das Kondenswassers letzteren etwa halb füllt, und destilliert dann wieder bis auf einen kleinen Rest ab. Dieses Verfahren wiederholt man zweimal und destilliert dann das Gesamtdestillat nach Zusatz von 1 ccm Phosphorsäure in eben beschriebener Weise so lange, bis 10 ccm Destillat höchstens einen Tropfen $^1/_{10}$-n. Alkalilauge zur Neutralisation verbrauchen. Das Destillat titriert man zweckmäßig in Anteilen von je 200 ccm. Enthält das Bleiweiß erhebliche Mengen Chloride, so destilliert man bei der zweiten Destillation unter Zusatz von Silberphosphat. *V.*

Der Mechanismus der Farbenfabrikation. Zerkleinerung. (The Oil and Colourman's J. **28**, 906 bis 907. 23./9. 1905.)

Die natürlichen Farbstoffe wie Ocker, Umbererde, Roteisenstein, Schwerspat, die meist als weiche, bröckliche Massen, gemischt mit hartem, unbrauchbarem Material vorkommen, müssen von diesem zunächst getrennt werden. Die Trennung soll auf billige, schnelle und wirksame Weise geschehen. Mahlen führt nicht zum Ziel, sondern kann höchstens als vorbereitende Operation in Betracht kommen. Die beste Methode beruht auf Anwendung des Wassers: Je nach der Schnelligkeit der Strömung ist ja das Wasser imstande, nur leichte oder schwere, größere Partikel fortzutransportieren. Durch Regulierung der Strömung hat man es in der Hand, eine Trennung in verschieden grobe Bestandteile zu bewerkstelligen. — Wegen der zweckmäßigsten Apparatur und der Details der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden, welches auch eine Skizze der Anordnung enthält und die oft nötigen Vorversuche im Kleinen beschreibt. *Bucky.*

Digitized by Google

Verfahren zur Darstellung einer säure- und erdalkalifreien Wasserstoffsuperoxydlösung. (Nr. 165 097 Kl. 12*i*. Vom 12./11. 1902 ab. La Société H. Gouthière & Cie, Kom.-Ges. a. Akt. in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer säure- und erdalkalifreien Wasserstoffsuperoxydlösung durch Eintragen von Erdalkalisuperoxyd in die verdünnte Lösung einer Säure, welche mit dem Erdalkali ein lösliches Salz bildet, und darauf folgendes Abscheiden des Erdalkalis in unlöslicher Form, dadurch gekennzeichnet, daß man das Erdalkalisuperoxyd mit kristallisiertem Natriumsulfat in ausreichender Menge mischt und dieses Gemisch in die verdünnte Säurelösung einträgt. —

Das Natriumsulfat löst sich unter Wärmeaufnahme im Wasser und bewirkt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung annähernd konstant bleibt, so daß das Wasserstoffsuperoxyd ohne besondere Kühlung aus dem Erdalkalisuperoxyd und einer verdünnten Säure gewonnen werden kann. Beispiel: Zu 200 ccm destilliertem Wasser werden 58 g Salzsäure von 20—22° Bé. gesetzt, wobei die Temperatur 23° beträgt. Darauf wird unter Umrühren etwa innerhalb drei Minuten eine Mischung von 80 g kristallisiertem Natriumsulfat und 40 g Baryumsuperoxyd hinzugefügt. Die Endtemperatur beträgt 25°. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Ätz- und kohlensauren Alkalien aus Alkalichloriden mittels Metalloxyden bzw. -carbonaten. (Nr. 164 725. Kl. 12*l*. Vom 24./9. 1901 ab. H. A. Frasch in Hamilton.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Ätz- bzw. kohlensauren Alkalien aus Alkalichloriden mittels Metalloxyden bzw. -carbonaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Nickeloxydul oder -oxydulhydrat bzw. -carbonat oder die entsprechenden Kobaltverbindungen auf die ungefähr äquivalente Menge Alkalichlorid in Gegenwart von Ammoniak einwirken läßt und die entstandene Alkalilauge von dem ausgeschiedenen Chlormetallammoniumsalze trennt und gegebenenfalls konzentriert. —

2. Das Verfahren nach Anspruch 1 in der Weise weiter ausgebildet, daß das ausgeschiedene Chlormetallammoniumsalz durch Behandeln mit Kalkmilch oder dergl. in wieder zu verwendendes Oxydulhydrat und Ammoniak zersetzt wird. —

Das vorliegende Verfahren hat den Vorteil, daß es eine unmittelbare Herstellung von Alkalien in einfacher Weise gestattet, was z. B. bei Verwendung von Magnesiumoxyd nicht möglich ist, da dieses erst in Bicarbonat verwandelt werden muß. Ferner wird in wirtschaftlicher Weise ein Kreislauf ohne nennenswerte Verluste an Nickel und Ammoniak ermöglicht, da das sich ausscheidende Chlornickelammoniumdoppelsalz in wieder zu verwendendes Nickeloxydulhydrat und Ammoniak leicht gespalten werden kann. Beispiel: Auf eine 116 T. Salz enthaltende Kochsalzlösung (20 T. Kochsalz in 100 T. Wasser) werden 102 T. Ammoniak und 92 T. Nickeloxydulhydrat zur Einwirkung gebracht. *Wiegand.*

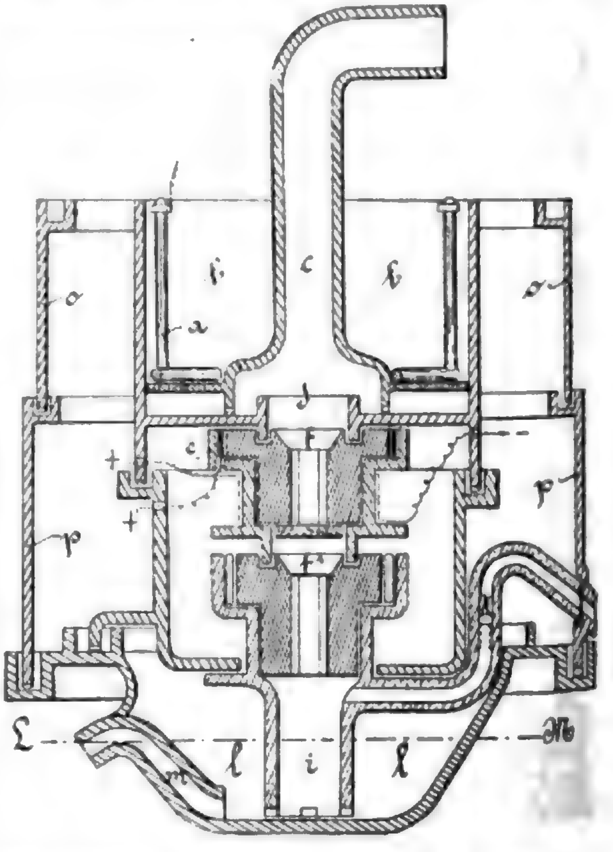
Verfahren zur Aufarbeitung der Abwässer von der Ammoniaksodafabrikation unter Wiedergewinnung gebrauchsfähiger Kochsalzlösungen. (Nr. 164 726. Kl. 12*l*. Vom 8./3. 1904 ab. Dr. Adolf Riedel in Freudenthal (Schles.)

Patentanspruch: Verfahren zur Aufarbeitung der Abwässer von der Ammoniaksodafabrikation unter Wiedergewinnung gebrauchsfähiger Kochsalzlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die geklärten Abwässer zwecks elektrolytischer Zerlegung des darin enthaltenen Chlorcalciums in Chlor und Calciumhydroxyd zuvor mit konz. Salzsole versetzt werden. —

Zweckmäßig ist ein Chlorgehalt, wobei etwa 1 g Ca auf 4 g Cl im Liter kommen. Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Abwässer unter Gewinnung ihrer wertvollen Bestandteile vollständig aufgearbeitet werden, wodurch die Kosten der Reinigung der Abwässer erspart werden und die Verunreinigung der Wasserläufe vermieden wird. Das Chlor des bei der Ammoniakdestillation sich bildenden Chlorcalciums wird gewonnen und kann technisch verwertet werden. Das Calcium fällt in Form von Ätzkalk und wird als solcher in der Ammoniakdestillation wieder verwendet. Die übrigbleibende Salzsole geht in den Betrieb zurück und wird zur Lösung neuer Salzmengen verwendet. *Wiegand.*

Vorrichtung zur ununterbrochenen Verarbeitung von schmelzflüssigem Carnallit und anderen Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle durch Elektrolyse. (Nr. 163 413. Kl. 40c. Vom 20./1. 1904 ab. Eduard Haag in Schöneberg b. Berlin und Franz Glinicke in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur ununterbrochenen Verarbeitung von schmelzflüssigem Carnallit



und anderen Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle durch Elektrolyse bei getrennter Abführung der ausgeschiedenen Metalle und der gasförmigen Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß der den Rückstand des Elektrolyten aufnehmende Behälter mit einem siphonartigen Ablauf versehen ist, um auch den Rückstand dauernd abführen zu können.

by Google

2. Eine Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der die schmelzflüssigen Zersetzungserzeugnisse der Elektrolyse aufnehmende Körper (i) einerseits mit einem seitlichen Überlaufrohr (k) für das abgeschiedene Leichtmetall und andererseits am Fußende mit Rillen versehen ist, durch welche der Rückstand des Elektrolyten in einen Sammelbehälter (l) übertritt, um alsdann durch den siphonartigen Überlauf (m) ununterbrochen abzufließen. —

Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung, welche die elektrolytische Verarbeitung von schmelzflüssigem Carnallit und anderen Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle in ununterbrochenem Betriebe dadurch erleichtern soll, daß nicht nur die ausgeschiedenen Metalle und die gasförmigen Bestandteile des Elektrolyten getrennt abgeführt werden, sondern auch der Rückstand des Elektrolyten dauernd abgezogen wird. *Wiegand.*

Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus solche enthaltenden Gasgemischen. (Nr. 162 655. Kl. 12*i*. Vom 26./5. 1904 ab. Dr. E. A. Behrens und Joh. Behrens in Bremen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus solche enthaltenden Gasgemischen durch Einleiten der letzteren in Alkalicarbonatlösung unter Druck und Wiederabspaltung der absorbierten Kohlensäure aus der gebildeten Alkalibicarbonatlösung durch Druckverminderung, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei die Temperatur der Lösungen ständig auf gleicher Höhe, nämlich auf der Dissoziationstemperatur des Alkalibicarbonats, gehalten wird. —

Der Absorptionsbehälter ist mit der ca. 100° heißen Salzlösung z. T. gefüllt, besitzt oben und unten zwei Öffnungen und steht fortwährend unter gleichem Druck. Durch die eine untere Öffnung werden die Verbrennungsgase hineingepreßt, geben ihren Kohlensäuregehalt an die Alkalicarbonatlösung ab, während der übrigbleibende Stickstoff aus der oberen Öffnung unter Druck entweicht. Aus der anderen unteren Öffnung wird die gesättigte Lösung abgelassen, Zu- und Abströmung der Gase und Flüssigkeit wird dem gewünschten Druck gemäß durch Ventile reguliert. Die das Druckgefäß verlassende Lauge fließt in ein Gefäß unter atmosphärischem Druck und gibt bei ihrer Temperatur von ca. 100° die absorbierte Kohlensäure sofort wieder ab, welche dann komprimiert wird. Die andere obere Öffnung dient für die Wiederzuführung der entgasten Salzlösung. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Bleinitrat. (Nr. 164 609. Kl. 12*n*. Vom 15./3. 1904 ab. Walter Mills in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Bleinitrat, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässerige Lösung von Bleisilicofluorid mit einem Alkalinitrat gemischt und die Lösung des Nitrats von dem entstehenden Alkalisilicofluorid getrennt wird. —

Das Bleisilicofluorid erhält man durch Eintragen von Bleiglätte in heiße, wässerige Kieselflußsäure. Das vorliegende Verfahren zur Darstellung des Bleinitrats bedeutet eine wesentliche Vereinfachung und Kostenersparnis gegenüber den bisher bekanntgewordenen Darstellungsweisen; die Bildung schwierig verwertbarer Nebenprodukte ist vermieden. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$PbSiF_6 + 2NaNO_3 = Na_2SiF_6 + Pb(NO_3)_2.$$

Wiegand.

Verfahren zur Gewinnung von Cyanamid aus Natriumcyanamidlösungen. (Nr. 164 724. Kl. 12*k*. Vom 17./3. 1904 ab. Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Cyanamid aus Natriumcyanamidlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässerigen Lösungen dieser Salzes mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation oder ganz schwach sauren Reaktion unter Verwendung solcher Konzentrationen der Lösung und der Säure zusammenbringt, daß die gesamte angewendete Menge Wasser höchstens so groß ist, als das entstehende schwefelsaure Natrium unter Bildung von Glaubersalz zu binden vermag, worauf man den so erhaltenen Kuchen von Glaubersalz und Cyanamid mit absolutem Alkohol oder Äther auslaugt und die Cyanamidlösung bis zur Kristallisation eindampft. —

Die Gewinnung des Cyanamids aus den wässerigen Lösungen, die beim Neutralisieren der alkalischen Lösungen, seiner Alkali- oder Erdalkalisalze erhalten werden, war bisher nicht möglich, weil das Cyanamid leicht flüchtig ist und schon durch Spuren von Beimengungen polymerisiert werden kann, und weil auch beim Ausäthern stets nur wenig Cyanamid in den Äther übergeht. Man mußte daher zur technischen Gewinnung den umständlichen und kostspieligen Weg über das Cyanamidsilber anwenden. Die Ausscheidung des Cyanamids aus seiner verdünnten wässerigen Lösung durch Hinzufügen von entwässertem Glaubersalz und nachherige Extraktion mit Äther, wobei also nicht ein Salz, sondern das freie Cyanamid vorhanden war, ist vergeblich versucht worden. Die Möglichkeit des Arbeitens bei starker Konzentration war nicht vorauszusehen, da das Cyanamid gegen konzentrierte Säuren sonst sehr empfindlich ist. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten. (Nr. 164 664. Kl. 12*p*. Vom 22./3. 1904 ab. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G. in Radebeul b. Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefel oder Selen aus ihren Verbindungen nach bekannten Reaktionen auf nassem Wege bei Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- und Abbauprodukten abscheidet, die Lösung ansäuert, den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wieder in Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Alkali bis zur neutralen oder eben alkalischen Reaktion löst und endlich diese Lösung, gegebenenfalls nach vorheriger Dialyse, eindunstet oder mittels Alkoholen, eines Gemisches von Alkohol und Äther oder mittels Aceton fällt. —

Um Schwefel und Selen, die auf nassem Wege in kolloidaler Form abgeschieden sind, in diesem

Digitized by Google

Zustande haltbar zu machen, soll das vorliegende Verfahren Anwendung finden. Beispiel: 10 T. Schwefelnatrium werden in 2000 T. Wasser gelöst, dazu wird 1 T. Albumin gesetzt und unter Umrühren zur Lösung gebracht. In diese Lösung leitet man schweflige Säure bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelnatriums ein. Der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, abfiltriert und in Wasser unter Zusatz von wenig Alkali zur Lösung gebracht, die Lösung wird nach ev. vorhergegangener Dialyse eingedunstet. Man erhält den kolloidalen Schwefel als weißgraues, haltbares, amorphes Produkt, welches sich in Wasser zu einer milchigen, im durchfallenden Licht bläulich erscheinenden Flüssigkeit löst. *Wiegand.*

Pumpe zum gleichzeitigen Fördern und Rühren von Kalkmilch für Ammoniakdestillationsapparate. (Nr. 164 723. Kl. 12*k*. Vom 8./3. 1904 ab. Gustav Hartmann in Kreuznach.)

Aus den Patentansprüchen: Pumpe zum gleichzeitigen Fördern und Rühren von Kalkmilch für Ammoniakdestillationsapparate, gekennzeichnet durch zwei mit gemeinsamer Antriebsvorrichtung versehene Einzelpumpen, von denen die eine beiderseitig mit dem Kalkmilchbehälter verbunden ist und einen Kreislauf der Kalkmilch zwischen Behälter und Pumpe erzeugt, während die andere Pumpe einerseits an den Kalkmilchbehälter, andererseits an eine zum Ammoniakdestillationsapparat führende Rohrleitung angeschlossen ist und zum Fortdrücken der Flüssigkeit nach diesem Apparat dient, zum Zweck, das Umrühren und die Förderung der Kalkmilch zum Destillationsapparat von einer Stelle aus dauernd und gleichzeitig zu bewirken. —

Wiegand.

Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus Schwefelmetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Metallhydroxyden (Nr. 163 473. Kl. 40*a*. Vom 3./4. 1904 ab Priorität 6./5. 1903 [Frankreich]. Miranda Malzac in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung des Schwefels aus Schwefelmetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Metallhydroxyden, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelmetalle in feiner Zerteilung der gleichzeitigen Einwirkung von wässeriger Ammoniaklösung und Luft ausgesetzt werden. —

Die Erfindung ist anwendbar bei Schwefelmineralien von Kupfer, Silber, Zink, Kadmium, Nickel und Kobalt. Zur Ausführung des Verfahrens können beispielsweise Digestionsfilter, in denen das Erz mit der ammoniakalischen Lösung in Gegenwart von Luft behandelt wird, benutzt werden, worauf die entstandenen Hydroxyde mit Ammoniaklösung ausgelaugt werden. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure bzw. Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren unter Benutzung von frisch abgerösteten und mit Ferrisulfat beladenen Kiesabbränden. (Nr. 163 835. Kl. 12*i*. Vom 11./10. 1903 ab. Dr. Hermann Hilbert und Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in Heufeld (Oberbayern).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure bzw. Schwefelsäureanhydrid, bei welchem in bekannter Weise frisch abgeröstete und zur Steigerung der katalytischen Wirkung zuvor mit Ferrisulfat beladene Kiesabbrände einerseits und die heißen Röstgase des Pyritofens andererseits einander zweckmäßig in einem Schacht entgegengeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß diese Beladen durch Benetzen der frisch abgerösteten Kiesabbrände mit Schwefelsäure geschieht, wodurch auf der Oberfläche der Eisenoxydstücke schwefelsaures Eisenoxyd gebildet wird. —

Durch das Einspritzen bzw. Zerstäuben der Schwefelsäure nach vorliegendem Verfahren wird außer der Erleichterung der Absorption der Anhydriddämpfe eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Kiesabbrände erreicht. Es geschieht dies dadurch, daß auf der Oberfläche der abgerösteten Kiesstücke Ferrisulfat gebildet wird, welches, wenn es in die heiße Zone des Kontaktraumes gelangt, in Schwefelsäureanhydrid und Ferrioxyd zerfällt, so daß auf der Oberfläche der Kontaktsubstanzstücke ein Eisenoxyd entsteht, welches sich in chemisch feinster Verteilung befindet, und daher eine hohe katalytische Wirkung besitzt. *Wiegand.*

Verfahren zur Umwandlung der im Knochenmehl enthaltenen Sulfite in Sulfate. (Nr. 163 628. Kl. 16. Vom 6./10. 1901 ab. C. A. R. Steenstrup in Kopenhagen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung der in gewissen vorbehandelten Knochenmehlen enthaltenen Sulfite in Sulfate, darin bestehend, daß das Knochenmehl, in der Auflösung eines primären Phosphates suspendiert, der Einwirkung eines elektrischen Gleichstromes unterworfen wird. —

Die durch das Bleichen mit Schwefeldioxyd entstandenen Sulfite sind schädlich bei der Verwendung des als Nebenprodukt gewonnenen Knochenmehles als Düngemittel. Die Umbildung geht z. B. auf folgende Weise vor sich: Nach feiner Zerteilung wird das Knochenmehl in einen Behälter gebracht, der eine warme, gesättigte Lösung rein primären Calciumphosphats enthält, das für den ersten Prozeß hergestellt werden muß, dann aber immer wieder zurückgewonnen wird. Der Strom wird durch die Masse geschickt, und nach Verlauf von 1—4 Stunden, je nach der Menge der Masse und der Feinheit des Mehles, sind die in den Knochen enthaltenden Sulfite zu Sulfaten umgebildet, während die Lösung, die wie früher rein primäres Phosphat enthält, wieder benutzt werden kann, nachdem das Knochenmehl abfiltriert worden ist. Diaphragmen werden nicht verwendet. *Wiegand.*

Verfahren zur Klärung und Reinigung von Kontaktschwefelsäure. (Nr. 164 722. Kl. 12*i*. Vom 24./7. 1904 ab. Max Liebig in Warschau.)

Patentanspruch: Verfahren zur Klärung und Reinigung von Kontaktschwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit Metallsuperoxyden, zweckmäßig Bleisuperoxyd oder Baryumsuperoxyd behandelt und sodann durch ein geeignetes Filter filtriert. —

Die Kontaktschwefelsäure ist wahrscheinlich durch Verunreinigungen organischer Natur dunkel gefärbt, durch die Behandlung beispielsweise mit Bleisuperoxyd erwärmt sich die Säure, weshalb der Zusatz nur langsam erfolgen darf, und wird dann

Digitized by Google

durch ein Sandfilter filtriert. Das Filtrat ist wasserhell und frei von Verunreinigungen. *Wiegand.*

Verfahren zum Aufschließen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten. (Nr. 163 814. Kl. 12*m*. Vom 28./2. 1904 ab. Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer Akt.-Ges. in Hamburg.)

Patentanspruch: Verfahren zum Aufschließen von Chromeisenstein zwecks Herstellung von Chromaten, wobei der Chromeisenstein mit Alkali unter Zuleitung von Luft oder Sauerstoff geschmolzen wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkali Ätznatron verwendet wird unter gleichzeitigem Zusatz eines regenerierbaren Sauerstoffüberträgers, wie Manganoxyd, Permanganat, Eisen-, Blei- oder Kupferoxyd. —

Erhitzt man 50 T. feingepulverten Chromeisenstein mit 75 T. Ätznatron und 5 T. feingepulverten Braunstein auf 500—600° in einem mit Rührwerk versehenen Ofen und leitet Luft über die Schmelze, so sind nach kurzer Zeit 95% des Chromgehaltes des Chromeisensteins in Natriumchromat umgewandelt. *Wiegand.*

Verfahren zur Reinigung von arsenhaltiger Salzsäure. (Nr. 164 355. Kl. 12*i*. Vom 15./4. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von arsenhaltiger Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Vanadinoxydulverbindungen auf die unreine Salzsäure zur Einwirkung kommen läßt. —

Setzt man zu einer arsenhaltigen Salzsäure eine indigoblaue schwefel- oder salzsaure Lösung des Vanadinoxyduls (Vanadindioxyd, V_2O_2) zu, so tritt namentlich in der Wärme augenblicklich eine Fällung metallischen Arsens ein. Dieses setzt sich je nach der Konzentration des Arsens als feinere Suspension allmählich oder in größeren Flocken schnell zu Boden und ist gut filtrierbar. Die blaue Farbe des V_2O_2 ist dabei in die grüne des V_2O_3 übergegangen. Technisch wird die Reinigung so vorgenommen, daß die von den Pfannen oder Öfen kommenden Salzsäuregase durch eine in einem Tongefäße befindliche konz. salzsaure Vanidinoxydullösung geleitet werden, wobei durch Siebböden für eine möglichst innige Berührung von Gas und Flüssigkeit gesorgt ist. Neben der Befreiung von Arsen werden gleichfalls die übrigen Verunreinigungen der Gase, wie Chlor, Eisenchlorid, unschädlich gemacht. Ist das V_2O_2 aufgebraucht, so wird das Arsen abfiltriert und die Rückwandlung von V_2O_2 an V_2O_3 etwa auf elektrolytischem Wege vorgenommen. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Mangansuperoxydsulfat. (Nr. 163 813. Kl. 12*n*. Vom 14./7. 1903 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Mangansuperoxydsulfat, darin bestehend, daß man entweder

1. Mangan, Manganlegierungen, Mangano- oder Manganisalze in Schwefelsäure elektrolytisch oxydiert oder mit manganfreien Oxydationsmitteln behandelt, oder daß man

2. Permanganate bei Gegenwart von Schwefelsäure mit manganfreien Reduktionsmitteln behandelt, oder daß man

3. die unter 1. und 2. genannten Ausgangsmaterialien bei Gegenwart von Schwefelsäure aufeinander einwirken läßt, wobei in allen Fällen eine Schwefelsäure von etwa 40—60° Bé. verwendet wird, und der Endpunkt der Reaktion daran zu erkennen ist, daß die Reaktionsmasse eine sich nicht weiter verstärkende braunschwarze Farbe angenommen hat, und völlige Löslichkeit in Schwefelsäure von mindestens 40° Bé. eingetreten ist. —

Beispiel: In 3000 Vol.-T. = 4330 Gew.-T. Schwefelsäure von 45° Bé. werden 400 T. feingepulvertes Mangansulfat ($MnSO_4 . 4H_2O$) heiß gelöst. Die Lösung wird in eine Zelle gegossen, mit Diaphragma aus Pukallmasse und mit Hilfe einer Bleianode unter gutem Rühren bei 50—60° oxydiert. Die Kathode ist Blei in Schwefelsäure von 45° Bé. Die Anodenstromdichte beträgt 5—16 Ampère pro Quadratdezimeter. Man elektrolysiert anfangs mit hoher, gegen Ende zweckmäßig niedrigerer Stromdichte, bis starke Sauerstoffentwicklung beginnt. Man erhält eine tiefbraun gefärbte Lösung, aus der sich geringe Mengen von Bleisulfat und Manganisulfat absetzen.

Das Mangansuperoxydsulfat ist nur bei Gegenwart von Schwefelsäure von etwa 40—60° Bé. beständig; es lösen sich in einer Säure von 40° Bé. bis zu 15%, in einer solchen von 55° Bé. 4—5% des Salzes. Die Lösung kann ohne merkliche Zersetzung auf 60—80° erwärmt werden. Bei anhaltendem Kochen entweicht langsam Sauerstoff unter Bildung von rotem Manganisulfat. Beim Eingießen in Wasser erhält man zuerst eine braune Lösung, dann verfärbt sich die Lösung, und es fällt flockiges Mangansuperoxydhydrat aus. Beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in stärkere Schwefelsäure, etwa von 60° Bé. oder rauchende Schwefelsäure zerfällt das Mangansuperoxydsulfat in Manganoxydsulfat, welches größtenteils ausfällt, und Sauerstoff. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlichte weißbleibenden Lithoponen. (Nr. 163 455. Kl. 22*f*. Vom 29./12. 1904 ab. Dr. Rudolf Alberti in Goslar a. Harz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlichte weißbleibenden Lithoponen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach den bisher üblichen Verfahren hergestellte Lithopone nach dem Glühen und Auswaschen mit geringen Mengen Baryumsuperoxyd behandelt. —

Die bekannten Lithopone schwärzen sich im Sonnenlicht, was auf Zersetzung von Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlornatrium bei dem Glühprozeß zurückgeführt wird. Man hat daher versucht, diese Verbindungen vorher abzuscheiden, wodurch aber die Deckkraft und die reine weiße Farbe der Lithopone beeinträchtigt wird. Das vorliegende Verfahren verhindert die wahrscheinlich auf einer Reduktion beruhende Schwärzung durch Überführung in eine höhere Oxydationsstufe. Der Zusatz des Superoxyds kann im Waschbottich nach dem Auswaschen erfolgen, aber auch, sofern wiederholt gut gemischt wird, nach dem Trocknen geschehen. Eine Menge von höchstens 2% genügt nach den bisherigen Versuchen stets. *Karsten.*

Digitized by Google

Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern. (Nr. 163 648. Kl. 22*f*. Vom 2./7. 1904 ab. Chininfabrik Braunschweig Buchler & Co. in Braunschweig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man geglühtem Zinksulfid geringe Mengen Mangan- oder Kupfersulfid zumischt. —

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von an der Luft beständigen Körpern, die hervorragende Phosphoreszenzerscheinungen zeigen, indem sie durch Licht, Kathoden-, Röntgen- oder Becquerelstrahlen oder durch mechanischen Druck zum intensiven Leuchten gebracht werden. *Wiegand.*

II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.

Wilhelm Schöndeling. Die Verwertung der Kohlenlösche auf den böhmischen Braunkohlengruben. (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **53**, 257 bis 261. 20./5. 1905.)

Die bei der Separation der Braunkohle fallende Kohlenlösche verursacht den Kohlengruben große Kosten und Unannehmlichkeiten. Es gehen daher die Bestrebungen dahin, die Braunkohlenlösche zu verwerten und zwar entweder durch direkte Verwendung in zweckmäßigen Feuerungen oder durch Herstellung eines Brennmaterials von festerer Form und höhererm praktischen Heizwert. Feuerungssysteme für Braunkohlenlösche werden nur wenig benutzt. Die Herstellung von Braunkohlenkoks ist nicht empfehlenswert, da derselbe manche ungünstige Eigenschaft hat. Es verbleibt demnach nur die Brikettierung der Lösche. Die Braunkohlenbriketts werden allen Anforderungen gerecht, sofern ein gutes, zweckentsprechendes Bindemittel, das keine Beeinträchtigung des Heizwertes und keine Erhöhung des Aschengehaltes im Gefolge hat, verwandt und die Brikettierung mit einer zweckentsprechenden Einrichtung vorgenommen wird. Das zweckmäßigste Bindemittel ist das Steinkohlen- bzw. Braunkohlenteerpech; seine große Bindefähigkeit, das Isolationsvermögen gegen Witterungseinflüsse, der eigene Heizwert und der minimale Aschengehalt werden von keinem anderen Bindemittel erreicht. Die Veredlung der Rohkohle durch die Brikettierung beträgt in W.E. ausgedrückt 25% vom Heizwert der Rohkohle, bzw. der Stückkohlen. Braunkohlenbriketts sind daher den Stückkohlen bedeutend überlegen, und man kann daher für jene einen viel höheren Preis erzielen. Verf. bespricht die hauptsächlichen Momente, welche dafür sprechen, daß die Brikettierung der Braunkohlenlösche das beste Verfahren zu ihrer Verwertung ist. *Ditz.*

Max Reinhold. Ergebnisse neuerer Untersuchungen über die Entstehung des Pyropissits und der Schwelkohle. (Braunkohle **4**, Nr. 26 u. 27, S. 357 f.)

Im Jahre 1878 fanden die Brüder Clemens und Gustav Dehnhard an den Ufern des Mittellaufes des Flusses Tana im Sultanate Witu (Ostafrika) 2—3 m unter der Oberfläche, die aus rotem Lehm bestand, eine ausgedehnte Schicht einer hellgelben, wachsartigen Masse von 10—50 cm Mächtigkeit. Professor Potonié legte dieses Mineral in der diesjährigen Julisitzung der deutschen geologischen Gesellschaft vor, bezeichnete es als „rezenten Pyropissit" und gab ihm den Namen: Dehnhardit. Der Verf. hat diesen Pyropissit zusammen mit dem in dem sächsisch-thüringischen Braunkohlengebiete vorkommenden untersucht. Er stellte fest, daß das afrikanische Mineral ein Gemisch von eigentlichen Fetten und Wachsarten ist mit einem geringen Gehalte von freien Säuren. Es ist vermutlich aus Wachs ausscheidenden Wüstenpflanzen entstanden; solche Pflanzen werden jetzt noch in Südafrika gefunden.

Zur Untersuchung des tertiären Pyropissits übergehend, werden die Ergebnisse der Arbeiten von v. Fritsch[1]) und von Hübner[2]) angeführt. Der Verf. kommt auf Grund seiner eigenen Untersuchung zu der Annahme, daß die Zersetzung der organischen fett- oder wachsartigen Massen des Materials, aus dem der Pyropissit hervorging, in einem verhältnismäßig wenig vorgerückten Stadium unterbrochen worden ist, und daß dieses Material Pflanzenwachs und Pflanzenfett neben Pflanzenharz der Tertiärflora darstellt.

Die mikroskopischen Untersuchungen der Braunkohlenarten, der Feuer- und Schwelkohle sowie des Pyropissits zeigten, daß darin Reste von Zellgewebefetzen, von Pollenkörnern und Sporen vorhanden waren und ließen vermuten, daß alle Braunkohlenarten aus demselben Material gebildet wären. Den Bildungsvorgang selbst stellt sich der Verf. im Gegensatz zu v. Fritsch als ausschließlich an Ort und Stelle geschehen vor.

Die Schwelkohlenlagerstätten waren in der Tertiärperiode aus Seen sich bildende Waldmoore, worin die absterbenden Pflanzen in den tieferen Teilen des Moorbeckens bei Abschluß von Sauerstoff zu Torf verwandelt wurden, während die Pflanzenreste der Randgegenden, bei schwankendem Wasserspiegel, der Trockenheit und so dem Einflusse des Sauerstoffs ausgesetzt blieben. Hier mußten die organischen Stoffe der harz- und fettreichen Pflanzenreste völlig verwesen, sich also der Hauptmenge nach in Wasser und Kohlensäure zersetzen, während das widerstandsfähige Wachsharz zurückblieb und beim Aufschluß des Braunkohlenflözes als Pyropissit im Ausgehenden gefunden wurde. Traten im Moore Inseln von verwesenden Pflanzen auf, so wurden diese an der Luft in gleicher Weise zersetzt, und der Pyropissit entstand als Nest im Hangenden des Flözes. Zwischen diesen Stellen der Torf- und der Pyropissitbildung mußten durch das Sinken und Steigen des Wasserspiegels bedingt, sich Stellen finden, wo unter geringem Sauerstoffzutritt eine unvollständige Verwesung

[1]) Über die Entstehung der Braunkohle, besonders der Schwelkohlen. Festbericht d. Verhandlungen d. IV. allgem. dtsch. Bergmannstages in Halle. 70.

[2]) Beiträge zur Kenntnis der Schwelkohle. Inauguraldissertation. Halle 1903.

Digitized by Google

der abgestorbenen Pflanzen des Moors vor sich ging, wo also neben und zwischen vertorften Teilen solche mit reichem Wachsgehalte gebildet wurden; dieses Material nennen wir heute Schwelkohle.

An den Profilen des Braunkohlenflözes zweier Gruben des Zeitz-Weißenfelser Bezirkes wird diese Theorie erläutert.

Der Verf. schließt seine Ausführungen mit den Worten, die das Ergebnis der Untersuchungen darstellen: „Der Pyropissit ist aufzufassen als das nach der Verwesung übriggebliebene Wachsharz der Pflanzen, die unter Vertorfungs- und Fäulnisbildungen die Feuerkohle geliefert haben. Der Übergang zwischen beiden hat sich in dem Material, das heute als Schwelkohle abgebaut wird, erhalten." *S.*

Dr. Ed. Gräfe. Zur Kenntnis des Schwelgases. (Braunkohle **4**, 381—388.)

Der Verf. führt an, was bisher über das Schwelgas der Braunkohlenindustrie bekannt ist, und schließt daran die Ergebnisse seiner eigenen eingehenden und für die Erforschung der Schwelgase wichtigen Untersuchungen.

Es wird das Vorkommen der Homologen des Methans nachgewiesen und gezeigt, daß die Kohlensäure und der Wasserstoff aus der eigentlichen Kohlensubstanz, das Kohlenoxyd und die Methanhomologen dagegen im wesentlichen aus dem Bitumen der Schwelkohle bei der Destillation entstehen. — Der Gehalt an Schwefel sowohl in den Braunkohlenteerölen als auch im Schwelgas ist ohne jeden Nachteil für die Haltbarkeit der benutzten Motorenzylinder; wenn der Schwefelgehalt des Gases wesentlich unter 1% liegt, so kann sogar die Eisenoxydschwefelreinigung fehlen.

Bei der Besprechung der chemischen Verwertung der einzelnen Bestandteile des Schwelgases, stellt der Verf. das Ergebnis seiner Untersuchung, die Gewinnung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd, fest und schildert die Versuche zur Nutzbarmachung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe des Schwelgases, wobei er als zweckmäßigste Gewinnung die von Krey vor Jahren schon angewandte Waschung mit hochsiedenden Paraffinölen erkennt. — Aus dem geringen Gehalte an dampfförmigen Kohlenwasserstoffen ist zu schließen, daß die bisher in der Industrie übliche Luftkühlung der Schweldämpfe völlig genügt und die Wasserkühlung nur da anzuwenden wäre, wo Anlagekosten zu sparen sind. *S.*

Oskar Simmersbach. Verkohlungsverfahren für schlechtbackende Kohlen. (Stahl u. Eisen **25**, 1058—1061. 15./9.)

F. W. Lürmann hat schon vor längerer Zeit festgestellt, daß sich beträchtliche Mengen ganz magerer Kohlen mit guten Kokskohlen, beide fein zerkleinert und gut gemischt, verkoken lassen, wenn die Kohle durch Ausübung von Druck eine möglichst dichte Lagerung erhält. H. Schwarz hat mit Erfolg den Gedanken, auf im Ofen befindliche Kohle einen Druck auszuüben, wieder aufgegriffen und mit dem Kohlenstampfverfahren in der Weise verbunden, daß die zur Verkokung gelangende Kohle zunächst außerhalb des Ofens in Stampfkästen verdichtet und dann nach dem Einschieben des festen Kohlenkuchens in den Koksofen durch Deckplatten innerhalb des Ofens weiter komprimiert wird. Die zur Durchführung des Verfahrens, welches seit einem Jahre auf einer Kokerei der Witkowitzer Steinkohlengruben in Dombrau in Ausübung steht, erforderliche maschinelle Einrichtung wird an der Hand von Abbildungen beschrieben. *Ditz.*

Dr. Alfred Gradenwitz. Eine Wasch- und Brikettieranlage. (Mines and Minerals **25**, 87—88. Sept. 1905.)

Der durch Photographien und Zeichnungen illustrierte Aufsatz enthält eine Beschreibung der Anlagen der Altstaden-Mine zu Oberhausen zum Sieben, Waschen und Brikettieren von Kohle. *D.*

W. Friz. Zur Frage der Nebenproduktengewinnung beim Kokereibetriebe in Westfalen. (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **53**, 402—404, 422—425, 438—439, 451—454. 5./8., 12./8., 19./8., 25./8.)

Die Koksfabrikation und die Gewinnung von Nebenprodukten im Oberbergamtsbezirke Dortmund stehen auf der höchsten Stufe der Technik und wirtschaftlichen Entfaltung. Außer der Entziehung der Nebenprodukte aus den Koksofengasen, wie Teer, Ammoniak, Benzol, Cyan, wird in der neuesten Zeit der hohe Gehalt an Leucht- und Heizkraft, welcher den überschüssigen Gasen noch innewohnt, finanziell vorteilhaft verwertet, indem die Gase direkt oder carburiert zur Beleuchtung oder in Gasmotoren zur Krafterzeugung benutzt werden. Der Coppée-Otto-Ofen als sog. Ottoscher Normalofen, ist am meisten im Ruhrbezirke verbreitet. Im Jahre 1896 gelangte die Firma Dr. Otto & Co. zu dem Unterfeuerungsofen, wovon bis 1901/02 1707 in Betrieb gesetzt worden sind. Verf. gibt eine Beschreibung der Kokereieinrichtung, die auf einer westfälischen Zeche von der genannten Firma erbaut worden ist. Für die Konstruktion der Unterfeuerungsöfen kommen die folgenden Momente in Betracht: 1. Die Verbrennung großer Gasmassen an nur einer Stelle ist zu vermeiden, da die Gase an vielen Stellen in kleineren Mengen zur Verbrennung gebracht werden müssen. 2. Jede einzelne Heizstelle muß besondere Luft- und Gaszuführung besitzen, und das Mengenverhältnis von Luft und Gas muß leicht beobachtet und reguliert werden können. 3. Da die Heizwirkung einer Flamme, von dem Entzündungspunkte des Gases ab, sehr rasch abnimmt, so darf jede einzelne Flamme nur eine geringe Wandfläche erhitzen, und muß der Weg der entzündeten Gase ein sehr kurzer sein. Die Einrichtung der Öfen wird an der Hand von Zeichnungen näher beschrieben. Die besonderen Vorteile der Unterbrennöfen sind: Möglichst gleichmäßige Gasverteilung auf die Heizwände bei kurzem Gaswege; jeder Brenner hat nur eine geringe Ofenfläche zu bedienen, so daß die Verteilung der Hitze über die Wandfläche eine sehr gleichmäßige ist; ferner ist durch die leicht regulierbare Zuführung von Gas und Luft die Möglichkeit einer vollkommenen Verbrennung der Gase gegeben; es ist die Gefahr von Verrußungen und von Schmelzungen ausgeschlossen und eine größere Haltbarkeit der Öfen gesichert; der obere Teil des Ofens wird kühler gehalten, so daß die hier angesammelten Gase weniger stark einer Zersetzung ausgesetzt sind,

Digitized by Google

man erhält ein sehr leucht- und heizkräftiges Gas. Verf. beschreibt nun die Einrichtung der Kokereianlage der Fabrik zur Gewinnung der Nebenprodukte und den Betriebsgang. Beim Koksofenbetriebe erhält man 88,5% Stückkoks, 10% Kleinkoks und 1,5% Koksasche. Zum Schlusse werden einige Rentabilitätsberechnungen angegeben. *Ditz.*

Th. Schuhmacher und **E. Feder. Zur Bestimmung der schwefligen Säure in einigen Nahrungsmitteln, sowie des Schwefels im Leuchtgase.** (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **10**, 649—659. 1./12. 1905. Aachen.)

Das mitgeteilte Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Schwefeldioxyd aus Jodsäure Jod frei macht, durch letzteres aber, solange die Jodsäure im Überschuß ist, nicht oxydiert, sondern zu seiner Oxydation nur die Jodsäure in Anspruch genommen wird.

Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds in Lebensmitteln, z. B. Dörrobst oder Hackfleisch, wird ein in Abbildung vorgeführter Apparat beschrieben.

Die angeführten Beleganalysen zeigen sehr gut stimmende Werte. *C. Mai.*

Ehrhardt. Über das wirtschaftliche Verhältnis von Gichtgasmotoren und Dampfmaschinen im Verhüttungsgebiet der Minette. (Stahl u. Eisen **25**, 638—645. 1./6. 1905.)

Verf. bespricht die Kapitalanlage, Verzinsung und Tilgung, die Kosten der Wasserbeschaffung, die Dampfkosten, die Bewertung des Gichtgases, die Betriebskosten, den Gasverbrauch der Gichtgasmotoren, die grundsätzlichen Unterschiede im wirtschaftlichen Wirkungsgrade von Dampfmaschinen und Großgasmaschinen, die Bedingungen der Betriebssicherheit der Großgasmotoren, den Einfluß der Dampfzuleitungen in Hüttenwerken und die Gesamtbetriebskosten für die einzelnen Maschinen. Bezüglich der Details muß auf das Original verwiesen werden. *Ditz.*

Ed. Hubendick. Staubbestimmung in Hochofengasen. (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **53**, 200—201. 15./4.)

Für die Verwendung der Hochofengase in Motoren ist es notwendig, dieselben von den vorhandenen festen Verunreinigungen zu befreien. Da die Konstruktion der Reinigungsapparate von der Zusammensetzung der zu reinigenden Gasmenge und der Staubmenge abhängt, so muß die Zusammensetzung und die Menge des Staubes jeweilig ermittelt werden. Öfter müssen auch die gereinigten Gase zur Kontrolle der Leistungsfähigkeit der Reinigungsapparate untersucht werden. Verf. beschreibt einen von ihm konstruierten Apparat, der aus einem Filter-, Meß- und Saugapparat besteht und in dem das Gas filtriert und der Staub auf Filterpapier zurückgehalten wird. Die einzelnen Bestandteile des Apparates sowie die Handhabung desselben werden näher erläutert. *Ditz.*

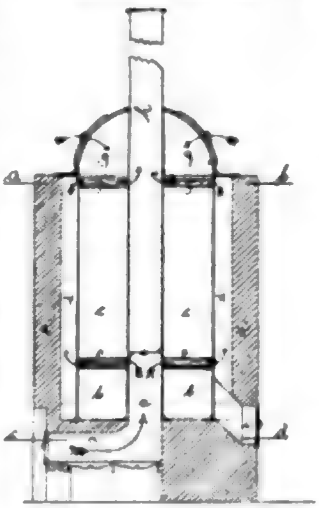
Verfahren zur Herstellung von künstlichem Brennstoff aus Kohlenklein u. dgl. unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von Gips, Kalk oder Zement, Wasser, Mineralöl und Pech oder Harz als Bindemittel. (Nr. 163 367. Kl. 10*b*. Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. August 1904 ab. Pauline Grayson in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Brennstoff aus Kohlenklein u. dgl. unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von Gips, Kalk oder Zement, Wasser, Mineralöl und Pech oder Harz als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß der eine Teil der gut miteinander vermischten trockenen Bestandteile mit Öl, der andere mit Wasser gut durchgearbeitet wird, worauf die beiden Massen vereint und mit Pech oder Harz durchgemischt werden. —

Das Mischungsverhältnis kann z. B. folgendes sein: 20% Wasser, 8% Sägespäne, 12% Mineralöl, 16% Kalk oder Zement, 6% Gips, 6% Pech, 6% Harz, das übrige Kohle o. dgl. Infolge der Teilung des Gemenges kann sowohl das Öl wie das Wasser sich vollständig mit den trockenen Gemengeteilen vereinen, mit welchen es durchgearbeitet wird. Bei nachheriger Mischung des Ganzen wird Öl und Wasser innig und durchaus gleichmäßig miteinander in Berührung gebracht. Es entsteht eine ausgezeichnete Mischung. *Wiegand.*

Stehender Torfverkohlungsofen für stetigen Betrieb mit Außenbeheizung und inneren Heizrohren. (Nr. 163 266. Kl. 10*a*. Vom 30./9. 1903 ab. Franz Sellnow in Berlin.)

Patentanspruch: Stehender Torfverkohlungsofen für stetigen Betrieb mit Außenbeheizung und inneren Heizrohren, dadurch gekennzeichnet, daß die



durch den unteren Teil des Verkohlungsraumes quer hindurchgeführten liegenden Heizrohre (e), welche durch die übrigen Heizräume des Ofens, nämlich das mittlere, stehende Heizrohr (h), den äußeren Heizmantel (d), die oberen Querheizrohre (f) mit der Esse in Verbindung stehen, an ihrer Unterseite Öffnungen besitzen, durch welche hindurch der Essenzug auf das Ofeninnere saugend wirkt und die Gase und Dämpfe aus dem oberen Ofenteil durch die Torfkohlenschicht hindurch abzieht. —

An der Unterseite der mit Öffnungen versehenen Rohre entsteht unter Vermittlung des Schornsteins eine starke Zugwirkung, so daß die oberhalb der betreffenden Rohre entwickelten, mit Teer und gasförmigen Produkten vermischten Wasserdämpfe gezwungen werden, durch die über den unteren Rohren befindliche fertige Torfkoksschicht abwärts zu ziehen. Der Teer und die gasförmigen Produkte setzen sich zum größten Teil an dem Torfkoks an bzw. zersetzen sich in diesem, während die übrigbleibenden, der Hauptsache nach aus Wasserdampf bestehenden Gase in den Schornstein entweichen. *Wiegand.*

Verfahren zur Brikettierung von Braunkohle u. dgl. mittels innerhalb der Kohlen erzeugten Magnesiumoxychlorids (Magnesiazement). (Nr. 163 365. Kl. 10*b*. Vom 22./10. 1903 ab. August Eckl in Tetschen a. Elbe.)

Digitized by Google

Patentanspruch: Verfahren zur Brikettierung von Braunkohle u. dgl. mittels innerhalb der Kohlen erzeugten Magnesiumoxychlorids (Magnesiazement), dadurch gekennzeichnet, daß die trockene (selbsttrockene oder künstlich getrocknete) Braunkohle mit Salzsäuregas geschwängert und darauf mit einer aus Magnesia und Wasser bereiteten Gallerte vermengt wird. —

Das künstlich entwässerte bzw. selbsttrockene Klein wird mit gasförmiger Salzsäure dadurch geschwängert, daß man zwischen dem Kohlenbehälter und dem Dampfüberhitzer eine mit geschmolzenem Chlormagnesium beschickte Retorte einschaltet; die Schmelze gibt, im überhitzten Wasserdampf erhitzt, ihren Chlorgehalt als Salzsäuregas ab. Für 100 kg Kohle wird die alkalische Gallerte dadurch hergestellt, daß man 2 kg Magnesia der Retorte entnimmt und mit 26 l Wasser anrührt, worauf einige Tage stehen gelassen wird. Die entstandene Gallerte verflüssigt sich bei der Berührung mit der salzsäurehaltigen Kohle so weit, daß die erforderliche Wechselwirkung allenthalten eintreten kann. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Steinkohlen- und Koksbriketts aus nasser Kohle und festen, wasserunlöslichen organischen Bindemitteln, wie Hartpech, Harz. (Nr. 164 291. Kl. 10*b*. Vom 2./12. 1903 ab. Carl Plate in Bonn und Johann Lieb in Radom [Russ. Polen].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Steinkohlen- und Koksbriketts aus nasser Kohle und festen, wasserunlöslichen, organischen Bindemitteln, wie Hartpech, Harz, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Kohle und Bindemittel zunächst mit viel Wasser brikettiert wird und die Briketts dann unmittelbar auf etwa 100 oder mehr Grad bis zur völligen Entfernung des Wassers erwärmt werden. —

Bei der Temperatur von 100° erweicht und schmilzt das Bindemittel, und durch das dann gleichzeitig schnell verdampfende Wasser wird das Bindemittel auf das feinste und günstigste zwischen den einzelnen Kohlen- oder Kokspartikelchen verteilt und vorzugsweise in die äußeren Schichten des Briketts transportiert. Es kann der Bindemittelzusatz gegenüber den bisher benutzten Mengen bedeutend vermindert werden, z. B. bei Anthrazit- und Koksbriketts auf 3% Hartpech. Die Kohle soll zweckmäßig nicht weniger als 10% Wasser enthalten. *Wiegand.*

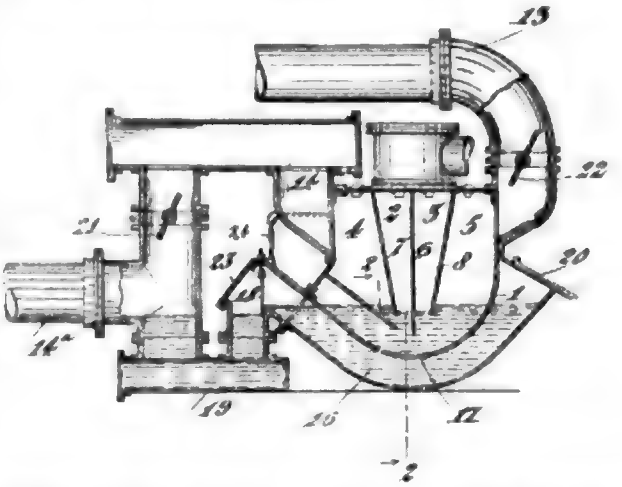
Verfahren und Vorrichtung zum Löschen von Koks in einem den Inhalt einer Koksofenkammer aufnehmenden, fahrbaren Behälter. (Nr. 164 423. Kl. 10*a*. Vom 19./3. 1904 ab. Edwin Augustus Moore in Philadelphia.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Löschen von Koks in einem den Inhalt einer Koksofenkammer aufnehmenden, fahrbaren Behälter, in welchem der Koks nach Verschließen des Behälters zunächst mit Wasser genäßt und dann durch den entwickelten Dampf fertig gelöscht wird, dadurch gekennzeichnet, daß man in der geschlossenen Löschkammer Wasser in derart reichlicher Menge den Koks von oben nach unten durchströmen läßt und unten wieder zum Abfluß bringt, daß höhere Dampfspannungen verhindert werden, und daß man dann nach dem Schließen der Abflußöffnung den aus dem aufgenommenen Wasser des Koks infolge der Kokswärme entwickelten Dampf in der geschlossenen Löschkammer in an sich bekannter Weise noch auf den Koks einwirken läßt. —

Die weiteren Ansprüche beziehen sich auf geeignete Vorrichtungen zur Ausführung des Verfahrens, die auch in den Zeichnungen dargestellt sind. Durch das Verfahren erreicht man den Vorteil, daß die großen sich entwickelnden Dampfmassen unschädlich gemacht werden, also nicht zu gefährlichen Dampfspannungen in den geschlossenen Räumen führen können. Durch rechtzeitiges Abschließen des Wasserzuflusses wird zuletzt Dampf von zuverlässiger, regelbarer Spannung entwickelt, so daß ein Nachlöschen des Koks oder Bleichen durch Dampf in bekannter Weise erfolgt. *Karsten.*

Koksofenvorlage, bei welcher das Gas aus der Gassammelkammer am Boden unter Wasser in eine seitliche Abzugskammer des Vorlagegehäuses abzieht. (Nr. 163 364. Kl. 10*a*. Vom 25./2. 1904 ab. Edward N. Trump in Syracuse [V. St. A.].)

Patentanspruch: 1. Koksofenvorlage, bei welcher das Gas aus der Gassammelkammer am Boden unter



Wasser in eine seitliche Abzugskammer des Vorlagegehäuses abzieht, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Vorlagegehäuse zu beiden Längsseiten der Gassammelkammer je eine Gasabzugskammer oder umgekehrt zwischen zwei Gassammelkammern eine Gasabzugskammer vorgesehen ist. —

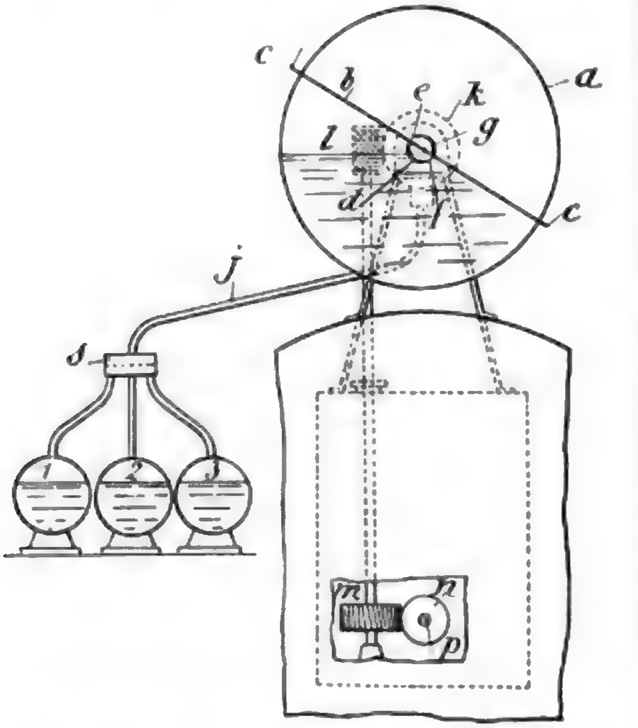
Die weiteren Ansprüche betreffen Einzelheiten insbesondere auch die aus der Zeichnung ersichtliche Art der Wasserabführung. Die Anordnung bietet den Vorteil, daß die Vorlagen nicht wie solche mit nur einer Abzugskammer auf einer Seite ungleichmäßig erhitzt und dadurch verbogen werden. Die Gase treten aus dem Ofen in eine der Kammern 2 oder 3 und von da in die Kammern 4 bzw. 5, aus denen sie in der dargestellten Weise abgeleitet werden. *Karsten.*

Carburierapparat mit durch den Gasmesser geregelter Carburierstoffzuführung. (Nr. 162 207. Kl. 26*c*. vom 4./8. 1904 ab. Alfred Guy in Neuilly [Frankreich].) Priorität vom 20./8. 1903 auf Grund der Anmeldung in der Schweiz.)

Patentanspruch: Carburierapparat mit durch den Gasmesser geregelter Carburierstoffzuführung, gekennzeichnet durch eine Trommel (a) für den Car-

Digitized by Google

burierstoff, die durch eine feste diametrale Zwischenwand (b) in zwei gleiche Hälften geteilt ist und fest auf einer in gleicher Weise durch eine Wand (g)



längs geteilten, zur Zu- und Ableitung der Carburierflüssigkeit dienenden hohlen Achse (d) sitzt, welche durch den Gasmesser (o p) gedreht wird, so daß durch die bei der Drehung der Trommel (a) erfolgende Schrägstellung der mit Flüssigkeit gefüllten Hälfte eine dem Gasverbrauch entsprechende Flüssigkeitsmenge aus der Trommel (a) durch die hohle Achse (d) zu den Carburatoren (1, 2, 3) abfließt. —

Die Vorrichtung gestattet eine genaue und ununterbrochene Regelung der Flüssigkeitszufuhr und damit ein stets gleichbleibendes Verhältnis zwischen dieser und der abgegebenen Gasmenge und eine gleichmäßige Carburierung. *Karsten.*

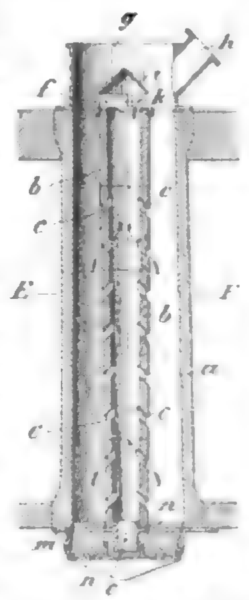
Verfahren zur Verhütung des Verstopfens der Austrittsöffnung von Tauchrohren bei Gaswaschern. (Nr. 163 373. Kl. 12*e*. Vom 4./6. 1904 ab. Alwin Lüderitz in Köln a.Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verhütung des Verstopfens der Austrittsöffnung von Tauchrohren bei Gaswaschern u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß das Gas durch einen in das Abschlußmittel tauchenden, oben geschlossenen, mit der Austrittsöffnung in Verbindung stehenden Spiralkanal unter steter Berührung der Oberfläche des Abschlußmittels über diese derart geleitet wird, daß das Abschlußmittel infolge der Zentrifugalwirkung eine kreisende Bewegung erhält, wodurch die sich ausscheidenden festen Verunreinigungen des Gases von der Austrittsöffnung nach der Wandung des Waschers getrieben werden. —

Der Spiralkanal kann beliebig oft gewunden sein, auch kann die Strömungsrichtung des Gases beliebig sein, so daß das Gas sowohl von innen nach außen, als auch von außen nach innen den Spiralgang durchstreicht. *Wiegand.*

Stehende Retorte zum Entgasen von Kohle und anderen Stoffen mit innerem, auf der ganzen Länge mit Wandöffnungen versehenem konz. Gasabzugsrohr. (Nr. 163 533. Kl. 26*a*. Vom 24./7. 1903 ab. Julius Hasse in Charlottenburg.)

Patentansprüche: 1. Stehende Retorte zum Entgasen von Kohle und anderen Stoffen mit innerem, auf der ganzen Länge mit Wandöffnungen versehenem konzentrischen Gasabzugsrohr, dadurch gekennzeichnet, daß der Retortenmantel (a) von unten nach oben und das innere Gasabzugsrohr (b) von oben nach unten verjüngt ist.



2. Eine Ausführungsform der Retorte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem das untere Ende der Retorte (a) verschließenden Verschlußkörper (m) ein oder mehrere Kanäle (o) vorgesehen sind, durch welche dem im Innern der Retorte angeordneten Gasabzugsrohre (b) Wassergas, Ölgas oder sonstige Gase, Carburiermittel oder dgl. zwecks Mischung mit dem in der Retorte erzeugten Gase zugeführt werden können. —

Durch die eigenartige Gestaltung des Gasabzugsrohres und der Retortenwandung kann die Konizität des ringförmigen Füllschachtes in beliebiger Weise gewählt werden, insbesondere kann man durch Auswechslung des Abzugrohres je nach Bedarf die Konizität des Retortenfüllschachtes ändern, ohne an der Retorte selbst Änderungen zuvornehmen. *Wiegand.*

Verfahren zum Reinigen von aus bituminösem Brennstoffe hergestelltem Kraftgas. (Nr. 162 579. Kl. 26*d*. Vom 26./4. 1903 ab. Hugh Boyd in Thornton [England].)

Patentanspruch: Verfahren zum Reinigen von aus bituminösem Brennstoffe hergestelltem Kraftgas, bei welchem der Gasstrom nach Austritt aus der Vorlage und vor Eintritt in die Reinigungsapparate in noch heißem Zustande durch einen mit durchlochten Platten ausgestatteten Teerabscheider geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß vor letzterem ein Gebläse eingeschaltet ist, in welches ein Wasser- oder Dampfstrahl eingeleitet wird. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Erzeugung von Kraftgas aus Anthracitkohle läßt man das Gas hintereinander einen Wäscher, einen Kondensator und den Skrubber durchströmen, wobei die Teerabscheidung im Wäscher und im Skrubber erfolgt. Bei Benutzung billiger, bituminöser Kohlensorten ist dieses Verfahren unbrauchbar, weil die hinter dem Wäscher noch im Gas suspendierten Teeröle beim Durchgang durch den Kondensator sich wieder derart verdichten und mit dem Gas fest vereinigen, daß ihre Ausscheidung mittels gewöhnlicher Skrubber nicht gelingt. Nach vorliegender Erfindung wird nun direkt hinter dem Wäscher, wo das Gas noch ziemlich hohe Temperatur besitzt, ein Gebläse und hinter dem Gebläse ein Teerabscheider mit Prellplatten angeordnet. Das gemeinsame Zusammenwirken der durch das Gebläse erzeugten hohen Geschwindigkeit, der hohen Temperatur und des Was-

zed by Google

serdampfes bewirkt eine fast völlige Ausfällung des Teers. *Wiegand.*

Verfahren zur ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Rohpetroleum. (Nr. 163 385. Kl. 23*b*. Vom 15./6. 1902 ab. Emil Augustin Barbet in Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Rohpetroleum in mehreren Kolonnenapparaten mit steigender Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohpetroleum in jeder einzelnen der Destillationskolonnen einer teilweisen Verdampfung mit vollständiger Kondensation unterworfen wird, die geteilt destillierten Fraktionen auf besondere übereinander angeordnete Platten des zugehörigen Kolonnenapparates zurückgeleitet und unter der Einwirkung der aufsteigenden, noch nicht kondensierten Dämpfe erneut aufgekocht, sowie im flüssigen Zustande von den verschiedenen Etagen abgezogen werden, wobei die einzelnen Destillationskolonnen derart miteinander in Verbindung stehen, daß die Dämpfe der schwereren Produkte als Heizmittel für die zur Destillation und Fraktionierung der leichteren Produkte dienenden Kolonnen Verwendung finden, um jedes einzelne Hauptdestillat in zahlreiche Einzeldestillate von einheitlicher Zusammensetzung zu teilen.

2. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren das Kochen der schwer flüchtigen Produkte unter Druck, zwecks Gewinnung der zur Beheizung der letzten Kolonne dienenden schweren Brennöldämpfe. —

Das Verfahren soll im Gegensatz zu den bisher üblichen Destillationsmethoden eine vollständige Zerlegung des Rohpetroleums in seine vielen verschiedenen Bestandteile ermöglichen. Wegen der näheren Ausführung, sowie des geeigneten Apparates muß auf die sehr eingehenden Angaben in der Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

Aus Osmium mit oder ohne Gehalt an anderen Platinmetallen bestehende Glühfäden für elektrische Vakuumlampen. (Nr. 162 705. Kl. 21*f*. Vom 11./4. 1899 ab. Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. in Berlin. Zusatz zum Patente 138 135 vom 19./1. 1898.

Patentansprüche: 1. Aus Osmium mit oder ohne Gehalt an anderen Platinmetallen bestehende Glühfäden nach Patent 138 135 für elektrische Vakuumlampen, gekennzeichnet durch einen kleinen Gehalt an Kohlenstoff, Thorium, Niobium, Tantal, Titan, Silicium oder anderen leichter als Osmium oxydierbaren Metallen, besonders seltenen Erdmetallen mit oder ohne Gehalt an Oxyden derselben Metalle.

2. Verfahren zur Herstellung der Glühfäden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyde der Metalle (Thorium, Niobium usw.) durch Kohlenstoff oder die im Faden okkludierten reduzierenden Gase auf oder im Osmiumfaden in Weißglut völlig oder teilweise reduziert werden. —

Osmium besitzt für sich allein wie auch in Verbindung mit anderen Metallen oder als Gemenge mit Oxyden ein sehr hohes Absorptionsvermögen für Gase. Die okkludierten Gase werden beim Erhitzen im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Metalle, die Gase reichlich okkludieren, nicht abgegeben. Der Gasgehalt bewirkt eigenartige Lichtphänomene. Die Elastizität des Osmiumfadens läßt sich mit steigendem Gehalt an den hier in Frage kommenden Elementen bis zu einem gewissen Grade erhöhen, was von Vorteil für die Verwendung als Glühfaden ist. Außerdem ist die Glühbeständigkeit und die für die Lichtentwicklung günstige Leuchtfarbe vorteilhaft. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen. (Nr. 164 357. Kl. 21*f*. Vom 3./5. 1902 ab. Siemens & Halske Akt.-Ges. in Berlin. Zusatz zum Patent 154 527.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen nach Patent 154 527, dadurch gekennzeichnet, daß ein amorphes Pulver der betreffenden Metalle (Vanadin, Tantal oder Niob oder Legierungen derselben) oder eine geeignete Mischung amorpher Metallpulver mit einem leicht zu verflüchtigenden Bindemittel, wie Paraffin und dergl., plastisch gemacht, in die Form des herzustellenden Glühkörpers gepreßt, im Ofen und hierauf durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes erhitzt und zu einem zusammenhängenden Metallkörper vereinigt wird. —

Die geformten Fäden besitzen zunächst einen verhältnismäßig hohen elektrischen Leitungswiderstand. Unter Anwendung entsprechend hoher Spannungen werden sie durch den hindurchgeleiteten elektrischen Strom derartig erhitzt, daß sie zu einem festen zusammenhängenden Körper zusammensintern. *Wiegand.*

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

H. C. Biddle. Die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure. Erwiderung an Herrn L. Wöhler. (Berl. Berichte **38**, 3858 bis 3859 [1905].)

In Heft 6 des laufenden Jahrgangs hat Wöhler eine Untersuchung über die Molekulargröße des Knallsilbers veröffentlicht und in dieser Abhandlung gesagt, daß es ihm nicht gelungen sei, nach der Methode, welche Verf. in Liebigs Ann. **310**. 19 (1905) veröffentlicht hat, Knallsäure zu erhalten. Wöhler glaubt, das Mißlingen seiner Versuche auf eine nicht genügend genaue Beschreibung der Versuchsanordnung des Verf. zurückführen zu sollen. Demgegenüber ist aber Biddle der Ansicht, daß das Mißlingen der Versuche Wöhlers darauf zurückzuführen sei, daß derselbe das Acetylformylchloridoxim nur 5 Stunden mit Silbernitratlösung digeriert habe, anstatt, wie in seiner Vorschrift angegeben, 24 Stunden. Er weist darauf hin, daß Knallsilber in Wasser etwas löslich sei und daher die Verwendung eines Überschusses von siedendem Wasser beim Digerieren des Niederschlages ein Übersehen des gebildeten Knallsilbers zur Folge haben könne. Bei der Einwirkung des salpetersauren Silbers auf Formylchloridoxim müsse besonders darauf geachtet werden, daß sich die Bereitung des Chlorids richtig vollziehe, damit man reine Körper erhalte und nicht Zersetzungsprodukte in Arbeit nehme. Bei Verwendung der unzersetzten Substanz bilde sich das Knallsilber mit derselben Leichtigkeit, als wenn man reines Chlorid, das Rohprodukt oder seine ätherische Lösung benutze. *Cl.*

Digitized by Google

Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen. (1. Abh. K. Finckh, Z. anorg. Chem. **45**, 116—125 [1905]; 2. Abh. W. Nernst, Z. anorg. Chem. **45**, 126—131 [1905].)

Verff. schließen aus ihren Versuchen, daß es im allgemeinen nicht angängig sei, aus der Analyse der Verbrennungsprodukte einer Gasmasse auf das chemische Gleichgewicht im Momente der Explosion zu schließen, denn besonders seien die Mengen Wasserstoffsuperoxyd, die sich nach Verpuffung von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff vorfinden, viel kleiner, als dem chemischen Gleichgewicht entspricht. Es schienen jedoch, wie aus einigen Beispielen ersichtlich, zwei Wege zum Ziele zu führen, nämlich die Anwendung der Prinzipien der chemischen Kinetik auf hinreichend langsam verlaufende Reaktionen und die Messung des Maximaldrucks der Explosion. *Cl.*

C. E. Bichel. Über Zündung von Sprengstoffen. (Glückauf **38**, 1194—1199. 1905.)

Verf. teilt die Sprengstoffe nach Art der Zündung in verschiedene Klassen ein, nämlich: 1. solche, die durch Feuererscheinung allein gezündet werden, wie die Pulver aller Art und die explosiven Gase. Bei diesen tritt zunächst Zündung ein, die bei Einschließung des Sprengstoffs oder bei höherer Temperatur an Schnelligkeit zunimmt und schließlich zur Explosion führen kann; 2. brisante Sprengstoffe die nur mittels einer Sprengkapsel, also eines Knallquecksilberzündhütchens zur Detonation gebracht werden können, und 3. solche, die durch Feuererscheinung direkt detoniert werden, wie das Knallquecksilber und diesem verwandte Stoffe.

Die Explosivstoffe unterscheiden sich aber auch noch voneinander durch ihre Detonationsgeschwindigkeit. Verf. hält es aber nicht für zweckmäßig, diese Detonationsgeschwindigkeit für die Einteilung der Sprengstoffe zugrunde zu legen, weil dieselbe sowohl von der Anordnung der Massen des Sprengstoffes als auch von der Art der Zündung abhängig ist. So beträgt z. B. die Detonationsgeschwindigkeit von gewöhnlichem Sprengpulver 200—300 m in der Sekunde, während bei brisanten Sprengstoffen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von 2000—8000 m in Betracht kommen. Feinkörniges Schwarzpulver verbrennt wiederum viel schneller wie grobkörniges Sprengpulver. Große Schwierigkeiten bot die Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit des Knallquecksilbers, jedoch ist es nach langen Bemühungen gelungen, dieselbe in einem Rohre von 6,45 mm zu 3920 m in der Sekunde festzulegen. Dieser Körper hat also die größte Detonationsgeschwindigkeit und damit auch die größte Stoßwirkung aller bisher bekannten Sprengstoffe.

Verf. gibt im weiteren eine tabellarische Übersicht der Fallhöhen, bei welchen Sprengstoffe explodieren, wenn sie von verschiedenen Fallgewichten getroffen werden. Es wurden bei diesen Versuchen Fallgewichte von 100—20 000 Gramm bei Fallhöhen bis zu zwei Metern verwendet. Es wurden sieben Gruppen von Sprengstoffen geprüft, und zwar: 1. reine Nitroglycerinsprengstoffe mit einem überwiegenden Gehalt an Nitroglycerin, 2. Dinitroglycerin und daraus hergestellte Sprengstoffe, 3. Sprengstoffe aus Nitroglycerin und Ammoniaksalpeter, 4. Kohlencarbonite und ähnliche mit geringem Gehalt an Nitroglycerin hergestellte Sprengstoffe, 5a. Ammoniaksalpetersprengstoffe mit geringem Zusatz an Nitroglycerin, 5b. Reine Ammoniaksalpetersprengstoffe, 6. Sprengstoffe für hauptsächlich militärische Zwecke, wie Trinitrotoluol, Pikrinsäure und trockene Schießwolle und 7 endlich Knallquecksilber. Alle diese Sprengstoffe detonieren beim Schlag; am leichtesten natürlich das Knallquecksilber. Es folgen dann die Nitroglycerin und Dinitroglycerin enthaltenden Sprengstoffe, trockene Schießwolle, Sprengstoffe aus Nitroglycerin und Ammoniaksalpeter, nasse Schießwolle, die Kohlencarbonite, also Ammoniaksalpetersprengstoffe, welche weniger Nitroglycerin enthalten, und endlich Trinitrotoluol.

Als Nutzanwendung der interessanten Abhandlung empfiehlt Verf., bei der Bemessung der Knallquecksilbermengen für die brisanten Sprengstoffe nicht zu sparsam zu sein und nicht die kleinsten Sprenghütchen zu wählen, mit denen ein Sprengstoff noch zur Explosion gebracht werden kann, sondern lieber etwas größere Hütchen zu wählen, damit eine vollkommene Umsetzung des Sprengstoffs stattfindet, und die volle Kraftäußerung der Gase zur Geltung kommen kann. *Cl.*

A. Preuß. Apparat zum Messen der Entwicklungszeit des Schusses. (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, 41—42).

Verf. beschreibt einen Apparat, welcher die Zeit bestimmen soll, welche zwischen dem Aufschlag des Schlagbolzens auf das Zündhütchen und dem Moment vergeht, in welchem das Geschoß die Mündung verläßt. Der Apparat, dessen Grundprinzip auf dem Chronographen beruht, ist durch Zeichnungen veranschaulicht. Gleichzeitig hat Verf. eine Tabelle aufgestellt, welche die Entwicklungszeit des Schusses in $^1/_{10000}$ Sekunden angibt. *Cl.*

C. E. Bichel. Sprengungen unter Wasser. (Marine-Rundschau **11**, 1345—1357. 1905.)

Verf. hat es unternommen, die Messung der Wirkung verschiedener Sprengstoffe, wie Schießbaumwolle, Pikrinsäure und Trinitrotoluol, welche zur Verwendung als brisante Sprengstoffe unter Wasser besonders geeignet sind, durch einen Apparat zu untersuchen, der bereits 1898 durch den Physiker Dr. Blochmann näher beschrieben worden ist (Marine-Rundschau 1898, 197 u. f.).

Dieser Apparat besteht aus einem Federdruckmesser, der sich in einem Gehäuse befindet und durch einen Stempel die Wirkung des explodierenden Sprengstoffes auf die Feder überträgt. Gleichzeitig ist eine Trommel ebenfalls in dem Gehäuse untergebracht, auf welche ein mit der ersten Feder verbundener Schreibstift ein Diagramm zeichnet, welches dadurch zustande kommt, daß die Trommel im Moment der Detonation ausgelöst und durch Federwirkung in Rotation versetzt wird. Verf. bezeichnet den Apparat bezüglich der Zeitmessung wegen der Ungenauigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit als unvollkommen, jedoch sind die Resultate, welche die Wirkung angeben, für Vergleichsziffern als genügend anzusehen.

Die Messung ist in der Weise geschehen, daß der Apparat in ein fünf Meter tiefes Wasser in drei Exemplaren durch ein eisernes Gerüst zu drei gleich-

Digitized by Google

zeitigen Messungen vereinigt, hinabgelassen und durch Abfeuern der in gleichem Abstande von den drei Meßapparaten befindlichen Sprengladung zur Messung verwendet wurde. Die erhaltenen Diagramme waren annähernd dieselben wie die früher von Dr. Blochmann erhaltenen; sie zeigen ein erstes Maximum durch jähes Aufsteigen der Feder, dann, nachdem die Feder etwa $^1/_2$ Sekunde später wieder herabgesunken ist, ein zweites Maximum, welches langsam aufsteigt und langsam wieder fällt. Während Blochmann früher eine ausreichende Erklärung für diese beiden Maxima nicht gegeben hat, gibt der Verf. eine Deutung der beiden Maxima, welche mit der von ihm früher ermittelten Zerlegung der Gesamtwirkung von Sprengstoffen in eine Stoß- und eine Druckwirkung zusammenfällt. Danach ist die Stoßwirkung eine Funktion der Detonationsgeschwindigkeit, d. i. die Geschwindigkeit, mit welcher die festen Sprengstoffe sich in die Gasform umsetzen, ohne zunächst das von dem Sprengstoffe eingenommene Volumen zu vergrößern. Diese Geschwindigkeit ist eine außerordentlich große und beträgt bei brisanten Sprengstoffen zwischen 2000 und 9000 Meter pro Sekunde. Die hieraus resultierende Stoßwirkung treibt den Stift beim ersten Maximum in die Höhe. Das fast nicht zusammendrückbare Wasser überträgt diesen Stoß auf den Stempel des Meßapparates fast wie eine feste Verbindung. Das zweite Maximum stellt die durch den wachsenden Druck der gespannten Gase des Sprengstoffes herbeigeführte langsamere Wasserverdrängung dar. — Diese Erscheinungen sind dieselben wie sie auch bei dem Druckmesser des Verf. im Vakuum oder in indifferenten Gasen nachgewiesen werden konnten, nur mit dem Unterschiede, daß bei der Verwendung von Wasser als Medium die Erscheinungen zeitlich getrennt auftreten, während sie im Vakuum oder in indifferenten Gasen in ihrem Anfange zusammenfallen.

Um nun zu zeigen, daß Sprengstoffe mit niedrigeren Detonationsgeschwindigkeiten eine geringere Stoßwirkung, jedoch einen kaum geringeren Druck ausüben, ist auch ein Sprengstoff mit bekannter geringerer Detonationsgeschwindigkeit, das Ammoncarbonit, angewendet worden. Das erste Maximum fällt bei diesem Sprengstoff entsprechend niedriger aus.

Für militärische Sprengstoffe dürfte das erste Maximum von der größeren Wichtigkeit sein, jedoch ist auch für die Sprengstoffe, die im Bergbau Verwendung finden, dieser Nachweis der Stoß- und der Druckwirkung von größter Bedeutung.

Für die militärische Verwendung ist die genaue Beschreibung der Eigenschaften des Trinitrotoluols von Interesse, welches infolge seiner indifferenten chemischen Eigenschaften sowohl von großer Beständigkeit, als auch von großer Widerstandsfähigkeit gegen Schlag und Stoß ist. Durch die Möglichkeit, die hohe Dichte von 1,7 durch Pressen des Trinitrotoluols zu erreichen, läßt sich die etwas geringere Wirkung gegenüber der Pikrinsäure bei gleichem Volumen reichlich einbringen, während die Schießbaumwolle bei gleichem Volumen um etwa 30% geschlagen wird. Für die Tragweite dieser Eigenschaften für die praktische Verwendung wird es darauf ankommen, ob es genügend Fälle gibt, wo der Vergleich bei gleichem Volumen in Frage kommt.

Die Widerstandsfähigkeit verschiedener Sprengstoffe gegen Stoß und Schlag ist noch durch eine Tabelle illustriert, welche sieben Gruppen in ihrem Verhalten gegen Fallgewichte von 100 bis 20000 Grammen bei Fallhöhen, bis zu 2 Metern zur Darstellung bringt, und zwar wurden folgende Sprengstoffe zu diesen Untersuchungen herangezogen.

1. Reine Nitroglycerinsprengstoffe mit einem überwiegenden Gehalt an Nitroglycerin, 2. Dinitroglycerin und daraus hergestellte Sprengstoffe, 3. Sprengstoffe aus Nitroglycerin und Ammoniaksalpeter bestehend, wie Gelatinecarbonit, 4. Kohlencarbonite und ähnliche Sprengstoffe mit geringem Gehalt an Nitroglycerin, 5a. Ammoniaksalpeter-Sprengstoffe mit einem geringen Zusatz von Nitroglycerin (Ammoncarbonit und Donarit), 5b. Reine Ammoniaksalpeter-Sprengstoffe (Grisounite Couche und Roburit II), 6. Trinitrotoluol, Pikrinsäure und trockene Schießbaumwolle und 7. Knallquecksilber.

Nach dieser Tabelle explodierte am leichtesten Knallquecksilber und Nitroglycerin, es folgen dann Dinitroglycerin, trockene Schießbaumwolle, Gelatinecarbonit, nasse Schießbaumwolle, Kohlencarbonit, Ammoncarbonit, Roburit II und endlich gepreßtes Trinitrotoluol. *Cl.*

Sprengstoff. (Belgisches Patent Nr. 187 499. Vom 18./10. 1905. E. Evangelidi, Karkoff, Rußland.)

Der Sprengstoff besteht aus 780 T. Kaliumchlorat, 375 T. Kaliumferrocyanür, 60 T. Holzkohle und 65 T. Glycerin. Bei der Herstellung sollen zunächst Kaliumchlorat mit Holzkohle gemischt, dann Kaliumferrocyanür und zum Schluß das Glycerin zugefügt werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung eines schlagwettersichern Sprengstoffs. (Französisches Patent N. 356 845. Vom 10./7. 1905. C. E. Bichel, Hamburg.)

Verfahren zur Herstellung eines schlagwettersichern Sprengstoffs in Patronenform, Permonit genannt, bestehend aus 60—80 T. einer Mischung von etwa gleichen Teilen Ammoniaksalpeter, Kaliumperchlorat und Natriumchlorid, unter Zusatz von 5—12 T. mit Kollodiumwolle gelatiniertem Nitroglycerin, in welchem bis zur gleichen Gewichtsmenge Trinitrotoluol gelöst ist, und 4—10 T. Stärke-, Holz- oder Getreidemehl. *Cl.*

Verfahren zur Abänderung der Detonationsgeschwindigkeit von Sprengstoffen zum Zwecke der Abschwächung ihrer zerschmetternden Wirkungsweise. (Französisches Patent Nr. 356 864. Vom 2./8. 1905. C. E. Bichel, Hamburg.)

Die Abänderung der Detonationsgeschwindigkeit soll erreicht werden: 1. durch Anwendung der Sprengstoffe in getrennten Körperchen, welche durch Luftschicht voneinander getrennt sind, 2. durch Umhüllung solch fester Körperchen mit pulverähnlichen Poliermitteln, wie Graphit, Kohle oder dgl., oder mit flüssigen Überzugsmitteln, welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, wie z. B. Schellack, 3. durch Einhüllung von Kügelchen

Digitized by Google

plastischer Sprengstoffe in fein gepulverte Trennungsmittel, wie Kohle, Graphit, Aluminiumpulver u. dgl. *Cl.*

Verbesserung an Explosivstoffen. (Engl. Pat. Nr. 25 780. Vom 11./12. 1905. G. Reschke, Hamburg.)

Die Erfindung bezweckt die Herstellung von Sprengstoffen aus Kurkuma und Dinitrobenzol allein oder unter Zusatz anderer Kohlenstoffträger in Verbindung mit Ammonsalpeter und Kupferoxalat.

Beispiele: 1. 82,9% Ammonsalpeter, 12,3% Kurkuma, 4,8% Kupferoxalat. 2. 85% Ammonsalpeter, 7% Dinitrobenzol, 8% Kupferoxalat. 3. 82,7% Ammonsalpeter, 11,5% Holzmehl, 1,0% Dinitrobenzol, 4,8% Kupferoxalat. 4. 89,1% Ammonsalpeter, 6,1% Naphtalin, 4,8% Kupferoxalat. 5. 88,4% Ammonsalpeter, 5,8% Kolophonium, 1,0% Dinitrobenzol, 4,8% Kupferoxalat. (Vgl. auch die engl. Patentschrift 21 189/1902.) *Cl.*

Dynamitauftauapparat mit durch Petroleum-, Spiritusflamme oder dgl. betätigter Warmwasserzirkulation. (Gebrauchsmustereintragung Nr. 269 009. Kl. 78c. W. Wippermann, Gruiten [Rheinland].)

Da das im Dynamit befindliche Nitroglycerin schon bei +8° gefriert und das hierdurch entstehende Gefüge desselben zur Ursache wird, daß kältere Dynamitpatronen — da schon das Fallen aus geringer Höhe solche zur Explosion bringen kann — in der Handhabung äußerst gefährlich werden, so sucht man diesem Übelstande dadurch zu begegnen, indem man die Dynamitpatronen zweckmäßig vor ihrer Verwendung anwärmt. Letzteres darf natürlich niemals durch direkte Einwirkung einer Wärmequelle geschehen, sondern man hilft sich damit, daß man einen erwärmten Körper, vorzugsweise erwärmtes Wasser, zur Hilfe nimmt.

Das Wasser kühlt sich jedoch bald ab, muß abgelassen und durch warmes ersetzt werden. Bei großen Betrieben bringt aber dieses Verfahren eine Menge Unzuträglichkeiten, vor allem ziemlichen Zeitverlust, mit sich.

Der neue Apparat besteht aus zwei räumlich getrennten Teilen, erstens aus einem Kasten, der in mehrere Abteilungen geteilt ist, welche zur Aufnahme der Dynamitpatronenschachteln dienen. Die Wandungen des Kastens und die Trennungswände sind hohl und zur Aufnahme von Wasser bestimmt.

Den zweiten Teil des Apparates bildet eine im Nebenraum aufgestellte, durch eine Mauerwand getrennte Heizvorrichtung.

Das warme Wasser bewegt sich durch ein Steigrohr zum Aufbewahrungskasten, von letzterem strömt das kalte Wasser durch ein Rohr zum Kessel zurück, um nach dem Prinzip der Warmwasserheizung den Kreislauf aufs neue zu beginnen.

Schutzanspruch: Dynamitauftauapparat, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufbewahrungskasten der Dynamitpatronen doppelwandig für ein Wasserbad hergestellt ist, welch letzteres durch eine im Nebenraum aufgestellte Warmwasserheizung beständig warm erhalten wird. *Cl.*

Eine neue verbesserte Methode für die Herstellung von Sicherheitssprengkapseln. (Engl. Pat. Nr. 19 402. Vom 26./9. 1905. Fritz Gehre in Pullach bei München.)

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengkapseln, dadurch gekennzeichnet, daß Kupferkapseln mit festem Di- oder Trinitromesitylen oder mit festem Di- oder Trinitroxylol gefüllt werden, und auf diese Ladung eine kleine Knallquecksilberzündung aufgesetzt wird. *Cl.*

Sicherheitszünder mit die Zündschnur abdichtendem und festhaltendem Drahtnetz. (D. R. G. M. Nr. 268 514. Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampenfabrik, C. Koch, Linden i. W.)

Die in der Zündkammer erzeugten Gase sollen durch eine Drahtsicherung an der Mündung des Zünders entweichen, und die Zündschnur soll durch Ankneifen der Drahtsicherung mittels einer Zündschnurzange befestigt werden, wodurch ein Austreten von Flammen oder Funken unmöglich ist. *Cl.*

Zündhülse für Knallsätze mit siebartig durchlöchertem Boden. (D. R. G. M. Nr. 266 563. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., Berlin.)

Die Zündhülse unterscheidet sich von den sonst gebräuchlichen dadurch, daß ihr Boden siebartig durchlöchert ist. *Cl.*

Zündhülse für Knallsätze mit unter $^1/_2$ mm Stärke abgeschwächtem Boden. (D. R. G. M. Nr. 266 562. Dieselbe.)

Die Zündhülse unterscheidet sich von den sonst gebräuchlichen dadurch, daß die Stärke ihres Bodens unter $^1/_2$ mm abgeschwächt ist. *Cl.*

Zündhülse für Knallsätze mit ausgestanztem Boden. (D. R. G. M. Nr. 266 458. Dieselbe.)

Die Zündhülse unterscheidet sich von den sonst gebräuchlichen dadurch, daß der Boden ausgestanzt, die Hülse also an beiden Seiten offen ist. Der Zweck dieser drei Neuerungen ist die bessere Ausnutzung der Kraft der Füllmasse, welche eine sprengkräftigere Zündung der Sprengstoffe zur Folge hat. *Cl.*

Zündmasse für Zündhölzer und Wachskerzchen. (D. R. P. 166 114. Kl. 78b. Vom 9./8. 1904 ab. Walter Bokmayer in Mödling bei Wien und Adolf Swoboda in Wien.)

Die Zündmasse, welche auf jeder Reibfläche entzündlich und frei von Phosphor und Schwefel ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß sie außer der Grundmasse, welche aus 57 T. chlorsaurem Kalium, 7 T. rotem chromsauren Kalium, 7 T. amorphem Phosphor, 15 T. Glaspulver und 30 T. Gummi arabicum gelöst in 40 T. Wasser besteht, noch gepulverten Kork, Eisenmennige und Mehl enthält und zwar vorzgsweise 3 T. gepulverten Kork, 15 T. Eisenmennige und 23 T. Mehl in 23 T. kaltem Wasser angerührt. *Cl.*

Digitized by Google

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

London. Die Borax Consolidated Ltd. hat in dem mit dem 30./9. 1905 beendeten Betriebsjahre einen Reingewinn von 254 024 £, oder fast 4000 £ mehr als im Vorjahre. Nach Bestreitung der Zinsen, der Interimsdividende usw. bleibt ein Saldo von 152 832 £. Davon werden 15 000 £ zu Abschreibungen verwendet, 5825 £ dem Anleiheamortisationsfonds zugewiesen und eine Schlußdividende von 1 £ per Stück auf die Stammaktien ausgeschüttet, was einen Jahresertrag von $17^1/_2$% ausmacht. Der Verkauf in denjenigen Ländern, in denen die Gesellschaft arbeitet, sowie Ertrag und Produktion der Fabriken haben sich völlig auf der bisherigen Höhe erhalten, und die erzeugten Mengen sind vollständig absorbiert worden.

Bukarest. Der Entwurf eines rumänischen **Patentgesetzes** ist von der Regierung am 23./12. 1905 der Kammer und am 2./1. 1906 dem Senat vorgelegt worden. Das Gesetz läßt neben Erfindungs- und Verbesserungspatenten auch ein Einführungspatent zu, welches für jede im Auslande bereits patentierte Erfindung erlangt werden kann, falls sie nicht schon vor Erlassung dieses Gesetzes im Inlande angewendet wurde; doch muß innerhalb sechs Monaten vom Tage der Erwerbung des ersten Patentes im Auslande in Rumänien um die Erteilung des Patentes nachgesucht werden. Die Dauer eines solchen Patentes ist auf die Dauer des ausländischen Patentes beschränkt, kann aber 15 Jahre nicht überschreiten. Der Entwurf setzt einen strengen Ausübungszwang fest, und zwar derart, daß das Patent erlischt, wenn die Erfindung binnen vier Jahren vom Datum des Patentes nicht ausgeübt, oder wenn die Ausübung durch zwei Jahre hindurch unterbrochen wurde. Für wissentliche Patenteingriffe sind Geldstrafen festgesetzt. *N.*

Wien. Unter der Firma Berkuter Eisenerz-A.-G. und Marmaroser Montanindustrie-A.-G., wurden in Budapest zwei neue Aktienunternehmungen gegründet, welche ein Aktienkapital von 300 000 Kr. resp. 400 000 Kr. nominieren.

In Budapest hat sich die Vereinigte Acetylen- und Carbidgesellschaft konstituiert. Das Aktienkapital beträgt 200 000 Kronen, welche Summe nach Bedarf auf 2 Mill. Kr. erhöht werden kann.

Die Verkehrsbank-A.-G. in Fiume, welche sich bereits mit dem Verkauf von Kunstdünger befaßt, errichtet im Vereine mit der Unione Italiana in Vicenza auf staatlichem Terrain in Fiume eine chemische Fabrik, die Superphosphat, Kupfervitriol und Schwefelsäure erzeugen wird. *N.*

Aachen. Hier feierte am 10./2. die Bergbauabteilung der Kgl. Technischen Hochschule ihr **25jähriges Bestehen.** Im Winter 1880/81 gegen den Willen der obersten Behörden gegründet, stieg ihre Besucherzahl allmählich von 4 auf 153. Zum Schlusse der Feier wurde dem Direktor der Vereinigungsgesellschaft für Steinkohlenbau im Wurmrevier, Bergassessor a. D. Klemme, das Diplom als Ehren-Doktor-Ingenieur überreicht.

Frankfurt. Auch die Handelskammer Frankfurt hat in einer Eingabe an den Handelsminister dringend befürwortet[1]), von dem Erlaß des beabsichtigten Verkaufsverbots von Essigessenz in Mengen und Gefäßen von einem Liter und darunter Abstand zu nehmen und anheim gegeben, das beabsichtigte Ziel durch allgemeine Anordnung einer Verpackung zu erreichen, welche jede Verwechslung und damit jede Gesundheitsgefährdung ausschließt. — Wie groß der Konsum an Essigessenz ist, möge man aus der Angabe ersehen, daß allein der Verein für chemische Industrie in Frankfurt davon jährlich 300 000 kg im Wert von rund $^1/_2$ Mill. M absetzt.

Erfurt. Hier hat sich unter Beteiligung des hannoverschen Bankvereins und der chemisch-technischen Gesellschaft Centaur, Berlin, eine Gesellschaft für Verwertung der flüssigen Luft zu Kraftzwecken konstituiert. Das vorläufig vorhandene Betriebskapital beträgt 1 Million Mark. Durch den Anschluß großer Berliner Banken an das Unternehmen ist eine bedeutende Erhöhung des Betriebskapitals gesichert. Die gerichtliche Eintragung als Gesellschaft m. b. H., die bald in eine A.-G. umgewandelt werden soll, erfolgt in den nächsten Tagen.

Berlin. Im preußischen Abgeordnetenhause kamen in den vergangenen Wochen eine Reihe von Fragen des Bergbaues zur Diskussion. Die Konservativen machten einen Vorstoß zugunsten des Kaliausfuhrzolles; sie schienen durch diese Drohung eine Pression auf die Erneuerung des Kalisyndikats ausüben zu wollen, andererseits liegt es natürlich im Interesse der deutschen Landwirtschaft, wenn die amerikanische Konkurrenz hohe Kalipreise zahlen muß. Der neue Handelsminister lehnte es aber ab, im Bundesrat einen derartigen Antrag zu stellen, sowohl aus praktischen, wie aus grundsätzlichen Bedenken. Er gab der Hoffnung auf den Fortbestand des Kalisyndikats Ausdruck, und die Ereignisse der letzten Woche haben ihm für die nächste Zukunft Recht gegeben. Natürlich wurde auch die „lex Gamp" in die Debatte gezogen und mit für das Kalifieber in Hannover verantwortlich gemacht. Auf Hannover bezieht sich das Gesetz übrigens nicht, da dort das Bergeigentum mit dem Grundbesitz verbunden ist; dieser Zustand soll nach der Erklärung des Ministers bei der definitiven gesetzlichen Regelung aufrecht erhalten bleiben. Diese Erklärung ist für Hannover wichtig, da nach ihr jene Grundbesitzer, die ihre Kalischätze zurückhalten, einmal davon Nutzen haben werden. Schließlich wurde auch der Ankauf neuer Kohlenfelder verhandelt, wobei der Minister sich zum Standpunkte seines Vorgängers bekannte: möglichste Einflußnahme des Staats auf die Preispolitik, innerhalb oder außerhalb des Syndikats.

[1]) Diese Z. **19**, 308 (1906).

Digitized by Google

Auf Veranlassung des Staatssekretärs des Innern haben am 8., 9. und 10./2. im Reichstagsgebäude in Fortsetzung der Kartellenquete kontradiktorische Verhandlungen stattgefunden über die Verhältnisse in der Spiritusindustrie, wie sie sich seit der Begründung der Zentrale für Spiritusverwertung entwickelt haben. Neben Vertretern der beteiligten Ressorts nahmen 110 Sachverständige an den Verhandlungen teil.

Die Branntweinstatistik im Januar ergibt ein weiteres starkes Anwachsen der Produktion, mit der der Verbrauch nicht Schritt hält. Produziert wurden 640 268 hl (539 333 hl 1905). Der Trinkverbrauch betrug 208 535 hl (192 442 hl), der gewerbliche Verbrauch 138 710 hl (125 066 hl). Der Export war stärker, nämlich 21 197 hl gegen 2141 hl. Als Bestand verblieben Ende Januar 786 498 hl.

Die Rohzuckerproduktion betrug im Januar 1 531 968 dz, seit September 20 279 270 dz gegen 13 190 707 dz in den vorjährigen fünf gleichen Monaten. Die Zuckerausfuhr im Januar betrug 858 057 dz (262 713 dz).

Handelsnotizen.

Berlin. Bei den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken A.-G. sollen Unregelmäßigkeiten vorgekommen sein. Trotzdem stehen ungefähr 8% (wie i. V.) Dividende auf das erhöhte Aktienkapital in Aussicht. Der Betrieb und und der Auftragsbestand ist befriedigend.

Der Stärketag am 15./2. war von den Vertretern der meisten großen deutschen Fabriken besucht, während landwirtschaftliche Besitzer sich verhältnismäßig wenig zeigten. Umsätze fanden kaum statt. Trockene Stärke war hauptsächlich aus zweiter Hand, und meist unrentabel, angeboten. Feuchte Stärke wurde wenig offeriert. Die Tendenz war im ganzen lustlos. In der gegenseitigen Aussprache hörte man viele Klagen, daß der Stärkegehalt der Kartoffeln zurückgegangen sei, daß aber im übrigen die Vorräte an Kartoffeln noch sehr bedeutend sind.

Bei Gelegenheit der vor einigen Tagen hier abgehaltenen Versammlung des Verbandes der österreichisch-ungarischen Kautschukfabriken sind mehrere deutsche Firmen derselben Branche mit dem österreichisch-ungarischen Kartell wegen Abschlusses einer Preiskonvention über Pneumatikartikel in Fühlung getreten. Die Verhandlungen dauern fort.

In der Generalversammlung der A.-G. für chemische Produkte waren 4 590 000 M Aktien vertreten, wovon allein auf die Österreichische Länderbank 3 371 000 M entfielen. Ein Aktionär fragte, warum die Gesellschaft die Haftpflicht für den Kredit der österreichischen Gesellschaften, den er auf etwa 7 Millionen schätze, übernommen habe. Der Vorsitzende erwiderte, daß die Gesellschaft Scheidemantel ca. 82% sämtlicher Aktien der A.-G. für chemische Industrie in Wien besitze und daß er das größte Interesse daran habe, das Geld durch Übernahme der Haftpflicht billig beschaffen zu können. Schließlich wurde die Verteilung einer Dividende von 7% beschlossen und der Direktor Rotter (Österreichische Länderbank) neu in den Aufsichtsrat gewählt. Die Aussichten für das laufende Geschäftsjahr stellen sich infolge der Auflösung des Knochensyndikats vorläufig nicht als günstig dar.

Dresden. Der Abschluß der Sächsisch-Böhmischen Portland-Zementfabrik, A.-G., weist für das Geschäftsjahr 1905 ein etwas besseres Gewinnergebnis aus als im Vorjahre. Zur Erzielung dieses Resultats trug die zwar nur geringfügige, jedoch immerhin sich bemerkbar machende Besserung der Verkaufspreise in dem deutschen Absatzgebiet des Unternehmens, sowie auch eine weitere Verminderung der Erzeugungskosten des Zements bei. Der Vorstand schlägt nach Absetzung der Abschreibungen in Höhe von 158 290 M (156 373 M i. V.) vor, außer der statutarischen Dotierung des Reservefonds mit 23 694 M dem Spezialreservefonds abermals 100 000 M zu überweisen und eine Dividende von 10% (wie i. V.) zu verteilen. Der Absatz in Portlandzement betrug im Berichtsjahre etwa 4%, derjenige von Kalk etwa 16% mehr als 1904.

Dem Bericht der Freiberger Papierfabrik zu Weißenborn entnehmen wir: Der gute Verlauf der Papiergeschäfte während der vorausgegangenen zwei Jahre hat sich auch während 1905 erhalten. Gleichwohl war es nicht möglich, den Verdienst von 1904 zu erreichen, da die Teuerung verschiedener Rohmaterialien eine eingreifende Wirkung ausübte. Der Rohgewinn ging von 392 867 M auf 366 418 M zurück. Zu Abschreibungen werden 133 843 M (143 184 M) gefordert. Den Wohlfahrtseinrichtungen sollen 22 500 M zugeführt und 11% (12%) Dividende gezahlt werden.

Frankfurt. Die Frankfurter Gummiwarenfabrik Karl Stoekicht, die durch Vereinigung der 8 Jahre ohne Gewinn arbeitenden Sächsisch-Böhmischen Gummiwarenfabriken A.-G. Dresden und der Firma Carl Stoekicht Frankfurt entstanden ist, sieht auf das erste Jahr seit der Gründung der neuen Firma zurück. Der Aufsichtsrat schlägt vor, 5% Dividende zu verteilen.

Hamburg. Die Erneuerung der Salpeterkonvention gilt als wahrscheinlich.

Der Verband deutscher Preßhefefabrikanten beschloß eine sofort in Kraft tretende Preiserhöhung.

Hannover. Der Rohgewinn der Adler Portland-Zementfabrik, A.-G. für 1905 beträgt 742 722 M (i. V. 597 481 M). Aus dem nach Absetzung der Abschreibungen und Zinsen mit 601 065 M (492 908 M) verfügbaren Reingewinn von 141 657 M soll eine Dividende von 3% (i. V. 0) zur Verteilung gelangen. Die Geschäftslage im laufenden Jahre wird als günstig bezeichnet. Die Produktion für 1906 ist zum großen Teile zu aufgebesserten Preisen verschlossen.

Wie der Grubenvorstand der Gewerkschaft Deutschland mitteilt, hat der Schacht eine Teufe von 244 m erreicht, steht also 26 m im geschlossenen Steinsalz. Nach dem mit der Firma Haniel & Lueg geschlossenen Vertrag hört jetzt die Mitwirkung jener Firma bei dem Schachtbau auf; damit wird gleichzeitig die vereinbarte Prämie von 150 M pro Meter zahlbar. Be-

Digitized by Google

bufs Bereitstellung dieser Prämie und weiterer Betriebsmittel gelangt die letzte Rate der von der Gewerkenversammlung bewilligten Zubuße von 100 M pro Kux zur Einziehung.

Köln. Im Anschluß an die Notiz über das Verhältnis des Bleiweißsyndikats zu den Farbengroßhändlern (s. diese Z. **19**, 310 [1906]), ist die Erklärung des Verbandes der Lack-, Farben- und Glas-Großhändler von Interesse, daß Meinungsverschiedenheiten zwischen dem Verbande und dem Bleiweißsyndikat nach keiner Richtung hin bestehen, und daß alle seither zwischen beiden Teilen stattgehabten Verhandlungen über die Beseitigung etwa bestehender Mißstände seitens des Syndikats in entgegenkommendster Weise geführt worden sind.

Der Geschäftsbericht der Rheinischen Spiegelglasfabrik, Eckamp bei Ratingen, für 1905, bezeichnet den Geschäftsgang im verflossenen Jahre als im allgemeinen befriedigend. Der Absatz habe aber nicht genügt, um die Erzeugung der zu der Konvention vereinigten Hütten unterzubringen. Vielmehr habe eine allgemeine gleichmäßige Einschränkung bei allen Spiegelglasfabriken des Festlandes in erheblichem Umfange erfolgen müssen. Die Gesellschaft hat sich gleich den übrigen Spiegelglasfabriken bei der in Belgien gegründeten A.-G. für Verwertung des Patents Fourcault beteiligt. Der Abschluß ergab nach 216 267 M (i. V. 204 540 M) Abschreibungen einschließlich 90 993 M (87 158 M) Vortrag einen Reingewinn von 508 974 M (378 376 M). Die Dividende von 10% (8%) erfordert 310 000 M.

Leipzig. Im abgelaufenen Geschäftsjahr lieferte die Brikettfabrik der Greppiner Werke 10 250 t Briketts, wovon zuzüglich des Bestandes 10 556 t verkauft wurden. Die Ziegelei fertigte 6 659 312 Steine, von denen 6 576 500 Stück abgesetzt wurden. Die Bruttoeinnahmen belaufen sich auf 334 717 M (i. V. 306 027 M). Aus dem Reingewinn von 152 945 M (133 738 M) sollen $8^1/_2$% ($7^1/_2$%) Dividende verteilt werden.

Nach dem Geschäftsbericht hat die Zellulosefabrik Feldmühle Vorbereitungen getroffen, um ihre Produktion an Zellstoff zu erhöhen, wodurch sie gleichzeitig eine Verbesserung ihrer Erzeugnisse und Verbilligung der Herstellungskosten zu erzielen hofft. Die hierfür notwendig werdenden umfassenden Bauten dürften zum größten Teil gegen Ende des Jahres 1906 dem Betriebe übergeben werden. Nach Abschreibungen von 355 184 M ergibt sich ein Reingewinn von 461 111 M, woraus 12% Dividende verteilt und 41 540 M auf neue Rechnung vorgetragen werden.

Der Aufsichtsrat der Porzellanfabrik Unterweißbach vorm. Mann & Porzelius hat beschlossen, die Verteilung einer Dividende von 4% (7% und 9% in den beiden Vorjahren) in Vorschlag zu bringen. Der Vorstand teilte mit, daß nunmehr in der Luxusporzellanbranche der Tiefstand überwunden zu sein scheint, wenigstens sei der Versand im neuen Geschäftsjahr bis jetzt ein erheblich größerer als im Vorjahre. Ein gleiches gelte auch von dem vorliegenden Auftragsbestande. Neue Arbeiter mußten eingestellt werden.

Mainz. In den Kreisen der Weinproduzenten wird geklagt, daß der italienische Schwefel bei dem bisherigen Lieferungsmodus des Schwefels zum Schwefeln der Weinberge vielfach hinter dem erforderlichen Mindestgehalt von 71% weit zurückbleibe. Auf dem hier abgehaltenen Winzergenossenschaftstag teilte nun der Vorsitzende mit, die italienischen Winzervereine hätten sich erboten, die Schwefellieferungen für die deutschen Winzergenossenschaften zu übernehmen.

Mannheim. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, die im Besitze der Lizenzen für die Ausführung des Birkelandschen Verfahrens zur Salpetergewinnung aus Luft ist, plant im Anschluß an eine in Bayern befindliche große Wasserkraft eine Fabrik zur Ausnutzung des Verfahrens. Im Gegensatz zur nordischen Salpetergesellschaft soll aber nicht Calciumsalpeter erzeugt werden, sondern Kaliumsalpeter.

Staßfurt. Wieder ist es gelungen, die Gefahr, die den Weiterbestand des Kalisyndikats so sehr bedroht hatte, abzuwenden. Mit den Werken Roßleben, Ronnenberg und Sollstedt ist eine Einigung erzielt worden, auf Grund deren die Aufnahme der drei Werke in das Syndikat erfolgt ist. Damit ist die Zahl der Syndikatswerke auf 34 gestiegen. Die Beteiligung, die den neuen Werken zugebilligt wurde, ist höher, als sie das Syndikat bis vor kurzem bot, und zwar um $1^1/_2$ Tausendstel. Die gewährte Beteiligungsziffer soll den Durchschnitt zwischen der Quote von Carlsfund und der von Salzditfurt ausmachen, das sind 28,67 für 1906, 29,12 für 1907, 29,57 für 1908 und 30,02 für 1909. Dabei ist zu beachten, daß durch den Eintritt der Werke die Quoten der sämtlichen älteren Werke um ein geringes sich erniedrigen und darunter natürlich auch die Quoten von Carlsfund und Salzdetfurt. Infolgedessen wird auch die Quote der neu eingetretenen Werke etwas kleiner. Der Forderung des Herrn Schmidtmann-Sollstedt, einer Veränderung der Grundlage für den Handel mit rohen Salzen (s. diese Z. **19**, 311 [1906]) herbeizuführen, wurde nicht in vollem Umfang stattgegeben, jedoch wurde das Zugeständnis gemacht, ein 16%iges Salz einzuführen, jedoch zu keinem höheren Preise als das 12,4%ige Salz. Ein weiterer Beschluß des Syndikats geht dahin, den Preis für Kainit von 1,40 M auf 1,25 M zu ermäßigen.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Aplerbecker Aktienverein für Bergbau, Sölde	10	8
Mathildenhütte, A.-G., Neustadt-Harzburg . . . Vorzugsakt.	5	—
Braunkohlenabbauverein zum Fortschritt, Meuselwitz . . . Prior.-Akt.	12	14
Stammakt.	8	10
Sächsische Ofen- und Schamottewarenfabrik vorm. Ernst Teichert, Cölln-Meißen	17	20
Porzellanfabrik Rauenstein, A.-G.	9	8
Porzellanfabrik Kloster-Veilsdorf bei Hildburghausen	13	13
W. Hirsch, A.-G. für Tafelglasfabrikation, Radeberg	4	2

Digitized by Google

Neue Oberlausitzer Glashüttenwerke Schweig & Co., A.-G.	12	—
Stettiner Portlandzementfabrik . . .	12	11
Stettin-Bredower Portlandzementfabrik	6	7
Zellulosefabrik Hof	12	9
Holzstoff- und Papierfabrik zu Schlema	15	12
Hannoversche Papierfabriken Alfeld-Gronau	9	9
Freiberger Papierfabrik zu Weißenborn	11	—
Hasseröder Papierfabrik, A.-G. Heidenau	6	5
Hannoversche Gummikammkompagnie	20	11
Färberei A.-G. G. Büschgens & Sohn, Krefeld	4	2½

Aus anderen Vereinen.

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker.

In der am 7./2. im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure zu Berlin abgehaltenen Vorstandssitzung verlas der Vorsitzende, Herr W. Schacht aus Weißenfels a. S., einen Brief des Papierchemikers R. W. Sindall aus Rangoon, Birma, der über Versuche berichtet, Papierstoff aus Bambus und anderen indischen Pflanzen zu gewinnen.

Der Vors. regt an, ob der Verein nicht in irgend einer Form Anschluß an den Verein Deutscher Chemiker suchen sollte. Er sei hierzu vom Vorsitzenden des Sächsisch-Anhaltischen Bezirksvereins des V. D. Ch. angeregt worden. Es bestehen im V. D. Ch. nicht nur Bezirksvereine, sondern auch Fachgruppen, so z. B. für die Braunkohlenteerindustrie und für die Kaliindustrie. Die Schwierigkeit des Beitritts liege darin, daß dann alle Mitglieder auch Mitglieder des V. D. Ch. sein müßten, wodurch sich der Mitgliederbeitrag verdoppeln würde. Herr Prof. Dr. Frank teilt mit, es sei nicht ausgeschlossen, daß durch Verhandlungen mit maßgebenden Persönlichkeiten des V. D. Ch. ein Weg gefunden wird, um einen Anschluß ohne volle Beitragsleistung zu ermöglichen. Herr Prof. Dr. Frank wird vom Vorstand ermächtigt, in dieser Richtung zu verhandeln, und wird gebeten, über das Ergebnis dem Vorstand zu berichten.

Die von Herrn Prof. Dr. Vogel umgearbeitete Satzungen werden durchberaten und sollen nunmehr den Mitgliedern zugestellt werden.

Für die Abfassung von Sammelberichten über die verschiedenen Zweige der Zellstoff- und Papierchemie wurden bisher folgende Mitglieder gewonnen: Herr Dr. Paul Klemm wird über Papierfabrikation, Herr Dr. A. Klein über Zellstoffabrikation und allgemeine Chemie, Herr Prof. Dr. Vogel über Abwässer und Herr Dr. Walter Vieweg über Zellstoffderivate berichten. Berichterstatter über andere Gebiete, z. B. über die Mikroskopie (Morphologie) der Papierfasern, sollen noch gesucht werden. Der Verein geht den Berichterstattern durch Beistellung von Quellenwerken gern an die Hand. Der Geschäftsführer, Herr Dr. A. Klein, Fabrikdirektor in Lipto-Rosenberg, Ungarn, erteilt nähere Auskunft.

Der Vorsitzende regt an zu arbeiten über die Prüfung und Festsetzung von Normen für den Kauf von Füllstoffen zur Papierfabrikation, z. B. über den Wassergehalt des Kaolins, über die Zulässigkeit des Färbens der Erden, über die Verwendung von Stärke und der verschiedenen Stärkearten, sowie über die Bestimmung des Stärkegehalts im Papier. Dr. A. Klein hat schriftlich die Fragen gestellt, ob die Zylindertrocknung des Sulfitstoffs die Festigkeit des daraus bereiteten Papiers schädigt, und über die Theorie der Harzleimung von M. Griffin. Prof. A. Frank macht darauf aufmerksam, daß in diesen Fragen interessante und lohnende Aufgaben für Hochschul-Untersuchungen enthalten seien.

Schließlich wird vom Vorsitzenden zum Besuch des internationalen Kongresses aufgefordert, bei dem voraussichtlich eine Unterabteilung für Zellstoff- und Papierchemie eingelegt würde.

(Papier-Ztg. Berlin, W.)

Personalnotizen.

Geh. Bergrat Weidtmann wurde zum Generaldirektor der A.-G. für Bergbau-, Blei- und Zinkfabrikation in Stolberg gewählt.

A. Schulze, der langjährige kaufmännische Direktor der Zuckerraffinerie Halle, gedenkt am 1./10. 1906 aus Gesundheitsrücksichten zurückzutreten.

Prof. Dr. Kolle vom Institut für Infektionskrankheiten zu Berlin, wurde als ordentlicher Professor der Hygiene an die Universität Bern berufen.

Dr. E. Deckert, Berlin, hat einen Ruf auf den wirtschaftsgeographischen Lehrstuhl der Akademie zu Frankfurt a. M. angenommen.

Dr. Fahrensteiner, Assistent am hygienischen Institut zu Hamburg, ist zum Professor ernannt worden.

Dr. J. Zehenter, Dozent der chemischen Technologie an der Universität Insbruck, ist zum außerordentlichen Professor ernannt worden.

Dr. E. Harbort, Assistent in der mineralogischen Sammlung, habilitierte als Privatdozent für Geologie und Paläontologie an der Bergakademie zu Berlin.

Dr. phil. Alfred Byk, Privatdozent für physikalische Chemie, speziell Photochemie, an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, führte sich in der philosophischen Fakultät der Berliner Universität als Privatdozent ein.

Dr. Ernst Stern aus Köln a. Rh., früher Praktikant am Heidelberger chemischen Universitätslaboratorium, erhielt den „Viktor Meyer-Preis" für das Jahr 1905.

Prof. Henry M. Howe, Vorstand der metallurgischen Abteilung an der Columbia-Universität, wurde von der schwedischen Akademie der Wissenschaften zum auswärtigen Mitglied erwählt.

Prof. Dr. Alexander Müller, Agrikulturchemiker, starb am 28./1. im Alter von 78 Jahren auf seinem Gute Stensjöholm bei Rysby in Schweden.

Dr. J. Wodrich, Prof. der Geologie an der tschechischen Universität zu Prag, ist im Alter von 71 Jahren gestorben.

Am 26./1. verschied in Schemnitz der Oberbergrat Julius Gretzmacher, Prof. an

Digitized by Google

der montanistischen Hochschule, im Alter von 70 Jahren.

Neue Bücher.

25 Jahre Verlagstätigkeit der Firma Johann Ambrosius Barth in Leipzig. 1881—1905. Abgeschlossen Ende Dezember 1905. Gesamt-Nachtrag zum 100jährigen Verlagskatalog.

Beilstein, F. Organ. Chemie. 3. Aufl. Ergänzungsbde. Hrsg. v. P. Jacobson. 55.—57. Lfg. Hamburg, Voß. Je M 1.80

Gmelin-Krauts anorgan. Chemie. 7. Aufl. v. C. Friedheim. 3. u. 4. Lfg. Heidelberg, C. Winter V. Je M 1.80

Muspratts Chemie. 4. Aufl. 10. Bd. 1.—6. Lfg. Braunschweig, Vieweg. Je M 1.20

Polsters Kalender f. Kohlen-Interessenten. 6. Jahrg. 1906. (X, 528 S. m. Fig. u. Schreibkalender.) kl. 8°. Leipzig, H. A. L. Degener. Geb. in Leinw. M 4.—; in Brieftaschenlederband bar M 6.—

Scriba, Landwirtschaftsk.-Synd. H. Rechte und Pflichten des preußischen Landwirts gegenüber dem Bergbau u. Vorschläge zur Abänderung des preußischen Berg-Gesetzes vom 24./6. 1865. (VIII, 86 S.) Leipzig, R. C. Schmidt & Co. 1906. M 2.—

Semmler, F. W. Die äther. Öle. 2. u. 3. Lfg. Lpzg., Veit & Co. Je M 7.50

Wissenschaft, die. Sammlung naturwissenschaftl. u. mathemat. Monographien. 8°. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 9. Heft. Faust, Priv.-Doz. Dr. Edwin Stanton: Die tierischen Gifte. (XIV, 248 S.) 1906. M 6.— geb. in Leinw. M 6.80. 10. Heft. Lipps, Priv.-Doz. Dr. G.: Die psychischen Maßmethoden. Mit 6 eingedr. Abbildgn. (X, 151 S.) 1906. M 3.50. geb. in Leinw. M 4.10

Zeitschrift für Industrierecht. Herausgegeben von B. Tolksdorf, Patentanwalt, Dr. Julius Ephraim, Patentanwalt u. Dr. Paul Alexander Katz, Rechtsanwalt und Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. Druck u. Verlag von Wilhelm Ißleib, Berlin.

Bücherbesprechungen.

Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd. XVIII. Elektrolytische Verzinkung von Sherard Cowper-Coles, ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel. 27 S. Halle a. S. bei W. Knapp. M 2.—

Das Heft enthält eine wertvolle Zusammenstellung vieler auf die elektrolytische Verzinkung bezüglichen Erfahrungen, insbesondere der Arbeitsweise nach dem sogen. Regenerationsverfahren, bei welchem mit Bleianoden und Zinksulfatlösungen gearbeitet und von Zeit zu Zeit das Bad mit Zink, zumal mit Zinkstaub neutralisiert, „regeneriert" wird. Außer der allgemeinen Schilderung dieses Verfahrens und seiner theoretischen Grundlagen, sowie seiner Abwägung gegenüber der alten Heißverzinkung, werden besondere Einrichtungen zur Draht- und Röhrenverzinkung, sowie von fertig montierten Konstruktionsteilen erörtert und schließlich mehrere größere, mit etlichen Kilowatt das Verfahren betreibende Fabriken in ihrer allgemeinen Anlage beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Die Abhandlung wird vielen willkommene Anregung und Belehrung bieten, umsomehr, als man in ihr überall den persönlichen Erfahrungen des Verfassers begegnet. Besonderen Dank wird der Leser auch dem Übersetzer dafür wissen, daß er die vom Verf. angegebenen englischen Maße auf internationales metrisches Maß umgerechnet hat.

F. Foerster.

— **XIX. Bd.** Die elektrolytische Chloratindustrie von John B. C. Kershaw, ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. 123 S. Halle a. S. bei W. Knapp. M 6.—

Der erste Teil des Buches behandelt die Theorie der elektrolytischen Chloratdarstellung, und zwar lediglich in der Weise, daß der Hauptinhalt der auf diese bezüglichen Arbeiten nach deren zeitlicher Aufeinanderfolge angegeben wird. Die Darstellung ist nicht frei von Mißverständnissen und ist auch nicht vollständig, denn die im Jahre 1903 erschienene zusammenfassende Arbeit von E. Müller und dem Referenten hat in dem die Jahreszahl 1905 tragenden Buche keine Berücksichtigung gefunden. Diese Mängel werden freilich dadurch weniger schwerwiegend, als ja in der gleichen Sammlung kürzlich die treffliche Abhandlung Abels die Theorie der Chloridelektrolyse behandelte.

Auch der umfangreichere technische Teil bietet zu Ausstellungen Veranlassung: Es werden eine Anzahl von Chloratfabriken behandelt, wobei aber die Beschreibung die Schwelle des Bädersaals nicht überschreitet, sondern sich lediglich auf die Stromerzeuger bzw. die Fassung und Fortleitung der benutzten Wasserkräfte beschränkt und diese durch gut photographierte, aber sehr wenig belehrende Abbildungen erläutert. Hieran ändert es auch nichts, daß von der Fabrik in Chedde auch eine auf das Bäderhaus bezügliche Abbildung gegeben wird, da auf dieser kaum etwas, was eine Zelle sein könnte, zu erkennen ist, vielmehr eine hohe, im wesentlichen leere Halle wiedergegeben ist, in welcher sich anscheinend der Aufgang zu den Bädern befindet. Es ist ja gewiß beklagenswert, daß über ein in allen Einzelheiten seiner chemischen und elektrochemischen Vorgänge so gut bekanntes Gebiet, wie das der elektrolytischen Chloratdarstellung, die Fabriken noch immer auf das ängstlichste ihre Verfahren geheimhalten, anstatt der Wissenschaft wenigstens die Grundzüge mitzuteilen, nach denen sie die von dieser klargestellten Vorgänge im Großen ausführen. Der Verf. ist offenbar eifrig bemüht gewesen, diesem Mangel abzuhelfen, allerdings vergeblich. Dann hätte er freilich mit um so größerem Interesse die Mitteilungen, welche Brandeis auf dem internationalen Kongreß in Berlin machte, aufnehmen müssen. Diese zum ersten Male authentische Angaben über die von der Technik tatsächlich benutzten Elektrolyte bringenden Darlegungen sind aber dem Verf. unbekannt geblieben. Auch die vom Verf. gegebenen Zahlen über den Kraftverbrauch und die Ausbeute der Fabriken sind teils höchst unsicherer Art, teils zeigen sie Widersprüche. So teilt er mit, daß die Fabrik in Chedde

Digitized by Google

4000 t Chlorat (S. 34) produziert und von 12 000 vorhandenen 9000 Pferdestärken (S. 41) hierzu verwendet, d. h. daß sie 1 kg Chlorat mit 11,9 Kilowattstunden darstellt. Andererseits soll die Stromausbeute in der gleichen Fabrik 85% betragen und die Badspannung 5 Volt (nach S. 63); dann aber braucht 1 kg $KClO_3$ 7,6, 1 kg $NaClO_3$ 8,8 Kilowattstunden. Auch offenbar unrichtige Patentangaben, wie die Lederlinsche von einer anodischen Stromdichte von 240 Amp./qdm, werden ohne weiteres abgedruckt. Demgemäß sind auch die Angaben über Umfang und Kosten der Chloraterzeugung mancherlei Bedenken ausgesetzt. Am Schluß bringt Verf. auch Angaben über elektrolytische Herstellung von Perchloraten, Bromaten und Jodaten, wie sie die betreffenden Laboratoriumsversuche gegeben haben, und endet mit 50 Seiten wörtlich abgedruckter Patentschriften.
F. Foerster.

— **XX. Bd.** Die Elektrolyse geschmolzener Salze. 1. Teil: Verbindungen und Elemente von Richard Lorenz. 217 S. Halle bei W. Knapp. M 8.—

Der Verf., dessen Experimentaluntersuchungen über die Elektrolyse im Schmelzfluß wohlbekannt sind und unsere heutige theoretische Kenntnis dieses Teiles der Elektrochemie wesentlich begründen, bringt im vorliegenden Bande eine sehr sorgfältige Zusammenstellung aller Erfahrungen, welche bezüglich der Fähigkeit anorganischer Verbindungen bisher gemacht sind, im Schmelzfluß, bzw. bei hoher Temperatur auch im festen Zustande, den Strom zu leiten und Elektrolyse zu erleiden. Namentlich da, wo diese zur Herstellung von Metallen in der Technik oder im Laboratorium benutzt wird, liegen sehr mannigfache Untersuchungen vor, welche dann auch eingehend besprochen werden. Vielleicht hätten hierbei gelegentlich einige Abbildungen von wichtigen Apparaten, z. B. den von Muthmann und seinen Mitarbeitern benutzten, mehr als geschehen, in den Text eingefügt werden können. Dieser kleine Mangel aber erscheint als geringfügig gegenüber dem großen Verdienst, das sehr zerstreute Beobachtungsmaterial auf dem Gebiet der Schmelzflußelektrolyse gesammelt und gesichtet zu haben. Die Anordnung des sehr mannigfaltigen und umfangreichen Stoffes ist nach den einzelnen Elementen, bzw. Elementgruppen geschehen, so daß eine schnelle Orientierung in dem Buche möglich ist, welches gewiß viele Chemiker mit großem Nutzen für sich und mit Dank an den Verf. für seine mühvolle Arbeit gebrauchen werden.
F. Foerster.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat von Gunnes Jörgensen cand. pharm. Kjøbenhavn, Bianco Lunos Bogtrykkeri 1903. Deutscher Sonderabdruck aus D. kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. Raekke, Naturvidensk. og Mathem. Afd. II. 4.

Der Verf. sagt in der Einleitung: „Es gibt sicherlich keine quantitative Bestimmung, welche öfters Gegenstand der Behandlung der Analytiker gewesen ist als die Phosphorsäure. Die Ursache ist teils die, daß keine der jetzigen Methoden so sichere Resultate gibt, daß man sich hat einigen können, eine bestimmte Methode als in allen Fällen völlig zuverlässig zu betrachten, teils, daß sich so viele Analytiker täglich mit diesen Bestimmungen beschäftigen, weil ihre Anwendung in den Handelslaboratorien so allgemein ist, und wegen der großen Bedeutung, sowohl der Exaktheit als der Geschwindigkeit und Handbarkeit, haben sich viele Chemiker bemüht, Änderungen und Verbesserungen in dieser Richtung anzugeben, um die Genauigkeit zu steigern oder die Arbeit zu beschleunigen und zu vermindern."

Einen wertvollen Beitrag zur Erreichung dieses Zieles geliefert zu haben, ist das Verdienst des Autors vorliegender Abhandlung. Nach einer historischen Übersicht, die einen genügenden Einblick in die mannigfaltigen Variationen der Methoden der Phosphorsäurebestimmung gewährt, geht der Verf., da die Genauigkeit der maßanalytischen Verfahren nur für Betriebsanalysen genügen dürfte, zur Besprechung der wichtigsten gewichtsanalytischen Methoden über. Er kommt zu dem Ergebnis, daß man nur durch Fällung der Phosphorsäure bei einer der Siedhitze nahen Temperatur sicher die Genauigkeit von 1‰ erreichen kann. Der Gehalt der Lösungen an Ammoniak und Chlorammonium kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, auch aus der Lösung der Phosphormolybdänsäure in Ammoniak, der Molybdänniederschlag eignet sich wegen schwankender Zusammensetzung nicht zur Wägung, läßt sich so, besonders bei starkem Rühren, ein Magnesiumphosphatniederschlag erhalten, in dem P und Mg genau im Verhältnis 1 : 1 stehen. Die Zitratmethode ist nur unter besonderen Umständen brauchbar, bei Gegenwart größerer Mengen Calcium ist der Kalkgehalt des Niederschlags zu berücksichtigen. Zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen der auftretenden Niederschläge, Erörterungen der hierbei in Frage kommenden Gleichgewichte und eine eingehende Untersuchung über die Hydratation der Phosphorsäure vervollständigen die umfangreiche Arbeit.
Paul F. Schmidt.

Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Von Dr. J. Lewkowitsch, Konsulationschemiker und Ingenieurchemiker, Examinator in Fett- und Ölindustrie am „City and Guilds of London Institute". In 2 Bänden mit 1 Taf., 92 eingedruckten Abbild. und 748 Tabellen. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905. M 32.—; geb. M 34.—

Die englische Ausgabe dieses vortrefflichen Buches ist bereits in dieser Z. **18**, 369 (1905) von Herrn Dr. Fahrion ausführlich gewürdigt worden; daselbst befindet sich auch ein Hinweis darauf, daß das Werk auch in deutscher Sprache erschienen sei.

Wir finden in dem 1. Band des Werkes eine allgemeine Einleitung, die zugleich für den analytischen und technischen Teil bestimmt ist. Sie bringt die Systematik, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Verseifung und die einzelnen Bestandteile der Öle, Fette und Wachse. Daran schließen sich die Untersuchungsmethoden in kritischer Auswahl und mit kritischer Besprechung, die beide auf ein ausgedehntes eigenes experimentelles Material gegründet sind:

Digitized by Google

es folgt sodann ein systematischer Analysengang und schließlich die Beschreibung einiger rein wissenschaftlicher Methoden, die vielleicht in Zukunft für die technische Analyse Verwendung finden können.

Der 2. Band enthält die Technologie der Fette, Öle und Wachsarten; wir finden hier eine genaue Beschreibung der Rohmaterialien der Industrie, das Vorkommen, die Gewinnung und Raffination der einzelnen Produkte, ihre chemische Zusammensetzung, ihre Verfälschungen und ihre Anwendungen. Angeschlossen ist die Beschreibung der Industrien, die die Fette usw. verarbeiten: die Herstellung von pharmazeutischen Präparaten, polymerisierten, gekochten, oxydierten, vulkanisierten, nitrierten und sulfonierten Ölen; die Kerzenindustrie, Seifenfabrikation, Glyceringewinnung und die Verwendung der Abfallfette. Überall sind die neuesten Fabrikationsmethoden besonders ausführlich berücksichtigt und durch vorzügliche Abbildungen der Apparate und Maschinen illustriert worden. Auch in diesem Teil finden wir eine beträchtliche Anzahl bisher noch nicht veröffentlichter eigener Beobachtungen des Verf.

Das vortrefflich ausgestattete Werk wird nicht nur den in den Industrien der Fette und Öle und den in der Untersuchungspraxis stehenden Chemikern, sondern auch weit über diese Kreise hinaus Anregung und Belehrung bieten. *R.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 12./2. 1906.

8*n*. B. 40 460. Verfahren zum **Weiß- und Buntätzen** gefärbter Böden. Zusatz z. Pat. 167 530. (B). 12./7. 1905.

12*a*. N. 7337. Verfahren zur **Ausscheidung fester Körper** aus Flüssigkeiten. W. D. Neel, Chicago. 15./6. 1904.

12*l*. W. 19 100. Rührvorrichtung an **elektrolytischen Zellen.** Dr. Meyer Wildermann, London. 1./5. 1902.

12*q*. A. 12 077. Verfahren zur Darstellung einer **Di-o-anisidindisulfosäure.** (A). 24./5. 1905.

12*q*. G. 20 627. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus **Tannin** und Formaldehyd. A. Goubeau, Augsburg C. 324. 28./11. 1904.

17*g*. M. 25 709. Luftverflüssigungs- und **Sauerstoffgewinnungsverfahren** mit teilweiser Wiedergewinnung der aufgewandten Arbeit. R. Mewes, Berlin, Pritzwalkerstr. 14. 27./6. 1904.

22*f*. A. 11 586. Verfahren zur Darstellung blauroter **Farblacke.** (A). 12./12. 1904.

22*f*. B. 40 330. Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger **Antimon- und Arsenfarben.** L. Brunet, Brioude, Frankr. 27./6. 1905.

22*f*. T. 10 034. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen **violetten Farbstoffs.** Dr. C. Trenzen, Viersen. 21./11. 1904.

24*a*. M. 28 532. Vorrichtung zur Erzeugung von **Heizgasen.** Zus. z. Anm. M. 25 051. P. Mongenast, Petingen. Luxemburg. 8./11. 1905.

24*e*. S. 20 945. **Sauggaserzeuger** für bituminöse Brennstoffe mit einem von den erzeugten Gasen geheizten und von der erhitzten Verbrennungsluft durchstrichenen Trocknungs- und Entgasungsbehälter für den Brennstoff. Fa. Adolph Saurer, Arbon, Schweiz. 3./4. 1905.

Klasse:

26*a*. A. 10 865. Verfahren zur **Leuchtgasdarstellung** in liegenden Retorten, bei welchem die zu vergasende Kohle kontinuierlich in dünner Schicht auf die ältere Füllung der Retorte gebracht wird. Adolfs-Hütte, vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- und Kohlenwerke, A.-G., Krosta. 5./4. 1904.

26*a*. A. 11 725. Verfahren zur Zuführung der Kohle zu **Ofenkammern** in Form dünner, an den Wänden herabrieselnder Schleier. Zus. z. Anm. A. 11 489. Dieselbe. 23./1. 1905.

26*a*. B. 38 171. Verfahren zur Gewinnung von **Leuchtgas** und dichtem Koks aus Staubkohle. Zus. z. Anm. B. 37 887. Fürstliche Bergwerksdirektion, Schloß Waldenburg i. Schl. 1./10. 1904.

26*d*. St. 9634. Verfahren zur **Parfümierung** von nicht riechenden **Leucht- und Heizgasen.** Dr. H. Strache und K. Reitmayer, Wien. 7./7. 1905. Priorität vom 13./8. 1904. Österreich.

30*h*. E. 10 437. Verfahren zur Entwicklung von **Kohlensäure** für **Bäder.** Max Elb, G. m. b. H., Dresden. 1./12. 1904.

30*h*. F. 20 289. Verfahren zur Herstellung neutraler konzentrierter **Eisencarbonatpaste.** A. Flügge, Hannover. 6./6. 1905.

40*a*. S. 20 574. Verfahren zur **Schwefelung** von **oxydischen Erzen** oder dgl., insbesondere von Nickel- und Kobalterzen, unter Zuhilfenahme von Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen Kohle und Flußmitteln. Dr. J. Savelsberg, Papenburg a. Ems. 20./1. 1905.

75*d*. L. 20 870. Verfahren zur Herstellung von **Emailimitationen** auf Metallflächen durch Erzeugung und Ausfüllung von Vertiefungen in den Metallflächen mit Farbe. E. Lokesch & Sohn, Prag-Holleschowitz. 27./3. 1905.

78*c*. H. 35 687. Verfahren zur Herstellung von **Sprengstoffen.** H. Hermann, Köln-Nippes. 26./4. 1905.

80*c*. D. 15 804. **Schachtofen** zum ununterbrochenen Brennen von Estrichgips. L. Deibel, Bad Sachsa, O. Euling, Ellrich, H. Schimpf, Osterode, und F. Rode, Walkenried. 18./4. 1905.

Reichsanzeiger vom 15./2. 1906.

2*c*. P. 16 678. Verfahren zur Herstellung von **Backhilfsmitteln** und Extrakten für Heil- und technische Zwecke. Alfred Pollak, München, Schackstr. 6. 26./11. 1904.

12*d*. F. 19 613. **Trommelfilter** mit endlosem Filtertuch. Eugen Füllner, Herischdorf bei Warmbrunn. 10./12. 1904.

12*e*. B. 40 092. Verfahren zur Herstellung von **Emulsionen.** Heinrich Otto Brandt, Manchester, Engl. 26./5. 1905.

12*f*. R. 18 646. **Regelungsvorrichtung** für den gleichmäßigen Abfluß von Flüssigkeiten. Rob. Reichling, Königshof-Krefeld. 15./9. 1903.

12*l*. B. 37 149. Verfahren zur Darstellung von **Kalimagnesia** oder Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium. Dr. Fritz Best, Wolfenbüttel. 10./5. 1904.

12*b*. E. 10 430. Verfahren zur Darstellung von **p-Aminobenzoësäurealkaminestern.** (M). 26./1. 1904.

12*b*. F. 20 554. Verfahren zur Darstellung von o- und m-**Aminobenzoësäurealkaminestern.** Zus. z. Anm. F. 20 079. (M). 21./8. 1905.

12*b*. W. 24 349. Verfahren zur Darstellung von p-**Dichlorchrysazin.** Zus. z. Anm. W. 23 060. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh. 18./8. 1905.

Digitized by Google

Klasse:

18a. S. 18 261. Verfahren zur Erzeugung verhüttbarer **Erzbriketts.** Dr. W. Schumacher, Osnabrück. 11./7. 1903.

22i. K. 28 379. Vorrichtung zur Herstellung und zum Transport konsistenter Tafeln von **Gelatine** oder ähnlichen Stoffen ohne Abfall. O. Koepff, Göppingen. 18./11. 1904.

22i. H. 34 403. Verfahren zur Herstellung eines **Pflanzenleims** und Appreturmittels aus zuckerhaltig gewordenen Kartoffeln. Dr. F. Hecht, Mannheim. 23./12. 1904.

23d. K. 26 491. Verfahren zur Umwandlung von **Olsäure** und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren. A. Knorre, Utrecht. 18./12. 1903.

26a. W. 22 183. Einrichtung zur abwechselnden Erzeugung von **Mischgas** und reinem Destillationsgas in Retorten mit Längsrinnen, die gegen das Retorteninnere durch auswechselbare Platten abgedeckt worden sind. Dr. H. Wagner, Saarbrücken. 26./4. 1904.

26c. T. 10 372. Schöpfvorrichtung für **Carburierapparate** mit zwei oder mehreren Becherwerken, von denen jedes als Zubringer eines anderen dahinterliegenden dient. Dr. W. Thiem und Dr. M. Töwe, Halle a. S. 27./4. 1905.

57b. S. 18 469. Verfahren zum Hervorrufen einer die aktinischen Strahlen ausschließenden Färbung des **Entwicklerbades** für photographische Aufnahmen. Soc. An. des Plaques et Papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon-Monplaisier. 12./9. 1903.

78c. H. 33 189. Verfahren zur Herstellung von **Nitroverbindungen** der Kohlehydrate. A. Hough, Dover, V. St. A. 11./6. 1904. Priorität vom 13./6. 1903.

78c. T. 9534. Verfahren zur Herstellung von **Nitrozellulose.** J. M. Thomson und W. Th. Thomson, Waltham Abbey, Engl. 14./3. 1904.

78c. W. 24 717. Tauchvorrichtung an **Nitrierzentrifugen.** Heinrich Wolfshohl, Spandau. 6./11. 1905.

80a. S. 21 297. Presse zur Herstellung von **Briketts, Kalksandsteinen** und dgl. Zus. z. Anm. H. 33 832. W. Surmann, Köln a. Rh. 26./6. 1905.

80b. M. 28 010. Verfahren zur Herstellung mosaikartiger **Kunststeine** aus Steinholzmasse zu granit- und terrazzoartigen Fußbodenverkleidungen und Verputz. C. Mentzel, Straßburg-Neudorf i. Els. 12./8. 1905.

85a. B. 35 388. Ununterbrochen wirkender **Wasserreinigungsapparat,** bei welchem das Kondensat des Heizdampfes mit dem Rohwasser zusammen dem Reinigungsprozeß unterworfen wird. A. Baudry, Kiew. 8./10. 1903.

89c. N. 8097. Einschwemmkegel für **Diffuseure.** August Neumann, Berlin, Augsburgerstr. 97, und Walter Raabe, Broistedt. 9./11. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Adhäsol für Flüssigkeiten zum Befestigen der Masse an Druckwalzen. J. G. Schelter & Giesecke, Leipzig.

Adrettol für Seifen, Putzmittel Parfümerien, pharmazeutische Chemikalien und Präparate usw. A. Nichterlein, Berlin.

Adretta für dgl.

Arcissa für pharmazeutische Produkte, Seifen, Parfümerien usw. Franz Schwarzlose vorm. A. Thieme & Co., Berlin.

Felsit für Farben, Steingewerkschaft Offenstetten, A.-G. München.

Glasfreund für Mittel zur Verhütung des Beschlagens von Glasscheiben. Ernst Bernhard Ring, Berlin.

Gummoid für Schleif-, Radier- und Poliermittel. M. Gumpert, Berlin.

Köppel für chemisch-technische Produkte usw. K. v. Koeppel, Pasing, Bayern.

Kratzl für Mittel gegen Parasiten. Fa. R. Pintz, Löwen-Apotheke, Apolda.

Noris-Chromo-Perlweiß für elektrische Beleuchtungskohlen, galvanische Kohlen usw. Fa. C. Conradty, Nürnberg.

Oyama für pharmazeutische und kosmetische Präparate, photographische Chemikalien usw. (A).

Satrap-Gaslicht für photographische Papiere usw. (Schering).

Trokka für Farben. Arthur de Lorne & Co., Hagen i. W.

Waldol für chemisch-kosmetische Präparate usw. A. Ewald, Schöneberg-Berlin.

Weißer Rabe für pharmazeutische Präparate, Arzneimittel, Kerzen usw. H. Reichel, Leipzig.

Patentliste des Auslandes.

Extraktion **ätherischer Öle** aus **Hopfenblüten** und anderen Pflanzen. Nathan. Engl. 519 1906. (Veröffentl. 15./2.)

Herstellung von **Aldehydhydrosulfiten.** (Heyden). Belg. 188 667. (Ert. 30./12. 1905.)

Färben von **Alizarinrot** und anderen Alizarinfarben. F. Kornfeld, Prag. Österr. A. 4332/1905. (Einspr. 1./4.)

Löten von **Aluminium.** M. Tomellini, Spezia. Belg. 188 760. (Ert. 30./12. 1905.)

Verfahren zur gleichförmigen Gewinnung von **Ammoniak** aus Steinkohlengasen. Walther Feld, Hönningen a. Rh. Belg. 188 779. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von **Ammoniak.** Kaiser. Engl. 26 803/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Herstellung eines **Ammoniumnitratsprengstoffes** G. Reschke, Hamburg. Belg. 188 770. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung neuer Derivate und Farbstoffe der **Anthracenreihe.** (B). Frankr. Zus. 5434 349 531. (Ert. 18.—24./1.)

Pasteurisieren von **Bier.** H. Gronwald, Berlin. Amer. 810 745. (Veröffentl. 23./1.)

Extraktion von **Blei** und **Silber** aus ihren Mineralien. Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Frankr. 369 434. (Ert. 18.—24./1.)

Behandlung von **Blei-** und ähnlichen Erzen. Soc. An. des Mines de Bormettes & Lotti. Engl. 2861/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Herstellung von **Briketts** aus Steinkohlen- und Koksklein. K. Plate, Bonn und J. Lieb, Radom. Österr. A. 3904/1903. (Einspr. 1./4.)

Verfahren zum schnellen **Dämpfen** von **Körnerfrüchten.** H. A. Hübner, Klinzy. Österr. A. 2745/1904. (Einspr. 1./4.)

Kombinierte Trennung des Vor- und Nachlaufes bei kontinuierlicher und periodischer **Destillation** und Rektifikation. Pampe. Engl. 8476 1905. (Veröffentl. 15./2.)

Verhindern von Niederschlägen an **Drehöfen.** Fellner & Ziegler, Frankfurt a. M. Belg. 189 124. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von **Druckfarben.** Fireman. Engl. 19 190/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Photographische Herstellung von **lithographischen** und anderen **Druckflächen.** Sir Joseph

Causton & Sons, Ltd., and Meredith. Engl. 5473/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Herstellung von trockenen **Düngemitteln** aus organischen Abfällen. G. Günther, Altenburg. Belg. 188 792. (Ert. 30./12. 1905.)

Einbinden pulveriger **Eisenerze.** Schumacher. Engl. 28 019/1904. (Veröffentl. 15./2.)

Verfahren zum Überziehen von **Eisengefäßen,** in welchen **Bier** hergestellt oder aufbewahrt wird, insbesondere von Pasteurisiergefäßen. Val. Lapp, Leipzig. Österr. A. 4244/1904. Zus. z. Pat. 21 255. (Einspr. 1./4.)

Verfahren zur Herstellung von Kohlen für **elektrische Widerstände.** The Electric and Ordnance Accessories Co. Ltd. und E. G. Rivers, Birmingham. Belg. 189 136. (Ert. 30./12. 1905.)

Elektrolysierapparat. E. L. Thorp, Nottingham. Belg. 189 010. (Ert. 30./12. 1905.)

Behandeln von **Erzen.** Savelsberg, Papenburg. Amer. 810 572. (Veröffentl. 23./1.)

Automatisches **Essigverfahren.** L. Royer. Frankr. 359 413. (Ert. 18.—24./1.)

Echte **Färbungen** auf Geweben. (B). Frankr. 359 466. (Ert. 18.—24./1.)

Herstellung von roten **Färbungen** auf tierischen oder pflanzlichen Fasern. Kalle & Cie., A.-G. Frankr. 359 400. (Ert. 18.—24./1.)

Herstellung von roten **Farblacken.** (M). Engl. 4646/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Drucken von Mustern in allen Farben auf **Felle.** H. C. P. Sardine. Frankr. 359 381. (Ert. 18.—24./1.)

Apparat zur Extraktion von **Fetten** mittels Tetrachlorkohlenstoffs. P. Bernard, Arras. Belg. 188 931. (Ert. 30./12. 1905.)

Apparat zum Reinigen aller **Flüssigkeiten.** E. Gobbi, Paris. Belg. 188 949. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von **Formiaten.** Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin. Belg. 188 838. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von **Fuselöl.** F. Ehrlich, Berlin. Belg. 188 787. (Ert. 30./12. 1905.)

Ökonomische Verwendung von **Galmei** und armen Blenden. E. Varlez, Ixelles. Belg. 188 679. (Ert. 30./12. 1905.)

Einrichtung zum Reinigen von **Gas.** A. Elsenhans, Rüttenscheid-Essen. Belg. 188 744. (Ert. 30./12. 1905.)

Trennung von **Gasen.** A. E. Taverbier, Puteaux (Frankreich). Belg. 189 043. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung eines brennbaren **Gases** mittels Kohlensäure. F. Raynaud, Paris. Belg. 189 170. (Ert. 30./12. 1905.)

Gasreinigungsapparat. Pierre Plantinga, Cleveland. Ohio. Amer. 810 563. (Veröffentl. 23./1.)

Herstellung von **Generatorgas.** Ellis. Engl. 5825/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Oxydieren von **Geweben.** Cleff, Rauenthal-Barmen. Amer. 810 394. Übertr. Susquehanna Silk Mills, Neu-York, N. Y. (Veröffentl. 23./1.)

Verfahren zur Herstellung von **Glühfäden** für elektrische Glühlampen. Deutsche Gasglühlicht-A.-G. (Auer-Gesellschaft). Engl. 19 379/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Behandlung von **Häuten** und Fellen. Fr. J. Oakes, Neu-York. Österr. A. 4468 und 4469/1905. (Einspr. 1./4.)

Stoff zum Gerben von **Häuten** und Beizen von Geweben. O. H. Nowack, E. N. Eaton und Mac Vean, Chicago, Ill. Belg. 188 937. (Ert. 30./12. 1905.)

Apparat zur Bestimmung des **Harnstoffs.** Dr. St. Paraskevas, Wien, und Dr. K. S. Chatsichristu, Athen. Österr. A. 2729/1903. (Einspr. 1./4.)

Imprägnierung von **Holz.** A.-G. für mechanische Holzbearbeitung, A. M. Luther. Frankr. 359 493. (Ert. 18.—24./1.)

Konservierung von **Holz.** W. Hoettger, Wesel a. Rh. Belg. 188 711. (Ert. 30./12. 1905.)

Indigopräparate. (M). Engl. 7390/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Verzierung **keramischer Gegenstände.** Turner. Engl. 7086/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Kesselsteinmasse. P. B. Bird, Neu-York, N. Y. Amer. 810 838. (Veröffentl. 23./1.)

Oxydieren von **Kohlenwasserstoffen.** Soc. An. des Combustibles Industriels Haine-Saint-Paul. Belg. 188 984. (Ert. 30./12. 1905.)

Vorrichtung zum **Konservieren** des **Weines** während des Transportes. F. Goertz, Paderborn. Österr. A. 4149/1905. (Einspr. 1./4.)

Konservierung von tierischen und pflanzlichen Stoffen. V. Lacasse, Malines. Belg. 189 103. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von **Leimbildern.** Frau S. Chadzynska, Peczenizyn (Österreich). Belg. 188 759. (Ert. 30./12. 1905.)

Gewinnung flüssiger **Luft.** R. P. Pictet, Wilmersdorf bei Berlin., Österr. A. 4290 und 4863/1905. (Einspr. 1./4.)

Herstellung einer **Magnesiumverbindung** des Chlorbenzols. H. F. H. Wuyts, Brüssel. Belg. 188 698. (Ert. 30./12. 1905.)

Neues Produkt zum Reinigen und Glänzendmachen von **Metallen.** J. de la Coux, Paris. Belg. 188 815. (Ert. 30./12. 1905.)

Elektrolytisches Vorbereiten von **Metallen** oder Legierungen für **lithographische Zwecke.** O. C. Strecker, Darmstadt. Amer. 810 889. (Veröffentl. 23./1.)

Gewinnung von glänzenden festhaftenden **Metallniederschlägen** auf elektrischem Wege. H. van Hulst, Lize-Seraing. Belg. 189 119. (Ert. 30./12. 1905.)

Elektrolytische Gewinnung von **Metallniederschlägen.** A. Schmitz, Charlottenburg. Belg. 189 004. Zusatz zu 187 172. (Ert. 30./12. 1905.)

Homogenisierung von **Milch.** G. Kunick, London. Belg. 188 900. (Ert. 30./12. 1905.)

Einbinden zerreiblicher oder pulverförmiger **Mineralien.** E. Goldschmid, Frankfurt a. M. Belg. 188 823. (Ert. 30./12. 1905.)

Nasse Trennung von **Mineralien.** Sulman, Kirkpatrick-Picard & Ballot. Engl. 1821/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Anreichern leichter **Mineralöle** mit Schwermineralölen. F. G. Claussen, Rom. Belg. 188 769. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von Emulsionen schwerer **Mineralöle.** J. P. van der Ploeg, Amsterdam. Belg. 188 742. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung einer **Oxyhämoglobinlösung.** Jansen. Engl. 21 172/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Verfahren zum Behandeln natürlicher mehr oder weniger gefärbter Fasern zum Bleichen und direkten Gewinnen von **Papier.** A. Jouve. Frankr. 359 452. (Ert. 18.—24./1.)

Herstellung von **Papiermasse.** P. Coope, Flint (England). Belg. 189 029. (Ert. 30./12. 1905.)

Raffinieren von **Paraffin.** J. Nijs, Bussum (Holland). Belg. 188 975. (Ert. 30./12. 1905.)

Digitized by Google

Vorrichtung zum **Pasteurisieren** von **Bier** im Transportfaß. Stanz- und Emaillierwerke vorm. Carl Thiel & Söhne, A.-G., Lübeck, und Hugo Gronwald, Berlin. Österr. A. 1502/1905. (Einspr. 1./4.)

Neuerungen in der Herstellung und Reinigung von **Peroxyden.** Soc. An. des Etablissements Poulenc Frères. Frankr. 359 523. (Ert. 18.—24./1.)

Erzielung an Metalloxyden armer **Schlacken** bei der Flußeisenerzeugung im Herdofen. Elektrostahl Ges. m. b. H., Remscheid-Hasten. Österr. A. 2247/1905. (Einspr. 1./4.)

Verfahren zur Herstellung von malzreicher **Schokolade.** J. Meinl, Wien. Belg. 189 126. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von roten, dunkelroten bis violetten **Schwefelfarbstoffen.** (M). Engl. 14 543/1905. (Veröffentl. 15./2.)

Konzentration von **Schwefelsäure.** A. Gaillard. Frankr. 359 442. (Ert. 18.—24./1.)

Herstellung organischer **Schwefelverbindungen** und Verwendung derselben zur Erzeugung eines roten **Farbstoffes.** Kalle & Cie., A.-G. Frankr. 359 398/99. (Ert. 18.—24./1.)

Entbasten, Bleichen und Färben von **Seide.** Schmid Frères. Frankr. Zus. 5436 345 177. (Ert. 18.—24./1.)

Erzeugung künstlicher **Seide.** H. E. A. Vittenet, Lyon. Österr. A. 771/1905. (Einspr. 1./4.)

Herstellung von **Siliciummonoxyd.** H. N. Potter, Neu-York. Belg. 189 052. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung eines **Sicherheitssprengstoffes.** Sprengstoffwerke Glückauf, A.-G., Hamburg. Belg. 188 846. (Ert. 30./12. 1905.)

Härten von **Stahl.** R. A. Hadfield, Sheffield. Amer. 810 531. (Veröffentl. 23./1.)

Behandlung von **Ton**, um Tonpfeifen unzerbrechlich zu machen. Christie. Engl. 10 333 1905. (Veröffentl. 15./2.)

Darstellung von **1-, 4-, 8-Trioxyanthrachinon.** (By). Österr. A. 3860/1905. (Einspr. 1./4.)

Verfahren zum **Vergären** in drei Phasen. J. T. und Th. Board. Frankr. 359 369. (Ert. 18.—24./1.)

Verfahren und Einrichtung zum raschen **Waschen** und vollständigen Entfetten von **Stoffen.** N. Rouselle, Verviers. Belg. 188 757. Zusatz zu 183 814. (Ert. 30./12. 1905.)

Einrichtung zum Reinigen von **Wasser.** Grondel Frères, Gent. Belg. 188 704. (Ert. 30./12. 1905.)

Produkt zum Verhindern des Niederschlagens von **Wasserdampf** und des Gefrierens desselben auf Gläsern. W. Junker und F. Degener, Düsseldorf. Belg. 188 885. (Ert. 30./12. 1905.)

Herstellung von asphaltierten **Zementhohlkörpern**, insbesondere Röhren. Gebrüder Braun, Ulm a. D., und Hallein. Österr. A. 2751/1905. (Einspr. 1./4.)

Bekleiden von **Ziegeln** mit einem Schutzüberzug. M. Perkiewicz. Frankr. Zus. 5421 330 655. (Ert. 18.—24./1.)

Herstellung von **Zinkformaldehydhydrosulfit.** (B). Engl. 81/1906. (Veröffentl. 15./2.)

Herstellung von Chlorverbindungen des **Zinns.** Ch. E. Acker. Amer. 810 454—810 456. Übertr. Acker Process Company, Neu-Jersey. (Veröffentl. 23./1.)

Herstellung einer neuen Art von **Zündhölzern** H. Schäfer, Lüttich. Belg. 189 044. (Ert. 30./12. 1905.)

Verein deutscher Chemiker.

Oberrheinischer Bezirksverein.

Versammlung in Mannheim am 20./1. 1906.

Am Nachmittag fand unter zahlreicher Beteiligung eine Besichtigung der „Rheinischen Porzellanfabrik Mannheim, G. m. b. H." in Käfertal statt. Um $5^1/_2$ Uhr war dann geschäftliche Sitzung im „Hotel National", die Herr Dr. Knoll leitete. Der Schriftführer verlas zunächst den Geschäftsbericht für das Jahr 1905. (Der Bericht wird den Mitgliedern gedruckt zugehen.) Sodann erstattete der Kassierer die Rechnungsablage, worauf ihm Entlastung erteilt wurde. Die nunmehr vorgenommenen Neuwahlen ergaben für 1906 folgende Zusammensetzung des Vorstandes:

Dr. F. Raschig-Ludwigshafen, Vorsitzender; Geh. Rat Prof. Dr. Staedel-Darmstadt, 1. Stellvertreter, Geh. Rat Prof. Dr. Bunte-Karlsruhe, 2. Stellvertreter; Dr. E. Köbner-Mannheim, Schriftführer; A. Behrle-Ludwigshafen, Kassierer; Dr. A. Knoll-Ludwigshafen, Dir. F. Lüty-Mannheim, Beisitzer.

Zu Vertretern im Vorstandsrat wurden wiedergewählt Horfat Dr. H. Caro und Hofrat Prof. Dr. Bernthsen.

Auf der Tagesordnung stehen ferner 3 Anträge des Vorstandes.

1. Geldbewilligung für die Ortsgruppen Darmstadt und Mannheim-Lugwigshafen. Der Schriftführer begründet den Antrag, und die Versammlung erklärt sich einverstanden, daß die laufenden Ausgaben der beiden Ortsgruppen bis zum Höchstbetrage von je 100 M im Jahr aus dem Vermögen des Bezirksvereins gedeckt werden.

2. Geldbewilligung für die Hilfskasse. Es wird einstimmig beschlossen, der Hilfskasse des Gesamtvereins auch für das Jahr 1906 wieder die Summe von 300 M zu überweisen.

Im Anschluß hieran gibt Herr Dir. Lüty als Mitglied des Hilfskassenkuratoriums einen kurzen Bericht über den gegenwärtigen Vermögensstand und die Leistungen der Kasse.

3. Der Vorsitzende verliest folgenden Antrag des Vorstandes:

In der Erwägung, daß es sich empfiehlt, den Mitgliedern des Vereins Deutscher Chemiker rechtskundige Belehrung, Auskunft und Raterteilung in allen ihre gewerblichen Rechtsverhältnisse (wie Anstellungsverträge usw.) betreffenden Fragen von Vereins wegen unter Vermittlung der Geschäftsstelle zur Verfügung zu stellen—, wird der Hauptvorstand ersucht, die Anstellung eines rechtskundigen Beirats in Erwägung zu ziehen.

Der Vorsitzende weist auf die Wichtigkeit der Sache hin und betont, daß der Vorstand sich nach

Digitized by Google

eingehender Überlegung dazu entschlossen habe, den vorliegenden Antrag zu stellen, weil er hoffe, damit eine für die Gesamtheit der Mitglieder nützliche Institution anzuregen. Der Schriftführer ergreift darauf das Wort, um den Antrag ausführlich zu begründen. Er weist auf die äußeren Veranlassungen hin, die es bewirkt hätten, daß man gerade jetzt eine Behandlung derartiger Fragen innerhalb des Vereins angeregt hätte (Petition des „Verbands Deutscher Techniker" an den Reichstag, Aufleben der Agitation des „Bundes der technisch-industriellen Beamten" usw.). Der Redner betont die Verpflichtung des „Vereins Deutscher Chemiker", an diesen Dingen nicht achtlos vorbeizugehen, und geht dann auf die Art und Weise ein, wie man sich das Wirken der vorgeschlagenen „Rechtsschutzstelle" in praxi zu denken haben würde. Er spricht die Erwartung aus, daß von den Erfahrungen und Ratschlägen einer solchen Zentrale nicht nur die arbeitnehmenden, sondern auch die arbeitgebenden Kollegen in hohem Maße Nutzen ziehen würden. Der Verein werde durch die hier zu schaffende Einrichtung in segensreicher Weise vereinigend wirken und eine Spaltung der Interessengruppen verhindern können. Der Redner empfiehlt zum Schluß die Annahme des Antrages nochmals aufs wärmste. Als nächster ergreift in der Diskussion in längerer Rede Herr Hofrat Dr. Caro das Wort. Er weist darauf hin, daß der vorliegende Antrag dem § 2 der Vereinssatzungen Rechnung trage, welcher als Zweck des Vereins Förderung der Chemie und ihrer Vertreter bezeichnet. Die bezweckte Einrichtung sei nur ein weiterer Schritt auf der Bahn, die der Verein mit der Einrichtung der Hilfskasse, der Stellenvermittlung, der Verträge mit Versicherungsgesellschaften usw. bereits eingeschlagen habe. Auch er empfiehlt die Annahme des vorliegenden Antrages; der Anregung, die durch ihn gebracht würde, solle man folgen, um die Auswüchse einer gemeinnützigen Bewegung zu verhindern, und in unserer Gemeinschaft die Behandlung dieser Fragen in geregelte Bahnen zu lenken. Er schlägt schließlich noch eine Abänderung der Fassung des Antrages vor, indem er anregt, statt: „in allen .... Fragen zu setzen: „in allen .... Fragen von prinzipieller Bedeutung". — Die weitere Diskussion wurde auf die nächste Sitzung vertagt, da der Zeitpunkt bereits überschritten war, der für den Beginn der gemeinschaftlich mit der Heidelberger Chemischen Gesellschaft abzuhaltenden wissenschaftlichen Sitzung festgesetzt war. In dieser Sitzung wurden die folgenden Vorträge gehalten: Herr Dr. F. Raschig-Ludwigshafen über „Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins". (Die mitgeteilten interessanten Resultate sind inzwischen in Berl. Berichte **39**, 245 [1906] veröffentlicht.)

Herr Prof. Dr. Bredig-Heidelberg spricht über:

„Chemische Kinetik in konz. Schwefelsäure und Bestimmung sehr kleiner Wassermengen in derselben".

Der Vortragende berichtete folgendes[1]: Nachdem er schon früher die oxydierenden Wirkungen konz. Schwefelsäure auf Naphtalin und auf stickstoffhaltige organische Stoffe (Kjeldahlanalyse) in Gegenwart von Katalysatoren in Gemeinschaft mit J. W. Brown kinetisch untersucht hatte, wurde jetzt von ihm in Gemeinschaft mit D. M. Lichty die eigentümliche bekannte Zersetzung der Oxalsäure in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd durch Schwefelsäure mit den Methoden der chemischen Kinetik untersucht. Das Zeitgesetz ergab sich in konz. Schwefelsäuren von nicht über 99,2% H_2SO_4 als ein solches erster Ordnung. Eine sehr geringe Änderung des Wassergehaltes der Schwefelsäure ergibt enorme Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, so daß sich z. B. die Reaktionsdauer bei 50° für einen bestimmten Umsetzungswert von $^1/_2$ Stunde auf 23 Stunden verlängerte, wenn man im Schwefelsäuregehalt nur von ca. 99,8% H_2SO_4 auf 98,8% H_2SO_4 herabging. Daher wirkt bei zu hoher Schwefelsäure- und Oxalsäurekonzentration auch schon das durch die Reaktion entstehende Wasser störend auf die erste Ordnung der Reaktion. In ca. 100% H_2SO_4 wird die Reaktionsgeschwindigkeit bereits durch 0,05% Wasserzusatz außerordentlich stark und in gut meßbarer Weise herabgesetzt, so daß die Zeitdauer für 50% Zersetzung einer $^1/_{40}$ molaren Oxalsäure bei 25° von ungefähr 50 Minuten auf mehr als 3 Stunden stieg und bei weiterem 0,05% Wasserzusatz sich bereits auf mehr als 11 Stunden erhöhte. Man besitzt daher in der Geschwindigkeit obiger Reaktion ein Mittel, äußerst kleine Wassermengen in konz. Schwefelsäure zu messen, das die gewöhnlichen analytischen Verfahren und selbst die ebenfalls (im Anschluß an Beobachtungen von Kohlrausch und Knietsch) angewandte sehr empfindliche Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessung bedeutend übertrifft, da diese bei obigen Zusätzen von 0,05% bzw. 0,1% Wasser nur um ca. 16% bzw. 50% zunahm.

Ein Zusatz von nur 1% SO_3 zu H_2SO_4 erhöhte entsprechend dem obigen Befunde die Reaktionsgeschwindigkeit derart, daß bei Zimmertemperatur sich die Oxalsäure bereits während der Auflösung zum größten Teile zersetzte. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also vermutlich mit den Konzentrationen von freiem SO_3 bzw. $H_2S_2O_7$ in der Schwefelsäure zusammen, und ihre Messung läßt daher Aufschlüsse über die Konstitution flüssiger konz. Schwefelsäure erhoffen. Es dürfte noch mehr Reaktionen der konz. Schwefelsäure geben, die von geringen Wasserzusätzen stark beeinflußt werden.

Es spricht dann noch Herr Prof. E. Mohr-Heidelberg über:

„Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Aminopyrazole"

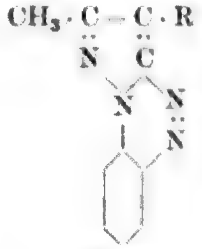
und führt dabei folgendes aus[2]: Läßt man salpetrige Säure in wässeriger Lösung auf das Chlorhydrat eines 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazols (I) einwirken und trägt diese Lösung in siedendes, schwach angesäuertes Wasser ein, so ent-

[1]) Nach gütigst zur Verfügung gestelltem Autoreferat. Die ausführliche Arbeit wird an anderer Stelle erscheinen.

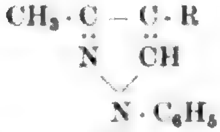
[2]) Nach gütigst zur Verfügung gestelltem Autoreferat.

stehen in recht guter Ausbeute (über 60%) Substanzen von der Konstitutionsformel II (Dialkylpyrazobenzotriazine).

I.

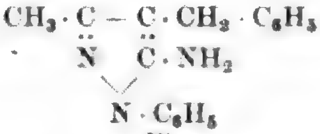


II.

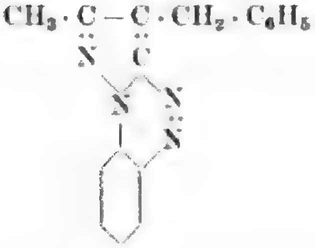


III.

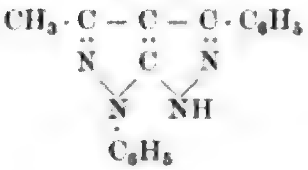
In einem Falle konnte die Bildung einer geringen Menge des zugehörigen Pyrazols (III) festgestellt werden. (Austausch von NH_2 gegen H). Harz entsteht meist nur in geringer Menge. Die Konstitutionsformel der Pyrazobenzotriazine (II) ergibt sich aus der Tatsache, daß das aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol (IV) und salpetriger Säure entstehende Methylbenzylpyrazobenzotriazin (V) nicht identisch ist mit dem von M i c h a e l i s [3]) dargestellten Diphenylmethylbipyrazol (VI).



IV.



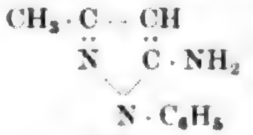
V.



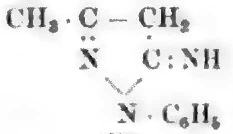
VI.

Die Dialkylpyrazobenzotriazine (II) sind gelbe bis gelbbraune, recht beständige, schön kristallisierende Substanzen von äußerst schwach basischem Charakter; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe auf und werden durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol (VII) entsteht eine geringe Menge (5—10%) einer Diazoverbindung (nachgewiesen durch Kuppelung mit β-Naphtol), die Hauptmenge der Substanz reagiert in einer tautomeren Form (VIII) unter Bildung des bereits von v o n W a l t h e r [4]) dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolons (IX).



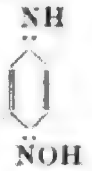
VII.



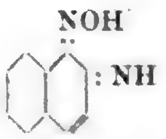
VIII.

IX.

Diese Substanz zeigt Ähnlichkeit mit dem sogenannten Nitrosoanilin [Oximimid des p-Chinons (X)] und dem Oximimid des o-Naphtochinons[5]) (XI). Glänzende, hochrote Blättchen vom F. 200°; die Lösung in Natronlauge oder verd. Salzsäure ist orangegelb bis orangerot, die Lösung in Benzol ist blau wie Kupfersulfatlösung, die alkoholische Lösung ist violettrot. Diese merkwürdige Verbindung zeigt also nicht nur Merkmale der Isonitrosoverbindungen, sondern auch solche der wahren Nitrosoverbindungen.



X.



XI.

Nach Schluß der Sitzung blieben an 40 Teilnehmer noch bei einem gemeinsamen Mahle vereinigt. *Köbner.*

Bezirksverein Hamburg.

Auf der H a u p t v e r s a m m l u n g des Bezirksvereins Hamburg wurde am 24./1. für das Jahr 1906 der folgende Vorstand gewählt:

Prof. Dr. D e n n s t e d t, Vorsitzender; Direktor Dr. R o t h e, Stellvertreter; Dr. L u d w i g D ö r m e r, Schriftführer; Dr. A d o l f G i l b e r t, Stellvertreter; Dr. E. G l i n z e r, Kassenwart.

Prof. Dr. D e n n s t e d t, Vertreter beim Vorstandsrat; Direktor Dr. R o t h e, Stellvertreter.

Bezirksverein Rheinland.

Auf der H a u p t v e r s a m m l u n g des Bezirksvereins Rheinland wurde am 3./2. für 1906 der folgende Vorstand gewählt:

Direktor Dr. G. S c h m i d t, Schlebusch, 1. Vorsitzender; R i c h a r d G r ü n e b e r g, 2. Vorsitzender; Dr. H. W e y e r, Dellbrück bei Köln, 1. Schriftführer; Prof. Dr. C. K i p p e n b e r g e r, Bonn, 2. Schriftführer; Direktor E m i l M e i s i n g e r, Köln-Ehrenfeld, Kassenwart; Direktor Dr. G. S c h m i d t, Schlebusch, Vertreter beim Vorstandsrat; Stadtrat T h e o d o r K y l l, Stellvertreter.

---

[3]) Berl. Berichte **36**, 523 [1903].

[4]) J. prakt. Chem. [2] **35**, 140 (1897).

[5]) I l i n s k i, Berl. Berichte **19**, 343 (1886).

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. Heft 9. 2. März 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Alfred Lottermoser: Die Kolloide in Wissenschaft und Technik 369.
F. Flury: Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1905 (Schluß) 377.
Chr. Rudolph: Über die Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin 384.
W. Fahrion: Zur Analyse der Seifen 385.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 388; — Stärke und Stärkezucker 397; — Farbenchemie 398; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 401; — Rechts- und Patentwesen 402.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Amerikanische Mineralienproduktion 1905 403; — Washington; — Wien; Prag; — Berlin; — Emden; — Essen; — Hamburg 404; — Kattowitz; — Handelsnotizen 405; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: 54. ordentliche Generalversammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland 407; — 1. Generalversammlung des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten; — 24. Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland 408; — Begründung einer chemischen Reichsanstalt; — Personalnotizen 409; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 410; — Patentlisten 412.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hamburg: Richard Hansa: Strom- und Kanalsysteme in ihrer geographisch-wirtschaftlichen Bedeutung 415; — Württembergischer Bezirksverein: H. Bauer: Henry Cavendish; — Dr. Seel: Milchanalyse nach Bordas und Touplain 416.

Die Kolloide in Wissenschaft und Technik

nach einem Vortrage, gehalten am 13. Januar 1906 in der Ortsgruppe Dresden des V. d. Ch.

Von Alfred Lottermoser.

(Eingeg. d. 25./1. 1906.)

Die wachsende Bedeutung der Kolloide für Wissenschaft und Technik lassen es wohl berechtigt erscheinen, einmal einen überschauenden Blick auf dieses interessante Gebiet zu werfen, um so mehr, als man zum Teil schon seit langer Zeit Kolloide technisch verwendet hat, ohne freilich wissenschaftlich über die hierbei sich abspielenden Vorgänge unterrichtet zu sein. Daher sind derartige Betriebszweige auch darauf angewiesen gewesen, auf rein erfahrungsmäßigem Wege die besten Methoden für ihre Fabrikation zu finden; jetzt, wo es der Wissenschaft gelungen ist, auch in dieses schwierige Gebiet der Kolloide einige Klarheit zu bringen, hat man begonnen, die gewonnene Erkenntnis für die Technik zu verwerten, und hat hiermit schon bemerkenswerte Erfolge erzielt.

Die van't Hoffsche Theorie der Lösungen bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß die gelösten Stoffe sich in ihrer Lösung so verhalten, als ob sie in dem gleichen Volumen im Gaszustande vorhanden wären. Hieraus folgt, daß gelöste Stoffe nach denselben Gesetzen wie die Gase nur viel langsamer zu diffundieren vermögen, daß sie einen dem Gasdrucke analogen osmotischen Druck ausüben, welcher sich ähnlich dem Drucke eines Gases auf die dasselbe einschließenden Gefäßwände durch einen Druck auf eine halbdurchlässige Wand, d. h. eine solche, die nur das Lösungsmittel, nicht den gelösten Stoff durchläßt, bemerkbar macht und durch diesen gemessen werden kann. Daher ist es auch möglich, aus dem osmotischen Drucke, wenn die Konzentration des gelösten Körpers bekannt ist, dessen Molekulargewicht ebenso zu berechnen, wie es bei einem Gase aus dessen Gasdruck, wenn nur Volumen und Gewicht desselben bekannte Größen sind, ermittelt werden kann. Die besprochenen Gesetze gelten für Lösungen, die man mit dem Namen der „wahren Lösungen" belegt hat.

Nun sind aber Stoffe bekannt, die in ihren Lösungen einen sehr kleinen, oft kaum meßbaren osmotischen Druck ausüben und infolgedessen auch ein sehr schwaches, oft kaum bemerkbares Diffusionsvermögen besitzen; und während die Stoffe erster Art unabhängig voneinander, wie es ja die van't Hoffsche Theorie verlangt, also auch durcheinander und durch Stoffe der eben genannten Art zu diffundieren vermögen, können diese letzteren durch Stoffe ihrer Gattung nicht diffundieren. Hiernach ist also eine Trennung von Stoffen erster und zweiter Art in Lösung möglich, wenn man zwischen Lösung und reines Lösungsmittel eine Scheidewand einschaltet, welche aus einem Stoffe der zweiten Art besteht: es werden die Stoffe der ersten Art durch diese Scheidewand in das reine Lösungsmittel vermöge ihres osmotischen Druckes diffundieren, während Stoffe der zweiten Art die Scheidewand nicht zu durchdringen vermögen. Eine solche Trennung, die aber, wie später näher ausgeführt werden soll, nie ganz vollständig gelingt, bezeichnet man nach dem Vorgange von Graham mit den Namen Dialyse. Ver-

Digitized by Google

sucht man, aus dem gemessenen osmotischen Drucke der Stoffe der zweiten Art ihr Molekulargewicht zu berechnen, so erhält man, falls man die Lösungsgesetze für diese Stoffe als gültig ansieht, ungeheuer hohe Zahlen, oder man wird zu der Annahme gezwungen, die Anwendung dieser Gesetze auf die vorliegenden Stoffe nicht für zulässig zu erachten, d. h. man muß annehmen, daß es sich gar nicht um Lösungen, sondern um Pseudolösungen, oder nach Grahams Bezeichnung um Sole (speziell bei Wasser als Lösungsmittel Hydrosole) handelt.

Trennt man nun, den gelösten Stoff von seinem Lösungsmittel, was am leichtesten durch Verdampfen des letzteren geschieht, so erhält man, falls es sich um wahre Lösungen handelt, stets einen kristallinischen Rückstand, welcher, falls keine chemische Umwandlung stattgefunden hatte, ohne weiteres bei Zufügung des Lösungsmittels wieder die ursprüngliche Lösung gibt. Man hat es also in diesem Falle mit einem reversiblen Vorgange zu tun. Wegen der Beschaffenheit des Rückstandes nach Entfernung des Lösungsmittels bezeichnete Graham diese Stoffe mit dem Namen Kristalloide. Die von ihrem Lösungsmittel getrennten Stoffe zweiter Art sind dagegen stets amorph und bilden nur in verhältnismäßig wenigen Fällen durch Zufügung des Lösungsmittels das Sol zurück. Es handelt sich also hier in den meisten Fällen um einen irreversiblen Vorgang. Graham belegte den von seinem Lösungsmittel getrennten Stoff mit dem Namen Gel (wenn es sich um Wasser als Lösungsmittel handelt, Hydrogel), den Vorgang der Trennung vom Lösungsmittel, welcher außer durch Verdampfung des Lösungsmittels auch oft durch einfache Temperaturerhöhung oder starke Abkühlung (Gefrieren des Lösungsmittels) endlich durch Einwirkung gewisser und zwar der salzartigen Kristalloide zustande kommt, mit dem Namen Gelatinierung oder Pektisierung, während der gelöste Stoff selbst die Bezeichnung Kolloid erhielt, da in dem Leim ein typischer Vertreter dieser Körperklassen gefunden worden war.

Die Kristalloide hat man nun zu trennen in solche, die in Lösung praktisch den elektrischen Strom nicht leiten, die Nichtelektrolyte, und solche, deren Lösung den elektrischen Strom leiten, die Elektrolyte. Nach Arrhenius kommt diese Leitung dadurch zustande, daß man sich die Elektrolyte in der Lösung in zwei Bestandteile, die Ionen, gespalten denken muß, von denen jeder eine bestimmte Ladung entgegengesetzt und gleich der Ladung des anderen Bestandteils trägt, welche bei der Einwirkung des elektrischen Stromes imstande sind, ihre Ladung an denjenigen Stellen abzugeben, wo der Strom in die Lösung eintritt. Diese Stellen bezeichnet man mit dem Namen Elektroden, und zwar die Eintrittsstelle des positiven Stromes als Anode, die des negativen als Kathode; die mit negativer Ladung behafteten Ionen erhalten den Namen Anionen, die positive Ladung tragenden den Namen Kationen. Auch die Hydrosole werden von dem elektrischen Strome beeinflußt, wenn sie dem Durchgange desselben auch einen sehr großen Widerstand entgegensetzen, doch kann man an ihnen nicht ohne weiteres eine Spaltung in Ionen erkennen, vielmehr ist nur eine einseitige Wanderung nach einer Elektrode nachzuweisen. Zum Verständnisse dieser Wanderung und des mit derselben im Zusammenhang stehenden Einflusses von Elektrolyten auf die Hydrosole müssen die folgenden Betrachtungen eingeschoben werden.

Wahre Lösungen werden wohl allgemein als homogen angesehen, wenn wir auch hierin, wie wir sehen werden, eine Einschränkung machen müssen. Auch die Hydrosole erscheinen auf den ersten Blick homogen, sie lassen sich meist filtrieren, ohne daß vom Filter feste Bestandteile zurückgehalten werden, und auch unter dem Mikroskop lassen sich auch bei stärkster Vergrößerung keine Unstetigkeiten wahrnehmen. Daß man aber in den Hydrosolen dennoch heterogene, wahrscheinlich aus einer festen und einer flüssigen Phase bestehende Gebilde anzunehmen hat, dafür sprechen folgende Gründe.

An vielen Hydrosolen kann man, wenn man sie in möglichst dicker Schicht sich selbst überläßt, die Wirkung der Schwerkraft auf das Kolloid erkennen, indem die Konzentration der oberen Schichten der Flüssigkeit bald abnimmt, während die der unteren Schichten wächst, ja man kann sogar in einigen Fällen eine teilweise Sedimentation des Kolloids wahrnehmen. Es ist ferner möglich gewesen, durch elektrische Zerstäubung unter Wasser viele Metalle in den Hydrosolzustand überzuführen also auf mechanischem Wege eine äußerst feine Verteilung eines festen Körpers in Wasser zu erzielen. Endlich ist es auch gelungen, durch Anätzung eines Gels dessen Teilchen soweit zu verkleinern, daß mit reinem Wasser ein Hydrosol entsteht.

Es wurde schon einmal darauf hingewiesen, daß Elektrolyte in den meisten Fällen die Hydrosole in Hydrogele umwandeln. Wenn man die Gesetzmäßigkeiten dieses Vorganges studiert, z. B. die gelbildende Kraft einer Säure mit ihrer Dissoziationskonstanten vergleicht (die einander proportional sind) oder die Wirkung der Salze zahlenmäßig ermittelt, so erkennt man, daß dieselben in allen Punkten übereinstimmen mit den Gesetzen, die sich bei den gleichen Versuchen mit rein mechanischen Suspensionen fester Teilchen in Wasser, z. B. Kaolin- und Ultramarinaufschlämmungen ergeben haben.

Eingehende optische Untersuchungen haben schließlich zur direkten subjektiven Sichtbarmachung der in den Hydrosolen enthaltenen suspendierten Teilchen geführt. Es ist längst bekannt, daß ein durch eine Flüssigkeit dringendes konz. Lichtstrahlenbündel durch heterogene Teilchen in derselben zerstreut wird derart, daß diese zerstreuten Lichtstrahlen und auch das nicht abgelenkte durchgehende Strahlenbündel polarisiert werden. Dieser sogenannte Tyndalleffekt tritt nun für gewöhnlich in allen Flüssigkeiten auf, da er auch durch feinsten Staub hervorgerufen wird, der nie fehlt, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit nicht einer besonderen Reinigung unterworfen worden war. Diese von Spring angegebene Reinigungsmethode besteht darin, daß in der zu reinigenden Flüssigkeit ein amorpher Niederschlag erzeugt wird, welcher sämtliche suspendierten Verunreinigungen mit sich niederreißt. Trotz dieser zur Entfernung von Staub und dergleichen Verunreinigun-

Digitized by Google

gen unfehlbaren Methode ist es nun aber nicht möglich, alle unzweifelhaft wahren Lösungen optisch leer, d. h. so herzustellen, daß auch bei intensiver Beleuchtung der Tyndalleffekt ausbleibt. Es gelingt dies vielmehr nur bei den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle, während alle übrigen Salzlösungen zwar in diffusem Lichte vollkommen klar erscheinen, aber noch deutlich das intensive Licht des einfallenden Strahlenbündels zerstreuen und polarisieren, so zwar daß die Intensität der Einwirkung auf das Licht mit der Verdünnung zunimmt und abnimmt durch Zusatz von Säuren. Aus diesem Verhalten läßt sich schon eine Erklärung des scheinbaren Widerspruches entnehmen: diejenigen Lösungen, welche auch nach der Reinigung nach der Springschen Methode noch den Tyndalleffekt zeigen, enthalten durch die hydrolytische Wirkung des Wassers gebildetes Hydroxyd oder basisches Salz des betreffenden Metalles als Hydrosol oder, mit anderen Worten, wir haben es schon mit einem Übergange von einer wahren homogenen Lösung zu einem heterogenen Gebilde zu tun.

Aus der Beobachtung des Tyndalleffektes heraus hat sich nun die sogenannte Ultramikroskopie entwickelt, d. h. eine Methode zur subjektiven Erkennung von Teilchen, die im Mikroskope auch bei intensiver Beleuchtung resp. sogenannter Dunkelfeldbeleuchtung nicht mehr zu erkennen sind. Die untere Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit heterogener Teilchen liegt bei $^1/_4$ μ (μ=0,001 mm). Daß dem so ist, erhellt aus folgender Betrachtung: Teilchen, deren Größe in allen Richtungen unter einer halben Wellenlänge des Lichtes liegt, und deren Abstände größer als eine halbe Wellenlänge sind, können unserem Auge, falls sie sichtbar gemacht werden, nur als Beugungsscheibchen erscheinen. Nun sind aber selbstredend die beleuchtenden Strahlen bedeutend intensiver als die von den Teilchen abgebeugten Strahlen, es werden also bei direkter Beleuchtung solche Teilchen unmöglich zu erkennen sein. Auch die Dunkelfeldbeleuchtung, welche zwar indirekt ist, so daß die beleuchtenden Strahlen nicht in das beobachtende Auge gelangen können, erstreckt sich nicht nur auf die Ebene, auf welche das Mikroskop eingestellt ist, sondern beleuchtet eine relativ dicke Schicht des Objektes; es werden daher auch aus tieferen Schichten die Teilchen sich durch große und helle Zerstreuungskreise zu erkennen geben, und alle diese Bilder werden sich übereinanderlagern, so daß schließlich nur ein gleichmäßig erhelltes Gesichtsfeld zu erkennen ist. Siedentopf und Zsigmondy haben nun diesen Übelstand beseitigt, indem sie die beleuchtenden Strahlen zu einem Kegel konzentrieren, auf dessen Spitze gerade das Mikroskop eingestellt wird, so daß die Achse des Beleuchtungskegels senkrecht steht auf der Achse des für die Sichtbarmachung zur Geltung kommenden Beugungsstrahlenkegels, so zwar, daß die Spitzen der beiden Kegel in einem Punkte zusammenfallen. Es können also die Beleuchtungsstrahlen das Auge nicht treffen, und außerdem ist nur eine ganz dünne Schicht des Objektes im Scheitelpunkte des Beleuchtungskegels überhaupt beleuchtet. Somit ist es möglich gewesen, die Beugungsscheibchen in optisch leeren Medien eingebetteter heterogener Teilchen bei Bogenlichtbeleuchtung bis zu einer Minimalgröße der letzteren von 15 $\mu\mu$ ($\mu\mu$=0,000001 mm) bei intensivster Sonnenlichtbeleuchtung bis zu 5 $\mu\mu$ zu erkennen. Es leuchtet also ein, daß es wesentlich von der Intensität der Beleuchtung abhängt, bis zu welcher Grenze die Sichtbarmachung kleiner Teilchen getrieben werden kann, doch ist es unwahrscheinlich, daß man dazu gelangen wird, Moleküle mittlerer Größe, deren Lineardimension ca. 0,6 $\mu\mu$ beträgt, subjektiv wahrzunehmen, da dann die Intensität der von den Molekeln abgebeugten Strahlen erheblich die Intensität der Sonnenstrahlen übertreffen müßte, es sei denn, daß es gelänge, die Molekeln selbstleuchtend zu machen. Auf die Berechnung der Teilchengröße, ihre Zählung und die Berechnung ihrer Masse, welche mit dem Ultramikroskop, wie der von Siedentopf und Zsigmondy konstruierte Apparat benannt worden ist, ausgeführt werden kann, will ich nicht eingehen, es würde zu sehr in Einzelheiten führen.

Die Untersuchung mit dem Ultramikroskope hat nun in den meisten dunkel gefärbten Hydrosolen heterogene Teilchen erkennen lassen, die in lebhafter, aber von der sogenannten Brownschen Molekularbewegung abweichender, zickzackförmiger Bewegung begriffen sind. Diese ultramikroskopischen, aber noch als Einzelindividuen erkennbaren Teilchen hat Zsigmondy, dem wir diese Untersuchungen verdanken, mit dem Namen submikroskopische Teilchen belegt. Andere gefärbte, aber namentlich alle ungefärbten Hydrosole bewirken dagegen nur ein schwach erleuchtetes Gesichtsfeld, ohne Einzelteilchen erkennen zu lassen, sie enthalten also entweder Teilchen, die kleiner als 5 $\mu\mu$ sind (amikroskopische Teilchen), wir beobachten dann selbst im Ultramikroskop nur eine Erscheinung, die der bei dem roheren Tyndallschen Versuche auftretenden entspricht, (dies gilt für gefärbte Hydrosole und überhaupt für solche, bei denen der Brechungsindex des suspendierten Stoffes sehr verschieden von dem Medium ist), oder die Methode versagt deshalb, weil der Brechungsindex des Teilchens dem des Mediums sehr nahe steht. Man erkennt also hier wieder deutlich den kontinuierlichen Übergang von Hydrosol zu wahrer Lösung, und man würde höchst willkürlich verfahren, wenn man eine bestimmte Grenze zwischen beiden aufstellen wollte.

Noch deutlicher treten die gemeinschaftlichen Eigenschaften von Hydrosolen und wahren Lösungen hervor, wenn man die Versuche Lobry de Bruyns zur Trennung gelöster Stoffe von ihrem Lösungsmittel mit Hilfe der Zentrifugalkraft verfolgt. Von diesem Forscher wurde in Gemeinschaft mit van Calcar festgestellt, daß sich selbst Lösungen von Alkalisalzen, welche also als optisch leer und demnach homogen zu bezeichnen sind, wenn man sie in eine Zentrifuge mit hoher Umdrehungszahl bringt, an der Peripherie mit dem gelösten Stoff bedeutend anreichern, während die Teile der Lösung, die dem Mittelpunkte der Zentrifuge nahe liegen, an Konzentration entsprechend einbüßen; ja es konnte sogar bei gesättigten Lösungen ein Auskristallisieren des gelösten Stoffes an der peripheren Seite des Gefäßes beobachtet werden.

Nach den für die Beschaffenheit der Hydrosole,

die wir als heterogene Gebilde schlechthin bezeichnen können, gewonnenen Anschauungen tritt das Verhalten derselben zum elektrischen Strome und Elektrolyten unmittelbar dem Verständnisse nahe. Wir haben anzunehmen — diese Theorie ist namentlich von B r e d i g begründet und in neuester Zeit von B i l l i t z e r weiter ausgebaut worden — daß die in einem Medium (Wasser) gleichmäßig verteilten Teilchen eines Soles (Hydrosoles) eine bestimmte elektrische Ladung tragen, welche ähnlich der Ladung von Ionen, aber viel geringer als diese ist. Diese Ladung oder elektrische Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Teilchen und dem umgebenden Medium steht in innigem Zusammenhange mit der Oberflächenspannung zweier Medien gegen einander und kann durch Zusätze gewisser Ionen bedeutende Änderungen erfahren, wie auch experimentell von H a r d y, B i l l i t z e r und anderen nachgewiesen worden ist. Je nach ihrer Ladung werden die Hydrosole also entweder nach der Kathode oder nach der Anode wandern, wenn man durch die Lösung einen elektrischen Strom sendet, der naturgemäß wegen der Geringfügigkeit dieser Ladung im Hydrosol einen bedeutenden Widerstand erfährt. Hiermit läßt sich auch, wie B r e d i g ausgeführt hat, die Fällungswirkung von Elektrolyten auf Hydrosole erklären. Sie bewirken, unter gleichzeitiger Adsorption eines Teiles derselben durch das ausfallende Gel, eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Suspension gegen die Umgebung durch Verminderung der Potentialdifferenz bis zum Betrage Null (isoelektrischer Punkt) zwischen beiden und erzeugen damit eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung, die nur durch Zusammentreten der Teilchen des Hydrosoles zu größeren Molekularkomplexen zustande kommen kann. Diese Adsorptionswirkung des ausfallenden Hydrogels einem Ion des fällenden Elektrolyten gegenüber ist zuerst von L i n d e r und P i c t o n erkannt und später von W i t h n e y und O b e r quantitativ untersucht worden. Diese Untersuchung hat beim Arsensulfid, welches als Hydrosol negativ geladen ist, ergeben, daß die Menge des mit dem ausfallenden Gel niedergerissenen, dem ursprünglichen Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ions, hier also Kations, unabhängig von der Konzentration dieses Ions und der des Hydrosoles, der Menge des betreffenden Kolloids aber proportional ist. Außerdem wiesen diese Forscher nach, daß die adsorbierten Ionen durch andere gleichartige Ionen im Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte vertreten werden können, und daß dieselben, wenn es sich wie im vorliegenden Spezialfalle um negativ geladene Hydrosole handelt, als Hydroxyde im Gel enthalten sind, so daß hydrolytische Spaltung des fällenden Elektrolyten eingetreten ist. Wenn aber diese Ansicht richtig ist, muß eine dem adsorbierten Kation äquivalente Menge Säure (H-Ionen) in der Lösung zurückbleiben, und das ist in der Tat von B i l l i t z e r bestätigt und auch von v a n B e m m e l e n in seinen Untersuchungen über die Adsorptionswirkung von Hydrogelen gegenüber gelösten Salzen nachgewiesen worden. B i l l i t z e r hat aber noch die weiteren Konsequenzen dieser Befunde gezogen und zu dem Zwecke das Platinhydrosol verwendet, welches für gewöhnlich negativ geladen ist, diese Ladung durch Wasserstoffbeladung erhöht, dagegen durch Sauerstoff- oder Ozonbeladung bis zum isoelektrischen Punkte vermindert, ja sogar über diesen hinaus schließlich positive Ladung annimmt. Es stellte sich heraus, daß durch Entfernung vom isoelektrischen Punkte nach der negativen Seite bei der Gelbildung immer mehr Säure in Lösung nachzuweisen ist, je weiter diese Entfernung getrieben wird, daß im isoelektrischen Punkte keinerlei Titeränderung der Lösung bei der Fällung eintritt, während bei der Gelbildung eines positiv geladenen Hydrosoles Alkali in Freiheit gesetzt wird. Derselbe Forscher hat ferner bewiesen, daß die besprochenen Reaktionsänderungen eine Folge der Gelbildung sind und erst im Momente derselben eintreten; denn, wenn die Gelbildung verhindert wird, etwa durch Zusatz eines gegen Elektrolyteinwirkung sehr beständigen (organischen) Hydrosoles, so bleiben sie aus. Auch B r e d i g hatte sich demgemäß bei seiner Formulierung der Theorie der Hydrosol- und Gelbildung ausgesprochen. B i l l i t z e r hat nun die B r e d i g sche Theorie noch weiter ausgebaut, insbesondere sich sehr eingehend über die Bildung der Potentialdifferenz zwischen suspendierten Teilchen des Hydrosoles und dem diese umgebenden Medium geäußert. Er nimmt an, daß sie durch Aussendung von Ionen durch diese Teilchen in die Lösung z. B. beim Platin, wenn es negativ geladen ist, durch Entsendung von Wasserstoffionen, dagegen wenn es durch Behandlung mit Sauerstoff oder Ozon positiv geladen ist, durch Bildung von Sauerstoff resp. Hydroxylionen oder bei nicht elementaren Hydrosolen auch durch Entsendung zweier Gattungen von Ionen, deren Ladung dann natürlich nicht entgegengesetzt gleich sein kann, zustande kommt, also gewissermaßen durch Dissoziation der elektrischen Doppelschicht, welche sich zwischen Teilchen und Lösung ausbildet. Dann würde durch Hinzutreten von einer Elektrolytlösung zu diesem Hydrosole die Ionenkonzentration in der Lösung vermehrt werden, die Teilchen des Hydrosoles würden sich um eine Menge desjenigen Ions des Elektrolyten als Kondensationskern sammeln, welche gleiche, entgegengesetzte Ladung besitzt, und mit dieser als elektrisch neutraler Komplex (Niederschlag) ausfallen. Die entsendeten Ionen bleiben dann in Lösung und lassen sich nebst dem anderen, nicht adsorbierten Ion des fällenden Elektrolyten in der Lösung nachweisen. Dabei ist es gleichgültig, ob der zugesetzte Elektrolyt die Potentialdifferenz zwischen Hydrosol und Lösung erhöht, sie erniedrigt etwa bis zum isoelektrischen Punkte, oder sie gar nicht verändert, stets tritt Gelbildung ein, und erst das Gel ist durch Adsorption des fällenden Ions elektrisch neutral geworden. Auf einige Besonderheiten soll hier nicht näher eingegangen werden. B i l l i t z e r gibt nun an, daß es nach einer ganzen Reihe von Untersuchungen höchst wahrscheinlich geworden sei, daß auch die Ladung des Hydrosoles durch Ionen verursacht werde. In einigen Fällen, in denen es sich um die Entstehung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen handelt, läßt sich dies nun geradezu beweisen. J o r d i s hat die Zersetzung von Alkalisilikaten mit Salzsäure studiert und hat hierbei festgestellt, daß man sowohl die Säure langsam zur überschüssigen Salzlösung als umgekehrt die Salzlösung zur Säure geben kann, daß man aber die

Digitized by Google

Umsetzung nicht bis zu einem gewissen Punkt treiben kann, der allerdings aus naheliegenden Gründen, da die Kieselsäure selbst sauer gegen Lackmusfarbstoff reagiert, nicht beim Neutralpunkt liegt, sondern nach der sauren Seite zu verschoben ist, ohne daß das zunächst gebildete Hydrosol ins Gel überginge. Es ist ferner nicht möglich, durch Dialyse in diesem Falle alle Ionen z. B. Cl' aus dem Hydrosol zu entfernen, ohne den Hydrosolzustand der Kieselsäure zu vernichten, es müssen also diese Ionen für denselben verantwortlich gemacht werden. Jordis hat nun leider keine weiteren namentlich quantitativen Versuche angestellt, um hier Klarheit zu schaffen, daher will er auch die vorhandenen und nachweisbaren Ionen als konstitutionell zu Verbindungen gehörig angesehen wissen und sieht in dem Übergange des Hydrosoles in das Gel eine chemische Reaktion. Dieser Übergang hängt allerdings mit einer Ionenreaktion zusammen, der Irrtum Jordis' liegt aber darin, daß er die ganze Verbindung in gewisse Ionen gespalten ansieht, während nur diejenigen Ionen, die den Hydrosolzustand der Kieselsäure bedingen und in irgend einer Weise, aber sicher nicht durch chemische Bindung mit dieser verbunden sind, die Reaktion herbeiführen.

Ich habe nun andere Ionenreaktion eingehend studiert, durch welche neutrale Verbindungen entstehen: so lassen sich die meisten amorphen Silberverbindungen auf diese Weise als Hydrosole gewinnen, wenn man dafür sorgt, daß die reagierenden Ionenlösungen eine bestimmte Konzentration (die von der Natur der Ionenreaktion abhängt und mit derselben sich ändert) nicht übersteigen. Ferner hängt aber das Bestehen des Hydrosoles engstens zusammen mit der Anwesenheit einer offenbar ganz bestimmten Menge eines der reagierenden Ionen (die absolute Menge derselben, die proportional der absoluten Menge des Hydrosoles sein muß, konnte bisher noch nicht ermittelt werden); denn die Gelbildung beginnt kurz vor Beendigung der Reaktion und erreicht ihr Ende mit derselben. Z. B. entsteht das Hydrosol des Jodsilbers einmal, wenn man eine $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung zu einer $^1/_{10}$-n. Jodkaliumlösung bringt, das andere Mal, wenn man $^1/_{20}$-n. Jodkaliumlösung in $^1/_{20}$-n. Silbernitratlösung einfließen läßt, solange als zur Erhaltung des Hydrosolzustandes im ersten Fall noch genügend Jodanionen, im zweiten Falle Silberkationen in Lösung vorhanden sind, und das Hydrosol ist vollständig in das Gel umgewandelt, wenn alle diese Ionen in den undissoziierten Zustand übergegangen sind, d. h. gerade am Ende der Reaktion. Es ist somit auch nicht verwunderlich, daß bei großer Verdünnung der reagierenden Ionenlösungen ($^1/_{200}$-n.) gar keine Gelbildung eintritt, da man annehmen muß, daß dann wegen der in dieser Konzentration verhältnismäßig erheblichen elektrolytischen Dissoziation des Hydrosoles noch genügend hydrosolbildende Ionen in Lösung verbleiben. In dem angeführten Beispiele werden also im ersten Falle Anionen die hydrosolbildenden und Kationen die gelbildenden sein, während im zweiten Falle sich die Rolle der Ionen umkehrt. Nach dem Gesagten muß daher das erste Sol negativ geladen sein und nach der Anode bei Einwirkung des elektrischen Stromes wandern, das andere dagegen positive Ladung besitzen. Der Versuch bestätigt diese Voraussetzung vollkommen. Wenn man nun das Verhalten des Arsensulfid- und das Platinhydrosoles Elektrolyten gegenüber mit dem des durch Ionenreaktion entstandenen Hydrosoles bei seinem Übergang ins Gel vergleicht, so erkennt man keinen prinzipiellen Unterschied. Die beiden erstgenannten Hydrosole nehmen einen Teil der Kationen des fällenden Elektrolyten bei dem Übergange ins Gel auf, das Gewicht des Kolloids wird hierdurch erhöht, ganz genau so ist der Vorgang in unserem Falle zu deuten: das Hydrosol des Silbersalzes vermehrt sein Gewicht im Moment der Gelbildung auch um den Betrag der Ionen, die diese hervorrufen; da der adsorbierte Körper aber der gleiche ist als das Hydrosol selbst, so ist diese Menge nicht nachzuweisen, mit anderen Worten hier ist die Gelbildung die letzte Etappe derselben Ionenreaktion, durch welche die Hydrosolbildung zustande kam. Sollten nicht auch das Arsensulfid- und das Platinhydrosol als negativ geladen durch einen Gehalt an Hydroxylionen, die dann einer äquivalenten Menge Wasserstoffionen in der Lösung entsprechen, die beschriebene Wirkung auf die fällenden Elektrolyten ausüben? Dann könnte man auch leicht verstehen, warum eine geringe Konzentrationserhöhung der Hydroxylionen (geringer Alkalizusatz) in dem verwendeten Wasser, wie Bredig gefunden hat, die Bildung der Metallhydrosole bei der Zerstäubung der Kathode erleichtert.

In engster Beziehung zu diesem Ionengehalt würde dann die Leitfähigkeit der verschiedenen in dieser Beziehung untersuchten Hydrosole stehen. So stellte Billitzer fest, daß ein frisch durch elektrische Zerstäubung dargestelltes Hydrosol des Platins eine Leitfähigkeit, die 1,5—3 mal so groß ist wie die des verwendeten Leitfähigkeitswassers, besitzt. Ich habe nun die Leitfähigkeit eines durch Ionenreaktion (z. B. durch Mischung von 20 ccm $^1/_{10}$-n. KJ-Lösung mit 15 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lösung) gewonnenen Silbersalzhydrosols mit der Leitfähigkeit einer Lösung, die nur die gleiche Ionenkonzentration ohne Hydrosol (z. B. mit einer Mischung von 15 ccm $^1/_{10}$-n. KNO_3-Lösung, 5 ccm $^1/_{10}$-n. KJ-Lösung und 15 ccm Wasser) enthielt, verglichen und habe innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte gefunden. Aus diesem Befunde geht hervor, daß das Hydrosol selbst, wenn man es sich von allen Ionen getrennt denkt, keine Leitfähigkeit besitzt. Man muß sich aber immer bewußt bleiben, daß eine solche Abtrennung in der Praxis unmöglich ist, ohne das Hydrosol in das Gel zu verwandeln, daß für den Hydrosolzustand die Anwesenheit bestimmter Ionen Lebensbedingung ist.

Aus demselben Grunde gelingt es, durch Zuführung gewisser Ionen in geringer Konzentration Hydrogele wieder in Hydrosole zu verwandeln. So hat schon Graham gefunden, daß man durch 1 T. NaOH in 10000 T. Wasser 200 T. Kieselsäuregel in 60 Minuten beim Erhitzen auf 100° in das Hydrosol verwandeln, oder wie Graham diesen Vorgang, um an den Übergang des Eiweißes in Pepton zu erinnern, nennt, peptisieren kann. Das Zinnsäurehydrogel wird durch geringe Mengen Ammoniak, Natronlauge oder auch Salzsäure, Ferri-, Aluminiumhydroxyd und Titansäure

durch Spuren Salzsäure peptisiert. Von einer Salzbildung kann wohl wegen der im Vergleiche zur Menge des verwendeten Hydrogels äußerst geringen Ionenmenge nach dem Gesagten schlechterdings nicht die Rede sein, es genügt auch darauf hinzuweisen, daß einige Forscher, die den gleichen Vorgang an verschiedenen Handelspräparaten des Silberhydrosols als Salzbildung aufgefaßt wissen wollten, auf falscher Fährte sind.

Von der Ladung eines Hydrosoles hängt weiter sein Verhalten anderen Hydrosolen gegenüber ab: entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen einander gegenseitig aus, wie von Linder und Picton, mir und W. Biltz festgestellt worden ist. Daß die Hydrosole aber einen bestimmten Größenwert der Ladung, welcher porportional ihrer absoluten Menge ist, besitzen, geht aus quantitativen Versuchen von Biltz hervor, welcher, als er verschiedene Mengen entgegengesetzt geladener Hydrosole mischte, ein Fällungsoptimum bei ganz bestimmten Mengenverhältnissen der Kompenenten fand, so zwar, daß bei starker Verschiebung dieser Mengenverhältnisse in der einen oder anderen Richtung schließlich überhaupt keine Fällung mehr zu erkennen war. Man hat also wohl anzunehmen, daß das Fällungsoptimum an der Stelle zu suchen ist, wo die Größe der Ladung des einen Hydrosoles genau gleich und entgegengesetzt der der Ladung des anderen Hydrosoles ist. Hiernach wird nun auch verständlich, warum Salze mit mehrwertigem Kation negativ geladenen Hydrosolen gegenüber eine so viel größere gelbildende Kraft besitzen oder mit anderen Worten in so viel geringerer Menge schon Gelbildung herbeiführen, als die Salze mit einwertigem Kation. Es addiert sich wegen der mit der Wertigkeit des Kations immer mehr zunehmende Neigung zur hydrolytischen Spaltung der betreffenden Salze die Wirkung der Ionen zu der des im Salze schon gebildeten Hydroxydhydrosoles hinzu. In der Technik wird nicht selten von diesem Umstande Gebrauch gemacht, wie noch näher ausgeführt werden soll.

Hydrosole mit gleichwertiger Ladung lassen sich nun, wie aus dem Gesagten ohne weiteres hervorgeht, miteinander mischen, scheinbar ohne daß eine Veränderung mit ihnen vor sich geht. Es macht sich aber wohl eine Verschiedenheit der Eigenschaften der Mischung mit denen der Einzelhydrosole geltend, wenn man die Elektrolyteinwirkung in Betracht zieht, so zwar daß die Eigenschaften des gegen Elektrolyte beständigeren Hydrosoles in der Mischung vorherrschen. So wird die rote Farbe des Goldhydrosoles durch Elektrolyteinwirkung sofort in Blau verwandelt, ist dagegen Zinnsäure als Hydrosol zugegen, so tritt wohl Gelbildung ein, aber die rote Farbe des Goldes bleibt erhalten. Ja durch Zusatz eines sogenannten unechten Kolloides, eines Hydrosoles, welches durch Elektrolyte nicht gelatiniert wird (es gehören hauptsächlich organische Kolloide, wie Gelatine und andere in diese Klasse) kann sogar die Gelbildung von typischen Kolloiden, die ja, wie oft schon erwähnt, durch Elektrolyte ins Gel verwandelt werden, ganz hintangehalten werden. Derartige Hydrosole sind also imstande, eine ausgesprochene Schutzwirkung auf andere allerdings natürlich nur gleichartig geladene Hydrosole auszuüben, und man hat sie deshalb geradezu als Schutzkolloide bezeichnet. Auf diese Eigenschaft hat nun Zsigmondy ein Verfahren gegründet, die Schutzwirkung von den verschiedensten Hydrosolen zahlenmäßig festzulegen, und er bezeichnet mit dem Namen Goldzahl diejenige Anzahl Milligramme eines Kolloids, welche gerade nicht mehr imstande ist, um 10 ccm eines hochroten nach seinem Verfahren dargestellten Goldhydrosoles vor dem durch 1 ccm einer 10%igen Chlornatriumlösung eintretenden Farbenumschlag in Violett oder Blau zu bewahren. Andererseits ist gerade neuerdings die Eigenschaft der organischen Schutzkolloide ausgiebig benutzt worden, um technisch dargestellte anorganische Hydrosole aus irreversiblen in reversible Kolloide zu verwandeln und durch ihre Beständigkeit einer allgemeinen Anwendung fähig zu machen. Ich erinnere hier nur an die Paalschen mit Hilfe von Eiweißabbauprodukten hergestellten Hydrosole des Goldes, des Silbers und der Salze des letzteren, welche zum Teil ebenso wie auch das auf ähnlichem Wege gewonnene sogenannte Collargol in der Medizin ausgedehnte Verwendung finden. Ich erinnere ferner an den Quecksilberzinnsäurepurpur, ein Analogon des Cassiusschen Goldpurpurs, welcher das einzige Präparat ist, welches das braune Hydrosol des Quecksilbers enthält. Es ist bis jetzt Billitzer nur in homöopatischer Verdünnung möglich gewesen, dasselbe durch elektrische Zerstäubung zu gewinnen, während in dieser Hinsicht Bredigs Versuche nicht zum gewünschten Ziele, sondern nur zu einer grauen Aufschlämmung fein verteilten gewöhnlichen Quecksilbers, welches sich binnen kurzer Zeit absetzt, geführt haben.

Wir können nun auch allgemein die günstigsten Bedingungen im voraus bezeichnen, welche wir einhalten müssen, um Hydrosole herzustellen. Die Bedingungen sind auch schon bei älteren Untersuchungen unbewußt und zufällig, in neuerer und neuester Zeit aber systematisch ausgenutzt worden. Die erste Forderung, welche gestellt werden muß, ist die, daß in der betreffenden Lösung, welche zur Darstellung eines Hydrosoles benutzt werden soll, mehrwertige, dem Hydrosole entgegengesetzt geladene Ionen ganz abwesend sind, und die Konzentration der vorhandenen einwertigen Ionen nie den Schwellenwert, d. h. die Konzentration, von welcher an sie ihre gelbildende Wirkung äußern, übersteigt, mit anderen Worten, man hat in sehr starker Verdünnung zu arbeiten, oder aber man wendet solche Elektrolyte an, welche eine reversible Fällung erzeugen, also einen Niederschlag, der mit Wasser das betreffende Hydrosol gibt. In starker Verdünnung sind z. B. sämtliche Metallsulfidhydrosole und auf chemischem Wege auch eine Reihe von Metallhydrosolen, wie die des Goldes und der Platinmetalle dargestellt worden. In verhältnismäßig konz. Elektrolytlösung aber bei Gegenwart eines eine reversible Fällung herbeiführenden Elektrolyten hat Carey Lea sein Silberhydrosol gewonnen. Die Anwesenheit von Schutzkolloiden erlaubt natürlich einen bedeutend größeren Spielraum in der anzuwenden Konzentration; auf einzelne so hergestellte Hydrosole ist schon hingewiesen worden.

Sämtliche bisher gewonnenen Hydroxydhydrosole sind durch hydrolytische Spaltung einiger

Digitized by Google

Chloride, hauptsächlich aber der Nitrate und Acetate dargestellt worden, doch beschränkt sich die Gewinnbarkeit nur auf solche, welche sich von Salzen mit drei- und mehrwertigen Kationen ableiten, die also, wie die optische Untersuchung gelehrt hat, in Lösung schon eine merkliche hydrolytische Spaltung in Hydroxyd und Säure aufweisen. Graham hat für die Darstellung der Hydroxydhydrosole des Eisens, Aluminiums und Chroms in sofern die Hydrolyse noch unterstützt, daß er die Eigenschaft der Chloride dieser Metalle, beträchtliche Mengen der Hydroxyde aufzulösen, benutzte und diese Lösungen der Dialyse unterwarf.

Durch sorgfältiges Zerreiben und schließlich durch Schlämmen mit Wasser kann man recht hydrosolähnliche Suspensionen vieler Stoffe gewinnen. Die Tone und das Ultramarin sind hierfür typische Beispiele. Es handelt sich also in diesen Fällen um eine mechanische Zerkleinerung der sehr großen Molekularkomplexe zu kleineren. Wir kennen aber Energiearten, die diese Zerkleinerung der Materie noch viel weiter zu treiben vermögen, das ist die elektrische und die chemische Energie. Durch elektrische Zerstäubung von Elementen haben Bredig und später Billitzer eine ganze Reihe von Metallhydrosolen darstellen können, ja The Svedberg ist es sogar gelungen sehr unedle Metalle allerdings nicht als Hydrosole (die Metalle würden sofort das Wasser zersetzen), sondern als Sole in indifferenten organischen Flüssigkeiten zu gewinnen. Weiter hat E. Müller die Elemente der Schwefelgruppe auf diesem Wege als Hydrosole dargestellt. Ebenso kann man auch die chemische Energie dadurch zur Verkleinerung größerer Molekularkomplexe benutzen, daß man auf Hydrogele Elektrolyte, welche imstande sind, diese Verbindungen vollkommen in Kristalloide umzuwandeln, also in wahre Lösung zu bringen, einwirken läßt, aber in solcher Menge, daß der größte Teil des Geles ungelöst bleibt, so daß also dasselbe gewissermaßen eine Anätzung erfahren hat, und diese ungelöst gebliebene Menge mit Wasser behandelt. Es tritt dann bald ein Punkt ein, wenn die Konzentration der Ionen genügend klein geworden ist, wo das Gel ins Hydrosol übergeht. So hat E. A. Schneider das Péan de Saint-Gillessche Ferrihydroxydsol und das des Auroaurisulfids, Wright die Hydrosole von Ferrosulfid und Kupfersulfid erhalten. Vielleicht kann man für die Solbildung in diesen Fällen außer der Molekülverkleinerung auch noch das Hinzutreten der diesem Übergange günstigen Ionen verantwortlich machen.

Der Solzustand ist nun durchaus nicht, wie ich auch schon einige Male hervorgehoben habe, auf das Wasser allein beschränkt, man kennt auch eine ganze Reihe von Solen in organischen Flüssigkeiten, sogenannte Organosole, z. B. Alkosole, Glycerosole, ich will aber auf diese nicht näher eingehen, weil sie in theoretischer Beziehung noch so gut wie keine Untersuchung erfahren haben. Dagegen möchte ich auf einige Sole, die auch eine hohe technische Bedeutung besitzen, hinweisen, weil sie obgleich sie scheinbar verschieden von den besprochenen Hydrosolen, doch durchaus wesensgleich mit diesen sind, es sind die Sole im Glasflusse, z. B. das Goldrubinglas. Der scheinbare Widerspruch löst sich sofort, wenn man das Glas als Flüssigkeit mit unendlich großer innerer Reibung auffaßt; diese Auffassung ist auch berechtigt, wenn man sich bewußt bleibt, daß ja der Schmelzfluß des Glases so abgekühlt wird, daß man den Punkt seiner größten Kristallisationsgeschwindigkeit, die im allgemeinen ja stets sehr klein ist, rasch überschreitet und auf diese Weise in Temperaturgebiete gelangt, in denen diese Geschwindigkeit immer kleiner wird, bis sie bei gewöhnlicher Temperatur schon praktisch Null geworden ist. Wenn man nun in diesen Glasfluß ein wenig eines Goldsalzes bringt, so wird zwar metallisches Gold gebildet, die Teilchen bleiben aber so klein, daß der Fluß auch nach der Abkühlung einer homogenen Lösung gleicht, es sind nur amikroskopische Teilchen vorhanden. Dieser Zustand ändert sich aber sofort, wenn das Glas bis zum Erweichen erwärmt, „angelassen" wird. Auf diese Weise wird die innere Reibung des Glases bedeutend herabgemindert, die amikroskopischen Teilchen des Goldes erlangen soweit Bewegungsfreiheit, daß sie zu submikroskopischen Komplexen zusammentreten können, und erteilen dem Glase dann die bekannte Purpurfarbe. Bekannt ist auch bei fehlerhafter Ausführung dieses Anlassens das „Lebrigwerden" des Goldglases, welches sich durch einen starken goldglänzenden Reflex bemerkbar macht; es ist dann den Teilchen des Goldes Gelegenheit geworden, zu noch größeren Molekularkomplexen zusammenzutreten, welche sich schon dem unbewaffneten Auge des Beobachters durch das von ihnen reflektierte Licht bemerkbar machen. So kennt man je nach den Bedingungen der Fabrikation, je nach der Größe der im Glase enthaltenden Goldteilchen, rosarote, rote, violette, blaue teils im auffallenden Lichte klare, teils stark getrübte Gläser. Man kennt aber auch im auffallenden wie im durchfallenden Lichte genau ebenso erscheinende Goldhydrosole, und es ist Zsigmondys Verdienst, durch optische Untersuchungen die vollkommene Gleichartigkeit beider Präparate, auch was die Korngröße der Goldteilchen betrifft, erwiesen zu haben. Ebenso wie das Gold im Rubinglase hat man auch im Milchglase, welches im durchfallenden Lichte klar gelblich erscheint, das Fluorcalcium als im Solzustande vorhanden anzusehen. Ganz in gleicher Weise sind die durch Metalle entstandenen Färbungen der Glasuren zu erklären.

Erkennt man hier schon eine bemerkenswerte Abhängigkeit der physikalischen Beschaffenheit der Präparate von der Korngröße der in ihnen enthaltenen Kolloidteilchen, so hat sich auch die photographische Technik diesen Umstand, zunächst wohl ohne sich der eigentlichen Ursache bewußt zu sein, zu Nutze gemacht, bis Lobry de Bruyn eine höchst einleuchtende Erklärung der Erscheinung gab. Eine frisch bereitete Bromsilberplatte besitzt nur eine äußerst geringe Lichtempfindlichkeit und erlangt dieselbe erst durch längeres Lagern oder Behandlung mit Ammoniakdämpfen; man nennt diesen Vorgang das Reifen der Platten. Lobry de Bruyn hat dann ermittelt, daß dieser Reifungsvorgang Hand und Hand geht mit einer immer stärker werdenden Undurchsichtigkeit der Platte, während eine frisch bereitete noch gelblichrötlich durchscheinend ist, und hat denselben daher mit

einer sich langsam (infolge der hohen inneren Reibung der getrockneten Gelatine) vollziehenden Aneinanderlagerung der kleinsten Bromsilberteilchen erklärt. In der Tat wird der Reifungsprozeß auch durch Vermehrung der Gelatine, die ihre Schutzwirkung proportional ihrer Menge ausübt, verlangsamt, so daß die Erklärung Luthers, welcher die Reifung auf eine Reduktionswirkung der Gelatine schob, hierdurch hinfällig wird.

In der Keramik benutzt man die peptisierende Wirkung von Ionen, um plastische Tone in eine dünnflüssige Masse, welche zum Gießen in poröse Formen geeignet ist, überzuführen. Offenbar sind es hier Hydroxylionen, die die besagte Wirkung hervorbringen.

Weiter hat Graf Schwerin die Eigenschaft der Kolloide und suspendierten Partikel, unter dem Einfluß des elektrischen Stromes gegen das Lösungsmittel sich zu verschieben, nutzbar gemacht, um Torfe von pflaumenmußartiger Beschaffenheit, welche durch Filterpressen nicht zu trocknen sind, auf elektrischem Wege von einem großen Teile ihres Wassergehaltes zu befreien. Zu dem Zwecke bringt man den Torf zwischen ein Sieb und die Anode, welche beschwert auf demselben liegt, und ordnet dieser gegenüber eine zweite Elektrode an. Da nun der Torf von der ersten Elektrode festgehalten wird, strebt das Wasser nach der anderen hin und tritt durch das zwischen den Elektroden liegende Sieb hindurch.

Die ausgedehnteste Anwendung aber findet das Verhalten entgegengesetzt geladener Hydrosole gegeneinander in der Technik. So ist dasselbe von größter Bedeutung für die Abwasserreinigungsfrage. W. Biltz hat verschiedene Abwässer auf ihr Verhalten im elektrischen Potentialgefälle geprüft und hat eine Wanderung der suspendierten organischen Stoffe nach der Anode festgestellt, indem er den Reduktionswert des Abwassers Kaliumpermanganat gegenüber vor Durchgang des Stromes mit dem Reduktionswerte der Flüssigkeit an den beiden Elektroden nach dem Stromdurchgange verglich. Demgemäß üben auch positiv geladene Hydrosole oder Lösungen, die solche enthalten, wie Lösungen der Salze mit drei- und mehrwertigen Kationen, eine ausgesprochene Fällungswirkung und damit Reinigung von oxydierbaren Bestandteilen aus. Ein Verfahren zur Abwässerreinigung mit Ferrisalzen, von Hoffmann ausgearbeitet, ist in der Stadt Leipzig in Anwendung. Auch das Kohlebreiverfahren, bei welchem nach Zumischung eines feinen Braunkohlenbreies die Fällung durch Eisen- oder Aluminiumsalze erzielt wird, beruht auf demselben Prinzipe. Das letztere Verfahren ist aber insofern dem ersten überlegen, als die abgepreßten Niederschläge direkt zu Feuerungszwecken Verwendung finden können, wodurch wenigstens der Heizwert der im Abwasser enthaltenen organischen Bestandteile ausgenutzt wird, während die nach dem Hoffmannschen Verfahren entstehenden festen Rückstände wohl kaum eine Verwertung finden werden. Auch beim biologischen Wasserreinigungsverfahren sorgt man durch Ansiedelung von Pilzen resp. Bakterien, sei es nun auf porösem Untergrunde (Schlacken) in den Rieselfeldern, durch die Bildung eines „Rasens" oder in den sogenannten Faulkammern für die Bildung von Kolloiden, welche entgegengesetzten Ladungssinn als die im Abwasser enthaltenen organischen Suspensionen tragen, wodurch ebenso wie in den Reinigungsverfahren mit Salzlösungen gegenseitige Ausfällung und somit gleichzeitig Ansammlung dieser Teile erreicht wird. In zweiter Linie erfolgt dann noch ein rein chemischer Prozeß, der oxydative Abbau dieser organischen Stoffe durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung der angesiedelten niedrigen Lebewesen.

Mit den Erscheinungen bei dem biologischen Abwasserreinigungsverfahren gleichbedeutend ist das Auftreten von Schimmelpilzen in vielen anorganischen z. B. dem Zsigmondyschen Goldhydrosole, welche imstande sind, nach und nach die gesamten Teilchen des Hydrosoles auf ihrem Mycelium abzulagern und der Flüssigkeit zu entziehen.

Auch die Gerberei beruht ohne Zweifel auf der Aufnahme anderer Kolloide durch das Hautkolloid und dem dadurch bewirkten Übergange in ein hartes, aber doch elastisches Gebilde, das Leder. Die von der Haut nach geeigneter Vorbereitung aufgenommenen Kolloide können nun einmal organischer Natur sein, so erzeugen Gerbsäuren verschiedener Herkunft das lohgare Leder, während hochmolekulare ungesättigte Fettsäuren bei der Öl- oder Sämischgerberei Verwendung finden. Ein anderes Mal üben ähnlich wie beim anorganischen Abwasserreinigungsverfahren Salze mit mehrwertigen Kationen diese gerbende Wirkung aus, man verwendet bekanntlich in der Weißgerberei Tonerdesalze, in der sogenannten Mineralgerberei Eisen- und Chromsalze zur Erzeugung von Leder.

Bei dieser Gelegenheit muß auch der Verwendung chromsaurer Salze in der photographischen Technik Erwähnung getan werden, welche zum Zwecke hat, die belichteten Stellen einer ev. gefärbten Gelatine-(also Leim-)schicht in heißem Wasser unlöslich zu machen. Diese Wirkung der Chromate hat ohne Zweifel keinen anderen Grund, als daß im Lichte Reduktion des chromsauren Salzes zu Chromoxydsalz eintritt, welches gerbend auf den Leim einwirkt. Desgleichen wird auch Kali- und Chromalaun zum Härten der Gelatine zu den verschiedensten technischen Zwecken verwendet.

Beim Färbeprozeß werden die Farbstoffe von der Faser fixiert und ihrer Lösung entzogen; man hat sich viel darüber gestritten, ob dieser Prozeß ein physikalischer oder chemischer Vorgang ist. Wenn auch gewiß oft chemische Reaktionen mit im Spiele sein werden, so ist doch ohne Zweifel die Fixierung substantiver Farbstoffe auf der Faser vollkommen der gegenseitigen Ausfällung zweier entgegengesetzt geladener Hydrosole an die Seite zu stellen. Erstens konnte W. Biltz an einigen Immedialfarbstoffen zeigen, daß sie im elektrischen Strome nach der Anode wandern und infolgedessen mit Salzen, welche ein mehrwertiges Kation besitzen, und mit positiv geladenen Hydrosolen ausflocken, er fand auch weiter, daß die Aufnahme der Farbstoffe durch die Faser nach denselben Gesetzmäßigkeiten erfolgt, wie die Fixierung anorganischer negativ geladener Hydrosole auf der Faser, vorausgesetzt, daß sie unter den obwaltenden Verhältnissen reversibel sind, und die Aufnahme von Farbstoffen organischer oder anor-

Digitized by Google

ganischer Natur durch anorganische Hydrogele, daß also vollkommene Wesensgleichheit dieser Vorgänge anzunehmen ist. Man findet für die Verteilung des gelösten Stoffes (Hydrosol oder Farbstoff) zwischen Lösungsmittel und Substrat (Faser oder Hydrogel) das konstante Verhältnis

$$K = \frac{C_1^n}{C_2},$$

wo C_1 die Konzentration des gelösten Stoffes im Substrat, C_2 die Konzentration desselben in der Lösung und n einen Exponenten bedeutet, der größer als 1 und meist eine ganze Zahl ist. Es geht also aus diesem Gesetze hervor, daß aus einer verdünnten Lösung verhältnismäßig mehr des gelösten Stoffes von dem Substrat aufgenommen wird, als aus einer konz. Lösung.

Auch der Agglutinationsvorgang ist nach den gleichen Gesichtspunkten zu betrachten. Es werden die Bakteriensuspensionen durch das ihnen entsprechende Serum, vorausgesetzt daß Elektrolyte zugegen sind, ausgeflockt, jedoch läßt sich meist auch hier ein Fällungsoptimum finden, und die Konzentration des Agglutinins in der Fällung und die in der zurückbleibenden Lösung sind durch dasselbe Verteilungsgesetz bestimmt, welches auch für die gegenseitige Ausfällung von entgegengesetzt geladenen Hydrosolen gilt. Der Gedanke dürfte wohl nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen sein, daß man unter Umständen das im Serum enthaltene wirksame Kolloid durch ein anorganisches Kolloid zwecks Fällung der Bakterienemulsion ersetzen kann. Ob die Wirksamkeit der Metallhydrosole gerade bakteriellen Erkrankungen gegenüber auf Rechnung eines ähnlichen Verhaltens zu setzen ist, darüber liegen noch keine experimentellen Untersuchungen vor, ist aber sehr wahrscheinlich.

Endlich beruhen sämtliche Vorgänge im tierischen und pflanzlichen Leben auf der Wechselwirkung zwischen Kolloiden und Kristalloiden. Es werden organische Kristalloide aufgenommen, diffundieren durch die Zellwände und werden schließlich selbst als Zelle aufgebaut, also in Kolloide umgewandelt. Es spielen sich eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen im Körper ab, deren Geschwindigkeiten durch Katalysatoren, die sogenannten Fermente, erhöht werden. Um nur ein Beispiel herauszugreifen: Im tierischen Blute ist ein Ferment die sogenannte Katalase enthalten, welches derartige katalytische Wirkung in ausgesprochenen Weise äußerst, indem es die Sauerstoffabgabe des Oxyhämoglobins an die Gewebe vermittelt. Dieselbe Wirkung übt diese Katalase auf das Wasserstoffsuperoxyd aus, indem dessen Zerfall in Wasser und Sauerstoff bedeutend beschleunigt wird. In dieser Reaktion besitzt man ein ausgezeichnetes Mittel, den Katalasegehalt des Blutes und die Einwirkung krankhafter Zustände des Organismus und auch willkürlich zugesetzter Stoffe namentlich sogenannter Blutgifte zu messen. Es ist nun von A d o l f J o l l e s festgestellt worden, daß sowohl gewisse Krankheiten als namentlich derartige Gifte den Katalasegehalt des Blutes vermindern, resp. vernichten oder wenigstens die Wirkung dieses Katalysators beeinträchtigen resp. ganz aufheben, und es sind von ihm diese Einwirkungen zum Teil zahlenmäßig verfolgt worden. Wenn man nun die katalytischen Wirkungen der Katalase vergleicht mit der Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxydes, welche B r e d i g durch Verwendung seines Platinhydrosoles messen konnte, so findet man auch hier wieder die gleichen Verhältnisse vor: Dieselben Gifte, welche man als Blutgifte kennt, vermindern resp. heben die katalytische Wirkung des Platins ganz auf. In dieselbe Kategorie gehören noch eine ganze Reihe von anderen organischen Stoffen, die man mit dem Sammelbegriffe Fermente umfaßt, es sind dies hydrolytische Fermente wie die Diastase, das Invertin, das Emulsin, autolytische Fermente wie die Zymase in dem Hefepreßsaft, die Gerinnungsenzyme und die Oxydasen, z. B. die Lakkase. Mit größter Berechtigung hat daher B r e d i g seine kolloidalen Metalle als anorganische Fermente bezeichnet.

Aus dieser gedrängten Übersicht wird wohl dies eine hervor gehen, daß das große und wichtige Gebiet schon von den verschiedensten Gesichtspunkten aus in Angriff genommen worden ist, daß die Arbeit, die an demselben geleistet wurde, von entschiedenem Erfolge für die Wissenschaft und auch die Technik begleitet gewesen ist, daß aber noch gar viele Fragen und namentlich praktische Probleme ihrer entgültigen Lösung harren.

Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1905.

Von F. Flury.

(Schluß von S. 327.)

Die Chemie des A c o n i t i n s hat auch in diesem Jahre durch H e i n r i c h S c h u l z e[27]) einige Bereicherungen erfahren. Derselbe nahm zur Feststellung der Aconitinformel, für welche man zwischen $C_{34}H_{47}NO_{11}$ und $C_{34}H_{45}NO_{11}$ schwankt, die Untersuchung des A c o n i n s zum Ausgang, welches unschwer durch Spaltung des Aconitins zu erhalten ist. Nach S c h u l z e s Erfahrungen ergibt die hydrolytische Zerlegung des Aconitinmoleküls die beste Ausbeute bei Zersetzung von 1 T. Aconitin mit der 20fachen Menge Wasser im Dampftopf bei 6—7 Atmosphären Druck. Auf diese Weise erhält man nämlich je ein Mol. Aconin ($C_{25}H_{40}NO_9$ bzw. $C_{25}H_{42}NO_9$), Benzoesäure und Essigsäure. Das Aconin wurde von S c h u l z e einer näheren Untersuchung unterzogen, desgleichen wurden mehrere Salze hergestellt. Bezüglich der Konstitution konnte er die Versuche von F r e u n d und B e c k bestätigen, indem er durch 7stündiges Kochen mit Jodwasserstoff ebenfalls nur 4 Methylgruppen abzuspalten vermochte, jedoch wurde bezüglich einer Methylgruppe, die nach dem Verfahren von H e r z i g und M e y e r eliminiert werden konnte, festgestellt, daß diese an Stickstoff gebunden ist. Da ein Nitrosamin der Base nicht erhalten werden konnte, so muß das Aconitin als eine tertiäre Base aufgefaßt werden, welche eine Methylgruppe am Stickstoff enthält. Beim Behandeln von Aconin-

[27]) Apothekerztg. 1905, 368.

Digitized by Google

chlorhydrat mit Acetylchlorid im Rohr entsteht glatt und in guter Ausbeute Tetraacetylaconin. Aus dem Aconitin, welches bereits zwei durch Benzoesäure und Essigsäure veresterte Hydroxylgruppen enthält, läßt sich leicht ein Triacetylaconitin herstellen, wodurch noch drei weitere Hydroxylgruppen im Molekül erwiesen sind, und zwar sind diese, wie aus ihrem Verhalten gegen Methylsulfat hervorgeht, vermutlich alkoholischer Natur. Außer den bereits sicher erkannten vier Methoxylgruppen sind also noch fünf Hydroxylsauerstoffe vorhanden, somit ist die Natur der neun Sauerstoffatome völlig aufgeklärt. Aus dem beständigen Verhalten gegen Oxydationsmittel schließt Schulze nach seiner vorläufigen Mitteilung, daß Doppelbindungen gewöhnlicher Art im Aconin nicht vorhanden sind.

Neuere Arbeiten über das Aconitin haben die schon früher betonte Vermutung bestärkt, daß die widersprechenden Mitteilungen über die Aconitinformel sich durch geringe Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der aus verschiedenen Aconitumarten gewonnenen Alkaloide erklären lassen. Beiträge zu dieser Frage liefern unter anderen die Untersuchungen von Cash und Dunstan[28]) über die Basen indischer Aconitumarten, aus welchen zwei neue dem Pseudaconitin sehr ähnliche Alkaloide, das Indaconitin und das Bikhaconitin, isoliert wurden. Ausführlichere Mitteilungen über dieselben sind jedoch noch nicht veröffentlicht worden. Nach den Veröffentlichungen von Cash und Henry[29]) ist das Indaconitin ein Acetylbenzoylpseudaconin, wohingegen das Bikhaconitin ein Acetylveratrylbikhaconin ist. Der Kern aller bekannten Aconitine scheint demnach der gleiche zu sein, als Formel für denselben steht die Entscheidung zwischen $C_{21}H_{36}N$ oder $C_{21}H_{34}N$ noch offen. Nähere Angaben über dessen Struktur hoffen die obenerwähnten Forscher auf Grund des Studiums seiner Oxydationsprodukte, mit denen sie noch beschäftigt sind, zu erfahren. Als Endresultat dieser vorläufigen Mitteilungen läßt sich heute nur der Schluß ziehen, daß das einzige zur Zeit sicher erforschte Aconitin das giftige Alkaloid aus Aconitum Napellus mit der Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$ [30]) ist.

Als Ersatzmittel des Atropins wird das Atropinmethylnitrat als unter dem Namen Eumydrin[31]) in den Handel gebracht. Nach D. R. P. erfolgt seine Darstellung durch Methylierung von Atropin und Umsetzung des erhaltenen Atropiniummethyljodids mit Blei- oder Silbernitrat. Die medizinische Anwendung ist die gleiche wie beim Atropin, sowohl innerlich als schweißhemmendes Mittel bei Schwindsucht als auch äußerlich in der Augenpraxis. Da es etwa 50 mal weniger giftig als das Atropin ist, kann dessen Maximaldosis auch überschritten werden, doch ist es den direkten Giften beizuzählen.

Bei weiterer Verfolgung früherer Arbeiten über das Scopolin, das Spaltungsprodukt des Scopolamins, fand E. Schmidt[32]) unter den Oxydationsprodukten dieser Base auch einen sauerstofffreien Körper basischer Natur, welcher nach der Analyse seiner Doppelsalze 6 Atome Kohlenstoff enthielt und in seinen Eigenschaften sehr an das Pyridin, bzw. Pyridinmethylchlorid erinnerte.

Die Formel des Solanins, des physiologisch wirksamen Prinzips der Kartoffelkeime und einiger Wurzeln und Samen von anderen Solaneen, welches als Analgeticum und nervöses Sedativum bei Tabes dorsalis, Asthma und Neuralgie empfohlen wurde, bestimmte J. Wittmann[33]) neuerdings zu $C_{52}H_{61}NO_2$, diejenige des Solanidins zu $C_{40}H_{61}NO_2$. Aus weiteren Untersuchungen geht hervor, daß die Produkte der Hydrolyse des Solanins zunächst Solanidin, dann Galaktose, Rhamnose und andere unwesentliche Stoffe sind, im übrigen wurden die Arbeiten von Lieben und von Firbas bestätigt.

Das Papaveraceenalkaloid Chelidonin, dessen Salze als Ersatz für Opiate bei Krebskrankheiten, Magen- und Darmgeschwüren gegeben werden, wurde von Schlotterbeck und Knapp[34]) näher untersucht, wobei demselben an Stelle der alten Formel $C_{20}H_{16}NO_5$ die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}NO_5 . H_2O$ zugesprochen wurde. Bei der Oxydation wurde eine Säure erhalten, ferner durch die Darstellung einer Acetyl- und einer Benzoylverbindung die Anwesenheit einer OH-Gruppe bewiesen und endlich beim Schmelzen mit Alkali ein Phenol gewonnen.

Neue Anschauungen über die Natur des Santonins legten Wedekind[35]) und Koch in einer 5. Mitteilung über Studien in der Santoninreihe nieder. Versuche Andreoccis[36]), die Isomerisation des Santonins in seine Enolform, in das sogenannte Desmotroposantonin, durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogensäuren zu erklären, führten zur Isolierung eines merkwürdigen Additionsprodukts von 1 Mol. Santonin und 1 Mol. Salpetersäure. Nach den bahnbrechenden Untersuchungen von Collie und Tickle, von v. Baeyer und Villiger u. a. über die basische Natur des Sauerstoffes lag die Vermutung nahe, daß auch stickstofffreie, sauerstoffhaltige Verbindungen Tendenz zur Salzbildung zeigen können, und daß in dem oben genannten Additionsprodukte nichts weiter als ein Oxoniumsalz des Santonins vorliege. Der Beweis, daß hier ein Salz, ein Santoninnitrat, anzunehmen sei, wurde durch eine Reihe von Versuchen mit Ferro-, Ferri-, Kobalticyanwasserstoffsäure, sowie mit Halogenverbindungen des Zinns und Antimons erbracht, indem wohlcharakterisierte salzartige Verbindungen des Santonins erhalten wurden. Nach A. Rosenheim erklärt sich die Existenzfähigkeit solcher Verbindungen mit nicht basischen sauerstoffhaltigen Substanzen durch die basische bzw. ungesättigte Natur des Sauerstoffes. Nach Wedekind dürfte diese Auffassung auch beim Santonin

[28]) Chem. and Drugg. 1905, 1338. Pharm.-Ztg. 1905, Nr. 80.

[29]) Chem. and Drugg. 1905, 1345. Pharm.-Ztg. 1905, 983.

[30]) Formel nach Freund.

[31]) Arends, l. c.

[32]) Apothekerztg. 1905, 669.

[33]) Wiener Monatshefte 1905, 24.

[34]) Amer. Drugg. 1905, 144. Pharm.-Ztg. 1905, 51.

[35]) Berl. Berichte 38, 421.

[36]) Atti dei Linc. 5, II, 309.

Digitized by Google

zutreffend sein, namentlich wenn man berücksichtigt, daß Ketone besonders zur Salzbildung neigen, und daß Santonin die Gruppierung $-CH_2.CO-$ enthält. Bestätigt wird diese Auffassung noch durch das Verhalten des Desmotroposantonins, welches als Phenolderivat keine Oxoniumsalze liefert. Die Erkenntnis der Oxoniumnatur des Santonins ist auch von pharmakologischem Interesse, da die toxische Wirkung des Santonins von der Gruppe $-CH_2.CO-$ abzuhängen scheint, denn die Atomgruppe CH.C(OH) im Desmotroposantonin ist unwirksam, wie auch die durch das Carbonyl bedingten basischen Eigenschaften ebenso wie die toxischen beim Übergang in die Enolform verschwinden. Wedekind geht sogar so weit, nunmehr diesen Bitterstoff geradezu als ein stickstofffreies Alkaloid zu bezeichnen.

Wegen dieser vielfach alkaloidähnlichen Eigenschaften lag es nahe, diejenigen Veränderungen zu studieren, welche das Santoninmolekül möglicherweise nach Eintritt von Stickstoff zeigen konnte. Durch Reduktion von Santoninoxim wurde von Wedekind[37]) ein Amin des Santonins erhalten, welches auch wirklich ähnlich den Alkaloiden starke toxische Eigenschaften zeigte. Dagegen erwies sich eine durch Reduktion des von der Enolform des Santonins sich ableitenden Benzolazodesmotroposantonins mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnene Verbindung, die d-aminodesmotroposantonige Säure $C_{15}H_{21}O_3N$ auffallenderweise als total ungiftig. Nach Versuchen von Straub konnte festgestellt werden, daß ebenso wie dem Desmotroposantonin auch der Santonsäure die bekannte wurmtötende Wirkung, wie aus Beobachtungen an Ascariden hervorgeht, völlig mangelt.

Eine mit A. Koch[38]) ausgeführte Untersuchung über das Verhalten der Halogene gegen Santonin bestätigte die neue oben erwähnte Anschauung über die Oxoniumnatur des Santonins. Ein aus dem Santonindibromidacetat dargestelltes Bromsantonin $C_{30}H_{37}O_8Br_3$ erwies sich nach seinen Eigenschaften als ein Oxoniumsalz. Im übrigen wurde für einige ältere Beobachtungen neuerdings die Bestätigung erbracht. Chlor wirkt im Gegensatz zu Brom und Jod substituierend auf Santonin ein.

Eine Reihe von Untersuchungen liegt über das Nebennierenpräparat Adrenalin vor, welches seit der Einführung in die therapeutische Praxis eine ganz gewaltige Steigerung im Verbrauch zur medizinischen Verwendung als blutstillendes Mittel erfahren hat. So hat unter anderen Henry Drysdale Dakin[39]) die Synthese von mehreren dem Adrenalin verwandten Basen durchgeführt. Aus Methylamin und Chloracetylcatechol wurde eine kristallinische Base, das Methylaminoacetylcatechol, $C_6H_3(OH)_2CO.CH_2.NH.CH_3$, erhalten, welches das dem natürlichen Adrenalin, das meist als sekundärer Alkohol angesehen wird, entsprechende Keton darstellen dürfte, doch scheint das durch elektrolytische Reduktion aus ihr dargestellte basische Produkt nicht mit dem racemischen Adrenalin identisch zu sein, wenngleich es in seiner physiologischen Wirkung sehr an dasselbe erinnert. Im übrigen lassen sich homologe Basen von ähnlichen chemischen und physiologischen Eigenschaften durch elektrolytische Reduktion der Ketonbasen, die aus verschiedenen Aminen mit Chloracetylactechol erhalten werden, nach Analogie des obenerwähnten Produktes herstellen.

Dem Adrenalin, welches zuerst von Takamine als chemisches Individuum isoliert wurde, hatte Aldrich auf Grund seiner Analysen die Formel $C_9H_{13}NO_3$ zuerkannt. Dieselbe wurde neuerdings von F. Stolz[40]) als richtig bestätigt, welch letzterer einen rationellen Abbau der Verbindung versuchte, um die Konstitution aufzuklären und dann eine Synthese auszuführen. Nach den Angaben von Stolz sind die wichtigeren Ergebnisse der Untersuchung die folgenden: Beim Methylieren des Adrenalins mit Dimethylsulfat wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches bei der Oxydation mit Permanganat Veratrumsäure, und bei der Spaltung mit Alkali Trimethylamin lieferte. Durch Jodmethyl und alkoholisches Natron wurde durch Vermittlung von Bisulfit Vanillin isoliert. Durch Erhitzen mit Natronlauge lieferte das Adrenalin in Übereinstimmung mit v. Fürths Angaben Methylamin. Die Einwirkung von Chlorbenzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge lieferte ein Trichlorbenzoyladrenalin der Zusammensetzung $C_9H_{10}NO_3(CO.C_6H_4Cl)_3$. Aus diesen Resultaten schloß Stolz auf eine der beiden Konstitutionen:

$$C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$$

oder $$C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2OH .$$

Die ersten Versuche der Synthese von dem Adrenalin analogen Verbindungen bewegten sich auf dem gleichen Wege wie die Arbeiten Dakins, nämlich der Einwirkung von Methylamin auf Chloracetobrenzcatechin und Reduktion des zu gewinnenden Methylaminoacetobrenzcatechins im Sinne folgender Formeln:

$$C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot Cl$$
$$\rightarrow C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$$
$$\rightarrow C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 .$$

Die erhaltenen Produkte zeigten bei der pharmakologischen Untersuchung qualitativ dieselbe physiologische Wirksamkeit wie das synthetisch gesuchte Adrenalin, wodurch der richtige Weg der Konstitutionsermittlung gekennzeichnet war.

Unter den verschiedensten Namen, wie Epinephrin, Suprarenin, Epirenan, Hemisine, Hämostasin, Adrin, Suprarenaden, Supradin, Adrenal, sind in den letzten Jahren Nebennierenpräparate in den Handel gekommen, welche mit dem Adrenalin mehr oder weniger gleichwertig zu betrachten sind. Unter dem Namen Eudrenin wird ein eucainhaltiges Adrenalinhydrochlorid verstanden.

Eine Neuerung in Organpräparaten bringt die Chem. Fabrik Rhenania in Aachen, indem sie die bis jetzt bekannten organischen Verbindungen aus dem Tierkörper in der Weise vor der Pepsinsalzsäure des Magens schützt, daß sie dieselben an Tannin bindet. Diese neuen Tannoprä-

[37]) Z. physiol. Chem. **43**, 240. Chem. Centralbl 1905, I, 372.

[38]) Berl. Berichte **38**, 429.

[39]) Proc. Chem. Soc. **21**, 154. Chem. Centralbl. 1905, II, 57.

[40]) Berl. Berichte **37**, 4149.

parate finden dieselbe Anwendung wie die ursprünglichen Produkte. Aus Ovarien wird auf diese Weise das Ovaron, aus Stierhoden das Teston, aus der Pankreasdrüse das Pankreon, aus der Rindsleber das Heparon, aus Rindsmuskeln das Musculon, aus Schilddrüsen das Thyron, aus der Milz das Splenon erhalten. Alle diese neuen Arzneimittel, die gegen Diabetes, Frauenleiden, Impotenz usw. Anwendung gefunden haben, werden im Magen nicht zerlegt, sondern gelangen erst in dem Darmkanal zur Resorption und zu voller Arzneiwirkung.

Die Gruppe der Schlafmittel im engeren Sinne hat auch in der letzten Zeit eine Zunahme um einige Glieder erfahren. In der Unterabteilung, zu welcher die Alkylgruppen als wirksame Bestandteile enthaltenden Äthyl- und Methylpräparate Sulfonal, Trional, Tetronal gehören, hat das in letzter Zeit allseitig anerkannte Veronal, eine Diäthylbarbitursäure bzw. ein Diäthylmalonylharnstoff, Einreihung gefunden, und es werden bereits einige analog zusammengesetzte Produkte, wie das Malonal, dessen Zusammensetzung noch nicht feststeht, als Ersatz empfohlen. Das lange bekannte Aldol, welches durch die Aldolkondensation aus Äthylaldehyd und verdünnter Salzsäure erhalten wird, wurde durch Camurri[41]) mit Erfolg als brauchbares Schlafmittel in die ärztliche Praxis eingeführt. Es stellt eine dicke Flüssigkeit dar, welche leicht zu kristallisierbarem Paraldol polymerisierbar ist.

Arbeiten von Posner[42]) über Sulfonalderivate saurer oder basischer Natur haben, auch vom pharmakologischen Standpunkt aus, sehr interessante Resultate gezeitigt. Derselbe untersuchte die charakteristischen Veränderungen, welche die Ketosäuren beim Ersatz ihres Carbonylsauerstoffes durch 2 Alkylsulfongruppen erleiden. Die Einführung geschieht ganz analog wie bei der Sulfonaldarstellung aus dem Aceton. Ohne Schwierigkeit gelingt nach Posner die Überführung des Brenztraubensäureäthylesters in den entsprechenden Disulfoncarbonsäureester, welcher eine sehr beständige Verbindung darstellt. Jedoch war es nicht möglich, durch Verseifung die entsprechende freie Säure zu erhalten, da sich auch bei größter Vorsicht stets durch Kohlensäureabspaltung das Äthylidendisulfon bildete. Auch aus dem Acetessigester und den alkylierten Acetessigestern lassen sich, wie Autenrieth bereits früher dargelegt hat, nicht die freien Carbonsäuren des Sulfonals, sondern immer nur die entsprechenden Isocrotonsäuren, Körper von sehr labilen Eigenschaften, erhalten. Hingegen gelang es Posner, aus dialkylierten Acetessigestern, in denen beide H-Atome der α-ständigen Methylengruppe substituiert waren, mit Sicherheit die zugehörigen Dialkylsulfonalcarbonsäuren zu erhalten. Diese Produkte wurden bei dem großen Interesse des Sulfonals und seiner Homologen Trional und Tetronal in therapeutischer Hinsicht einer eingehenden pharmakologischen Prüfung unterzogen, wobei auch das von Posner hergestellte Amidosulfonal, also ein basisches Sulfonalderivat, untersucht wurde. Die gewonnenen Resultate bestätigten die Hans Meyersche Theorie der Narkose, daß nämlich nur chemisch indifferente Körper, welche für Fett und ähnliche Verbindungen unlöslich sind, narkotische Wirkung zeigen können. So besaß z. B. die Diäthylsulfonvaleriansäure, das Disulfon der Lävulinsäure, in ihrem Natriumsalz keine giftigen oder narkotischen Eigenschaften. Nur beim Phenetidid und Piperidid konnte sehr geringe narkotische Wirkung wahrgenommen werden. Ebenso war die Trionalwirkung bei einer der Trionalcarbonsäure entsprechenden Verbindungen aufgehoben, ebenso wie die Sulfonalwirkung bei Einführung der salzbildenden Amidogruppe in das Molekül völlig paralysiert wurde. Eine weitere Verfolgung der sauren oder basischen Sulfonalderivate in physiologischer Hinsicht scheint demnach aussichtslos zu sein.

Zu denjenigen Schlafmitteln, welche ihre Wirksamkeit dem Gehalt an Halogenen verdanken, ist in der jüngst verflossenen Zeit außer dem Isopral, dem Trichlorisopropylalkohol

$$CCl_3.CH.OH.CH_3,$$

der trotz der bedeutend geringeren Giftigkeit etwa zweimal so wirksam wie das Chloralhydrat ist, noch das Brometon hinzugekommen, unter welcher Bezeichnung der tertiäre Tribrombutylalkohol

$$C_4H_7OBr_3$$

verstanden wird. Derselbe, ein kampferartig riechendes und schmeckendes Produkt, hat sich bei Schlaflosigkeit von Epileptikern und Nervenkranken gut bewährt.

Ein neues Lokalanästheticum wird von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cie. in Elberfeld unter dem Namen Alypin[43]) in den Handel gebracht. Dasselbe stellt das von Impens und Hofmann zuerst gewonnene salzsaure Salz des Benzoyltetramethyldiaminoäthyldimethylcarbinols vor. Da es große Resorbierbarkeit durch die Schleimhäute aufweist, soll es imstande sein, das Cocain vollständig zu ersetzen zumal es außerdem bedeutend weniger giftig als jenes ist und keine von dessen unangenehmen Nebenwirkungen, wie Mydriase, Gefäßverengerungen und Akkommodationsstörungen der Augen, zeigt.

Zum gleichen Zwecke wurde eine andere Base von ähnlicher chemischer Zusammensetzung, ein p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol unter dem Namen Novocain in den Arzneischatz eingeführt, welcher nach den bis jetzt gemachten therapeutischen Erfahrungen eine große Zukunft vorausgesagt werden muß.

Ein drittes hierhergehöriges Präparat ist das unter dem Namen Stovain[43]) in den Handel gebrachte salzsaure Salz des Dimethylaminobenzoyldimethyläthylcarbinols, welches in seinem Verhalten sehr an die Alkaloide erinnert. Nach Versuchen von Sonnenburg wird durch subkutane Injektion von Stovainlösungen weitverbreitete Anästhesie erzeugt, unter welcher die verschiedensten Operationen ausgeführt werden können. Es wird von der A.-G. J. D. Riedel in Berlin hergestellt.

Die Basen der Angosturarinde fanden eine neue Bearbeitung durch Beckurts und

[41]) Pharm.-Ztg. 1905, 729.
[42]) Chem.-Ztg. 1905, 1107.

[43]) G. Arends, Neue Arzneimittel und Spezialitäten, Berlin 1905 bei Jul. Springer.

Digitized by Google

G. Frerichs[44]). Zunächst konnten frühere Angaben über die bereits bekannten Basen Cusparin, Cusparidin, sowie Gallipin und Gallipidin bestätigt werden, ferner wurden von den Verfassern leicht auszuführende Trennungsmethoden der aus der Rinde erhaltenen Gemische von kristallisierten und amorphen Basen ausgearbeitet. Dieselben gründen sich auf das verschiedene Verhalten derselben gegen stärkere Mineralsäuren und einige organische Säuren, wie Essig- oder Weinsäure. Eine neue Base der Formel $C_{34}H_{36}N_2O_5$, das Cuspareïn, welche schön kristallisierende Nadeln bildet, konnte isoliert werden; dieselbe ist nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen nicht mehr imstande, Salze zu bilden. Ebensowenig ließen sich bis jetzt von den amorphen Basen, die dünne Öle bilden, Salze gewinnen. Von den kristallisierenden Basen wurde eine Reihe von Salzen hergestellt und beschrieben.

Unter den antiseptisch und desinfizierend wirkenden Arzneimitteln, welche im verflossenen Jahre zur Einführung gelangt sind, nehmen die zahlreichen Formaldehydpräparate wohl die erste Stelle ein. Insbesondere ist die Verwendung von Formaldehyd für innere Erkrankungen in steter Zunahme begriffen, nachdem die scheinbare toxische Wirkung desselben bei innerlicher Verabreichung heute nur als eine Reizwirkung erkannt worden ist. Diese läßt sich aber unschwer durch Bindung des Formaldehydes an andere Substanzen verhindern, wodurch dasselbe erst im Organismus durch langsame Abspaltung zur Wirkung kommt. Auf solche Verbindungen mit Tannin, Harnstoff, Urethanen usw. sind Patente genommen worden, da die so erhaltenen Verbindungen wertvolle Arzneimittel abgeben, die den Magen unzersetzt passieren, um erst im alkalischen Darm zur Wirksamkeit zu gelangen.

In dieser Weise erklärt sich zum Beispiel die therapeutische Wirkung des Salicylsäuremethylenacetates, welches als Indoform von der Chem. Fabr. von Fr. Schulz in Leipzig als Heilmittel bei Gicht, Rheumatismus, Nerven- und Nierenleiden hergestellt wird. Dasselbe wird im alkalischen Dünndarm verseift, wobei zunächst Methylenglykol gebildet wird, aus welchem dann allmählich das Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird. Die Darstellung des Indoforms erfolgt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Acetylsalicylsäure. Das Gleiche gilt von dem durch die Firma Kalle & Cie. in Biebrich hergestellten Formicin, welches ein Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Acetamid ist und als sirupartige Flüssigkeit in den Handel kommt, deren wässerige Lösung schon bei 30° unter Abspaltung von Formaldehyd zerlegt wird. Da dieselbe im Gegensatz zu Formaldehyd Metalle nicht angreift, wird sie mit Vorteil zur Desinfektion von Instrumenten benutzt, jedoch wird sie auch in der internen Therapie erfolgreich verwendet.

Ein Kondensationsprodukt mit Thymol ist das Thymoform, welches als sehr wirksames Antisepticum bei eiternden Wunden an Stelle von Jodoform und Dermatol dient. In demselben ist der Formaldehyd dem Anschein nach acetalartig gebunden, da das Thymoform beim Kochen mit Schwefelsäure leicht Formaldehyd abspaltet, ohne jedoch in Alkali löslich zu sein. Demselben kommt vermutlich die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)O \\ C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)O \end{matrix} \Big\rangle CH_2$$

zu.

Ein anderes neues Desinfektionsmittel, welches eine flüssige Glycerinkaliumseife mit 10—25% Formalingehalt darstellt, kommt als Formysol als wirksames Produkt bei gewissen Hautkrankheiten zur Verwendung. Ähnliche Präparate sind das Melioform und das Müglitzol, von denen ersteres nach den Analysen von Zernik noch essigsaure Tonerde, letzteres ichthyolartige Stoffe enthält.

Auch die unter den verschiedensten Namen erschienenen Kresolpräparate, wie Metakalin, ein festes Kresolseifenpräparat, oder die Crelution und Cremulsion genannten flüssigen Produkte, haben eine stetige Steigerung ihres Verbrauches zu verzeichnen. Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung der drei isomeren Kresole von Wesenberg[45]) haben gezeigt, daß das wirksamste Desinfiziens das Metakresol ist, während das Orthokresol fast gar keine Wirkung aufweist. Die Orthoverbindung steht in der Mitte bezüglich der Giftigkeit, die Metaverbindung ist trotz ihrer hohen Wirksamkeit am wenigsten giftig, weshalb ihr auch von den drei Isomeren der höchste Handelswert zukommt.

Sowohl als inneres Antisepticum als auch für äußerliche Zwecke zur Herstellung von Verbandsstoffen, Seifen, Pflastern usw. soll das von der Firma Nördlinger in Flörsheim aus Buchenholzteer gewonnene Fagacid Verwendung finden. Es ist eine schwarze pechähnliche Masse, die sich leicht im Mundspeichel löst, ihrer chemischen Natur nach scheint sie keine einheitliche Zusammensetzung zu besitzen. Nach Analysen von Aufrecht[46]) besteht sie aus etwa 74% C, 8,7% H, 6,7% O + N und 10% Asche. Eine 2%ige Lösung des Fagacids entspricht in ihrer entwicklungshemmenden Energie einer 5%igen Cabolsäurelösung.

Starke bakterizide Eigenschaften besitzt auch die Phenylpropiolsäure, deren Natriumsalz in 25%iger wässeriger Lösung als Thermiol[47]) zu Inhalationen bei Kehlkopf- und Lungentuberkulose Anwendung gefunden hat. Man wendet es in eigens hierzu konstruierten Apparaten in allmählich steigender Dosis von $^1/_2$—3%iger Lösung an. Die Darstellung der Phenylpropiolsäure erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen von Zimtsäureäthylesterdibromid mit alkoholischer Kalilauge und Neutralisation der freien Säure mit Soda:

$$C_6H_5CHBr—CHBr—COOC_2H_5 + 3KOH$$
$$= C_6H_5C \equiv C—COOK + 2NBr + C_2H_5OH + 2H_2O.$$

Das Natriumsalz bildet ein leichtlösliches, weißes Pulver von etwas scharfem Geschmack, seine wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt und rötet dann Phenolphtalein. Vom Organismus wird das Salz sehr schnell resorbiert und läßt sich später im Harn nachweisen. Fabrikant ist Th. Schuchardt in Görlitz.

44) Ar. d. Pharmacie 243, 6.

45) Pharm.-Ztg. 1905, Nr. 27.

46) Pharm.-Ztg. 1905, Nr. 40.

47) Zernik, Apothekerztg. 1905, 382.

Das Trinitrophenolsilber wird als Pikratol wegen seiner stark desinfizierenden Kraft in der Hautpraxis in Form von Vaginalkugeln und Urethralstäbchen verwendet. Es enthält 30% Silber. Eine Silbereiweißverbindung Novargan, welche von Heyden in Radebeul bei Dresden in den Handel gebracht wird, soll vor ähnlichen Präparaten wie Protargol, Collargol u. a., eine Reihe von Vorzügen besitzen. In demselben ist wie in den analogen Produkten das Silberion durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar. Eine Analyse von Aufrecht[48]) ergab 75,2% Proteinstoffe, 15,18% Asche, in welcher noch 9,87% Silber gefunden wurden. Der hohe Silbergehalt bedingt eine große bakterientötende Wirkung, in welcher es viele silberorganische Verbindungen übertrifft; nach den angestellten Versuchen ist es etwas schwächer als Ichthargan.

Schließlich gebührt noch den verschiedenen Superoxyden in ihrer Eigenschaft als Desinfizientien kurze Erwähnung. Dem Wasserstoffsuperoxyd „Perhydrol" sind die Superoxyde des Magnesiums, Natriums, Zinks in dem Verbrauch als Arzneimittel gefolgt, und in der letzten Zeit kamen noch eine Anzahl von organischen Präparaten, die ebenfalls ihre Arzneiwirkung der leichten Abgabe von Sauerstoff in statu nascendi verdanken, hinzu, so zum Beispiel das Benzoylsuperoxyd

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \cdot O \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ C_6H_5CO \cdot O \end{array}$$

welches aus Natriumsuperoxyd und Benzoylchlorid dargestellt wird, oder die durch Behandeln intramolekularer Anhydride zweibasischer Säuren mit Wasserstoffsuperoxyd erhältlichen Verbindungen, wie das Bernsteinsäuresuperoxyd

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \cdot CH_2COO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\, | \\ CH_2COOH \cdot CH_2COO \end{array}$$

welches durch Hydrolyse in die ebenfalls stark antiseptische Bernsteinmonopersäure, $CH_2.COOH.CH_2.COOOH$, übergeht.

Wie alle Radiumpräparate therapeutisches Interesse gewonnen haben, so wurde auch das Thornitrat wegen seiner antiseptischen und antifermentativen Wirkung mit Erfolg bei Tuberkulose und bei Hautkrankheiten in Anwendung gebracht, ferner ähnlich wie das radioaktive Wasser und das radioaktive Wismutnitrat ein weiteres Radiumpräparat unter dem Namen Radiophor, das in jeder Form zur Anwendung gelangt, sowohl in Substanz als auch in Form von Überzügen auf Pflastern. Es soll den Vorzug der Billigkeit und der Haltbarkeit besitzen, doch stehen nähere Angaben, ob es sich um eine Radiumverbindung oder lediglich um einen Träger der Radiumemanation handelt, zurzeit noch aus.

Auf dem Gebiete der Stärkungsmittel ist auch im verflossenen Berichtsjahr eine größere Anzahl neuer Präparate erschienen, die mit den zahlreich vorhandenen Produkten aus tierischem und pflanzlichem Eiweiß, sowie den Eisen- und Hämoglobinpräparaten mannigfachster Natur in Wettbewerb treten sollen. Im Vordergrunde stehen zurzeit die Lecithinpräparate, bei denen das der modernen Heilmittellehre zugrunde liegende Prinzip, aus den Rohstoffen nur die wirksamen Bestandteile in möglichst genau dosierbarer Form zu isolieren und therapeutisch zu verwerten, unverkennbar zutage tritt. Zum Teil als reine Lecithine aus Hirnsubstanz, Knochenmark, Eidotter oder in Kombinationen mit anderen Arzneistoffen, existiert heute im Handel eine lange Reihe von solchen Präparaten, die ähnlich den eisenhaltigen Arzneimitteln von tonischer Wirkung angewendet werden. Hierher gehören die Produkte[49]) Lecin, Lecithan, Lecithcerebrin, Lecithmedullin, Ovolecithin, Lecithin-Albuminat, -Kakao, -Lebertran, -Malzextrakt, -Perdynamin, Lecithinervin, Lecithinogen, Lecithogen, Lecithol, die Brom- und Jodlecithine und andere mehr. Wertvolle Arbeiten zur Charakterisierung und Gehaltsbestimmung der einzelnen Sorten mit umfangreichem analytischem Material lieferte Fendler[50]), indem er die Lecithine des Handels einer eingehenden Prüfung unterdarf. Als zuverlässigstes Mittel zur Wertbestimmung erscheint immer noch die Bestimmung des Gehaltes an Lecithinphorphorsäure. Auf Grund seiner Versuche empfiehlt Fendler, daß der Gehaft der Präparate an Reinlecithin deklariert werden soll, um eine einheitliche und gleichmäßige Dosierung zu ermöglichen. Als reizloses Eiweißnährpräparat wird das Kaseinprodukt Bioson, welches 0,24—0,34% Eisen und etwa 1,5% Lecithin enthält, als Zusatz zur täglichen Nahrung empfohlen. Bioferrin ist ein flüssiges Hämoglobinpräparat aus sterilem Ochsenblut, welches nach dem Defibrinieren und nach Entfernung der ätherlöslichen Stoffe durch Zusatz von Glycerin und aromatischen Substanzen zum Serum als blutrote Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und Geschmack gewonnen wird. Außerdem wurde der Arzneischatz durch einige Fleischextrakte und Peptone bereichert. Billigen Ersatz der letzteren sollen die neuerdings dargestellten Hefeextrakte bilden, die unter verschiedenen Namen, wie Mykodermin, Trygase, Zymin, als diätetische oder blutreinigende Mittel Verwendung finden; dieselben werden meistens durch Reinigung und Extraktion von Bierhefe erhalten.

Die Kolloide der Metalle, welche zum Teil schon seit langer Zeit, wie die Eisenpräparate verschiedener Art, in therapeutischer Verwendung stehen, sind durch die Arbeiten von Paal, Vanino, Gutbier und anderen im vergangenen Jahre wieder um eine Reihe von neuen Verbindungen bereichert worden. Die physiologische Chemie hat die auffallend große Beeinflussung des Verlaufes vieler chemischer Reaktionen durch die Kolloide auf gewisse Vorgänge im menschlichen Körper übertragen, und in der Tat haben die theoretischen Betrachtungen zur Einführung einer ganzen Anzahl neuer wirksamer Arzneimittel geführt. Zu den kolloidalen Wismut-, Silber-, Eisen-, Arsen-, Quecksilber-, Calcium-, Kupfer-, Mangan-Arzneimitteln ist als neuestes das Kollaurin, Aurum kolloidale, eine Goldlösung vom Typus der „reinen" Kolloide, hinzugekommen. Dieselbe wird durch

48) Arends, l. c.

49) Arends, l. c.

50) Apothekerztg. 1905, 3.

Digitized by Google

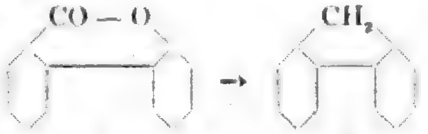
Reduktion von Goldlösungen mit Formaldehyd und nachfolgende Reinigung durch Dialyse gewonnen, und findet innnerliche Anwendung bei Syphilis, Krebs und Skrophulose. Einem anderen neuen Arzneimittel kolloider Art, dem kolloidalen Baryumcarbonat, welches aus Baryummethylat und Kohlensäure als gelatinöse Verbindung $BaCO_3 . H_2O$, auch als Polycarbonat, erhalten werden kann, wird von Neuberg eine Zukunft vorausgesagt, da die Baryumsalze digitalisähnlich wirken, während die kolloidale Natur die toxischen Eigenschaften der kristallisierten Baryumverbindungen stark abschwächt. Eine ähnliche Verminderung der schädlichen Nebenwirkung des Baryums wird bei einem neuen Diruretikum, dem Barutin[51]), einem Doppelsalz von Baryumchlorid und Theobrominnatriumsalicylat, bewirkt. In demselben ist die diuretische Wirkung des Theobromins mit der blutdrucksteigernden Wirkung des Baryums vereinigt, während die gefäßverengernde Wirkung des Chlorbaryums durch das Theobromin erheblich reduziert erscheint, weshalb es mit Vorteil bei Erkrankungen der Nieren gegeben wird.

Neben dem Barutin mögen als neue Diuretika noch Erwähnung finden das Urocitral, ein Theobromin-Natriumcitrat, das Solurol, eine Nukleotinphosphorsäure oder Thyminsäure $C_{36}H_{46}N_4O_{15} . 2P_2O_5$, und endlich die Formalinpräparate Uropurgol (methylencitronensaures Urotropin) und Urystannin (Hexamethylen-Lithiumbenzoat), von denen ersteres vermutlich identisch ist mit dem Neu-Urotropin und dem Helmitol.

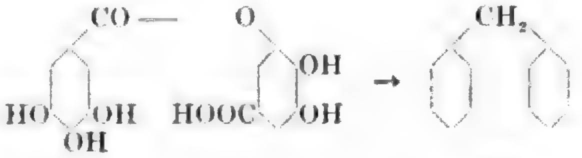
Von großer praktischer Bedeutung für die verschiedensten pharmazeutischen Arbeiten ist eine Reihe von Beobachtungen, die zum Teil schon vor längerer Zeit von E. Schaer[52]) über den Einfluß alkalischer Substanzen auf gewisse Vorgänge der spontanen Oxydation gemacht worden sind. Meist lassen sich diese Veränderungen durch Autoxydation in der pharmazeutischen Praxis schon äußerlich in sehr charakteristischer Weise an der Färbung von Pflanzenauszügen usw. erkennen. Die aus Drogen hergestellten Flüssigkeiten enthalten meist erhebliche Mengen von Verbindungen aus der Gruppe der Gerbstoffe, der höheren und niederen Phenole, der Chromogene usw., welche unter gewissen Bedingungen durch besonders auffallende spontane Oxydation und damit verbundene Farbenänderungen sich auszeichnen. Unter Hinweis auf die Arbeiten von Schönbein, Engler, Manchot und anderen zeigt Schaer, daß der die Oxydation befördernde Einfluß keineswegs an die Gegenwart stärkerer Alkalien oder an konz. Lösungen alkalischer Stoffe gebunden ist, sondern daß er sich auf ein ungeahnt weites Gebiet der heterogensten Substanzen alkalischer Reaktion erstreckt, wie er sich auch in großen Verdünnungen gelöster Stoffe alkalischen Charakters konstatieren läßt. An einer Anzahl organischer Substanzen, wie Gallusgerbsäure, Pyrogallol, Chinon, Aloin, Chrysarobin, Brasilin, wurde der mächtige Einfluß der minimalsten Mengen von alkalischen Stoffen (Pflanzenbasen, Ammoniakderivaten, Salzen) auf die Oxydation dieser Vertreter der in der Pflanzenwelt weitverbreiteten phonol- oder chinonartigen Benzol-, Anthracen- und Pyronderivate nachgewiesen.

Nach den Untersuchungen von M. Nierenstein[53]) über die Spaltungsprodukte der Gerbstoffe scheint allen Gerbstoffen der Pyrogallol- und Brenzcatechinreihe die gleiche Muttersubstanz, das Tannon,

zugrunde zu liegen. Nach dieser Anschauung lassen sich unter Annahme der neuen Formeln die Gerbsäuren als Oxytannonsäuren auffassen, die Kerne stellen je nach der Art der Verbindung einen Gallussäure-, Protocatechusäure-, Kaffeesäure,- Zimtsäure-, Salicylsäurerest vor. Derselbe Forscher[54]) findet eine Bestätigung seiner Anschauung in einer Reaktion, die er in letzter Zeit ausführen konnte, indem es ihm gelang, aus dem Tannin durch Zinkstaubdestillation Diphenylmethan zu erhalten. Von der Erwägung ausgehend, daß verschiedene Verbindungen der Konstitution I bei der Zinkstaubdstillation Fluoran II geben, erwartete er, daß das Tannin als Digallussäure III in Diphenylmethan IV übergeführt werden könne, welche Annahme auch durch das Experiment bestätigt wurde.



I. II.



III. IV.

Nach Nierenstein sprechen für die Auffassung des Tannins als Digallussäure:

1. der Zerfall des Tannins in Gallussäure.
2. der Zerfall des Herzig-Tscherneschen Methylotannins in Dimethyl- und Trimethyläther der Gallussäure.
3. das Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation.

Gegen die Auffassung als Digallussäure wird das hohe Molekulargewicht und Drehungsvermögen angeführt. Das Zurückgehen des Drehungsvermögens bei der Methylierung führte nun zur Vermutung, daß dem Tannin hartnäckig anhaftende Zuckerarten eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens ermöglichten. Nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnis der natürlichen Gerbstoffe muß die Frage heute noch als eine offene bezeichnet werden. Die bereits früher beobachtete Bildung von Zucker bei der Spaltung von natürlichem Tannin wurde in der letzten Zeit durch Versuche von Utz[55]) bestätigt, der bei der Behandlung von Tannin mit starker Salz-

---

[51]) Arends, l. c.
[52]) Ar. d. Pharmacie **243**, 198.
[53]) Chem.-Ztg. 1905, Rep.-Nr. 7.
[54]) Berl. Berichte **38**, 3641.
[55]) Chem.-Ztg. 1905, 31.

säure neben Furfurol und Lävulinsäure auch Glykose unter den Spaltungsprodukten nachweisen konnte. Trotz zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete ist es bis heute noch nicht gelungen, eine vollkommene Trennungsmethode der Tannine von den aus den Gerbstoffen stammenden Zwischenprodukten (vermutlich glykosidischer Natur) aufzufinden. Vielleicht bringt der lebhafte Meinungsaustausch über einige strittige Fragen der Gerbstoffforschung, der zur Zeit in der pharmazeutischen Fachlitteratur[56]) stattfindet, das für mehrere Zweige der angewandten Chemie so wichtige Problem seiner endgültigen Lösung näher.

Über die Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin.

Von Dr. Chr. Rudolph.

(Eingeg. d. 10./1. 1906.)

Vor längerer Zeit, in den Jahren 1888 und 1889, habe ich einige Versuche angestellt, die die technische Verwertung der im Steinkohlenteer vorhandenen Kresole bezweckten. Diese Arbeiten haben zu einem Verfahren geführt, mit dessen Hilfe das Orthokresol glatt in Salicylsäure übergeführt werden kann. Zurzeit, als ich meine Versuche begann, war bereits bekannt, daß die Kresole beim Erhitzen mit überschüssigem Ätzkali unter Wasserstoffentwicklung geringe Mengen von Oxybenzoesäuren liefern[1]). Es war ferner bekannt, daß die oxydierende Wirkung schmelzender Alkalien auf organische Verbindungen durch die Anwesenheit von chlor- oder salpetersauren Salzen erheblich gefördert wird, wie es z. B. bei der technischen Darstellung von Alizarin aus anthrachinonsulfosaurem Natrium der Fall ist[2]).

Gestützt auf diese Tatsachen, konnte man leicht auf die Idee kommen, durch Zugabe von Oxydationsmitteln zur Alkalischmelze der Kresole die Ausbeute an Oxybenzoesäuren zu erhöhen; und tatsächlich ergaben auch schon die ersten Versuche, die mit chlorsaurem Kalium als Oxydationsmittel angestellt wurden, sehr günstige Resultate.

Bei der Ausführung einer solchen Oxydationsschmelze wurde die berechnete Menge des feingepulverten Chlorats in kleinen Mengen und unter gutem Umrühren in die auf ca. 220° erhitzte Lösung von Orthokresol in hochkonzentrierter Kalilauge eingetragen; als guter Sauerstoffüberträger erwies sich hierbei das Kupfer.

Außer mit Chlorat wurden auch mit neutralem chromsauren Alkali als Oxydationsmittel gute Resultate erhalten, und zwar beispielsweise unter folgenden Bedingungen. Man erhitzt ein Gemenge von 1 T. Orthokresol mit 4—5 T. Ätzkali und 2,4 bis 2,5 T. Natriumchromat (Na_2CrO_4) unter Zusatz von etwas Wasser so lange auf 210—240°, bis das Chromat reduziert ist, und fällt dann aus der in Wasser gelösten und filtrierten Schmelze die gebildete Salicylsäure mit Salzsäure.

Große Ähnlichkeit mit dem beschriebenen Verfahren hat das von P. Friedländer und Löw-Beer zum Patent angemeldete Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoesäuren aus den entsprechenden Kresolen (P. A. F. 20 269 aus Kl. 12*q*, ausgel. am 18. Dez. 1905). Die Anmelder nehmen die Oxydation der Kresole ebenfalls in Gegenwart überschüssiger Ätzalkalien vor und benutzen Metalloxyde bzw. Superoxyde als Oxydationsmittel.

Das von mir ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure aus Orthokresol gelangte nicht zur Ausführung im Großen, da eine erfolgreiche Konkurrenz mit dem alten Kolbeschen Verfahren zweifelhaft erschien.

Im Laufe der eben geschilderten Arbeiten wurde nun noch eine Beobachtung gemacht, die ich kurz erwähnen möchte, indem ich mir ausführlichere Angaben für eine spätere Abhandlung vorbehalte. Als nämlich versucht wurde, die Oxydation des Orthokresols zu Salicylsäure mit neutralem Chromat in konz., natronalkalischer Lösung unter Druck bei 170—190° auszuführen, wurde unter Reduktion des Chromats zu Chromoxyd eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit erhalten, die lebhaft an eine alkalische Rosolsäurelösung erinnerte und auch ähnliche Reaktionen zeigte. Infolgedessen vermutete ich folgenden Verlauf der beobachteten Farbstoffbildung. Zunächst war aus einem Teile das Orthokresols durch Oxydation Salicylsäurealdehyd gebildet worden; dieser Aldehyd hatte sich dann mit 2 Molekülen Orthokresol unter Wasseraustritt zu einem Trioxytriphenylmethan vereinigt, und schließlich war diese Leukoverbindung durch die oxydierende Wirkung des Chromats in den mit dem Aurin isomeren Farbstoff übergeführt[3])

Wenn diese Auffassung richtig war, durfte man erwarten, daß bei der Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. Parakresol mit 2 Mol. Phenol Aurin entstehen würde; die angestellten Versuche entschieden in bejahendem Sinne. Nach einigen Vorversuchen wurde unter folgenden Bedingungen eine gute Ausbeute an Aurin erhalten. Ein Gemenge von 108 g Parakresol mit 188 g Phenol wird in 400 g 32% Natronlauge gelöst und mit einer Lö-

[56]) Thoms, Ber. d. pharm. Ges. **15**, 303. Virchow, Ber. d. pharm. Ges. **15**, 348. Glücksmann, Pharm. Prax. 1905, 300.

[1]) Barth, Liebigs Ann. **154**, 359—361.

[2]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabr. **1**, 302.

[3]) Von älteren Arbeiten über die Bildung von Aurin oder Rosolsäure, usw. durch Oxydation von Gemischen aus Phenol und Kresolen seien hier erwähnt: Caro, Z. f. Chemie 1866, 511 und 563. Zulkowsky, Berl. Berichte 1877, 1201 (Oxydation von 2 Mol. Kresol und 1 Mol. Phenol in Schwefelsäure mit Arsensäure.)

Ich verweise ferner noch auf die Abhandlungen:

1. von Liebermann und Schwarzer: Über die Kondensation von Salicylaldehyd mit Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure. Berl Berichte 1876, 800 und
2. von Reimer und Tiemann: Über die Bildung von Rosolsäure bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung. Berl. Berichte 1876, 824 und 1268.

Diese Reaktion wurde von Guareschi zuerst beobachtet. Berl. Berichte 1872, 1055.

y Google

sung von 300 g kristallisiertem Natriumbichromat in 250 g 32% Natronlauge im Druckkessel einige Stunden auf 180° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse wird das gebildete Aurin am besten unter Benutzung seiner Löslichkeit in Natronbisulfit gewonnen. Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß die geschilderte Aurinsynthese in vielen Beziehungen die größte Ähnlichkeiten hat mit derjenigen, der lange bekannten Fuchsinschmelzen, die aus einem Gemenge von 1 Mol. Paratoluidin mit 2 Mol. Anilin bei Gegenwart von Nitrobenzol oder einem anderen Oxydationsmittel hergestellt werden kann.

Offenbach a. M., 5. Januar 1906.

Zur Analyse der Seifen.

Von Dr. W. Fahrion-Höchst a. M.

(Eingeg. d. 17./1. 1905.)

Bei einer gewissen Veranlassung suchte ich nach einer Methode zur raschen Bestimmung des Wassers in Seifen. Manche erhitzen die Seife einfach im Trockenschrank, ev. nach Zusatz von Sand, Alkohol usw., andere verwerfen dieses Verfahren[1]). Nach meinen Erfahrungen lassen sich zwar die vollkommen neutralen Salze der Fettsäuren bei etwa 105° ohne jede Veränderung und in scharfer Weise zum konstanten Gewicht bringen, nicht aber die stark sauren oder stark alkalischen. Ob im letzteren Falle durch Abschluß der Luftkohlensäure[2]) alle Fehlerquellen beseitigt werden, erscheint mir noch nicht ganz sicher. Das Wasser direkt wegzukochen, wie bei den Fetten[3]) geht auch nicht, besonders die letzten Anteile werden von der Seife hartnäckig zurück gehalten.

Simand[4]) schlug vor, 5—10 g Seife in einer tarierten Porzellanschale mit 100 g eines zuvor auf 105° erwärmten fetten Öls zu übergießen und unter Umrühren mit einem kleinen, mitgewogenen Thermometer so lange auf dem Drahtnetz auf 105° zu erwärmen, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Diese Methode gibt gute Resultate, indessen habe ich gefunden, daß man das fette Öl zweckmäßig durch Oleïn (käufliche Ölsäure, Nebenprodukt der Kerzenfabrikation) ersetzt. Letzteres ist ein viel besseres Lösungsmittel für die Seife, der es ohne Zweifel einen Teil des Alkalis entzieht. Bei einiger Übung ist auch das Thermometer entbehrlich, und man kann einfach folgendermaßen verfahren:

In einem offenen Platintiegel werden 2—4 g Seife (etwa 2 g Gesamtfett entsprechend) abgewogen, mit mindestens der dreifachen Menge Oleïn übergossen und wieder gewogen. Das Oleïn muß natürlich frei von flüchtigen Bestandteilen sein, zur Sicherheit erhitzt man ein größeres Quantum unter Umrühren einige Zeit auf 120° und bewahrt es in einer gut verschlossenen Flasche auf. Der Tiegel wird mit einer kleinen Bunsenflamme vorsichtig erwärmt, bis das Wasser vollständig entwichen ist, und die wasserfreie Seife sich im Oleïn klar gelöst hat. Diesen Moment richtig zu fassen, erforderallerdings einige Aufmerksamkeit. Man darf nicht zu lange, bzw. zu hoch erhitzen, sonst fallen auch die Resultate etwas zu hoch aus. Dieser Fehler macht sich durch einen unangenehmen, brenzlichen Geruch bemerkbar. Andererseits darf man aber auch nicht zu ängstlich sein und zu frühe mit dem Erhitzen aufhören, weil sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. Dieser Fehler dokumentiert sich dadurch, daß das Oleïn nicht klar ist. Allerdings kann eine Trübung unter Umständen auch durch anorganische Füllmittel veranlaßt sein, sie ist aber alsdann von der durch Wasser bedingten leicht zu unterscheiden.

Naturgemäß darf man von einer derartigen, für die Technik bestimmten Methode nicht verlangen, daß die Resulte auf Hundertelprozente übereinstimmen. Immerhin glaube ich behaupten zu dürfen, daß bei richtigem Arbeiten die Fehlergrenzen innerhalb 0,5% liegen, was für die Zwecke der Praxis genügt. Voraussetzung ist natürlich auch eine richtige Probenahme. Bekanntlich ist diese bei den Seifen einigermaßen schwierig, weil die äußeren Schichten durchweg wasserärmer sind als die inneren. Man nimmt daher Proben von verschiedenen Stellen des Inneren, mischt sie nach ev. Zerkleinerung gut durcheinander und bewahrt die so erhaltenene Durchschnittsprobe gut verschlossen auf.

Daß die obige Wasserbestimmungsmethode, trotzdem sie höchstens $^1/_4$ Stunde Zeit erfordert, richtige Resultate liefert, ließ sich am besten dadurch beweisen, daß der Wassergehalt zusammen mit den übrigen Bestandteilen annähernd 100% liefert. Es wurde daher von einigen Seifen eine vollständige Analyse ausgeführt und hierbei in folgender Weise verfahren.

a) Zur Bestimmung des Gesamtfetts wurden 2—4 g Seife (etwa 2 g Gesamtfett entsprechend) in ungefähr 50 ccm heißen Wassers gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten mit 10 ccm Normalsalzsäure zersetzt. Diese Zersetzung ist auch in der Kälte eine vollständige, andernfalls müßte man natürlich Normalschwefelsäure verwenden. Hierauf schüttelt man zweimal mit 25 bzw. 15 ccm Petroläther aus. Wenn man nach dem ersten Ausschütteln über Nacht stehen läßt, so bringt das zweite nur eine geringe Vermehrung der Ausbeute, und man begeht keinen allzu großen Fehler, wenn man es unterläßtt Arbeitet man aber anstatt mit Petroläther mit Äther, so ist eine zweite Ausschüttelung unbeding. erforderlich. Die überschüssige Salzsäure bleibt vollständig in der wässerigen Lösung. Die vereinigten Auszüge wurden in einer tarierten, außen nicht glasierten Porzellanschale (Fassungsvermögen etwa 80 ccm) auf dem Wasserbad vorsichtig verdunstet, der Rückstand zur Beseitigung von Spuren Wasser mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und alsdann auf stark kochendem Wasserbad zum konstanten Gewicht gebracht, das in der Regel nach 2 Stunden erreicht ist.

b) Zur Bestimmung des Gesamtalkalis wurde die bei a) erhaltene wässerige Lösung, nachdem der Scheidetrichter noch mit warmem Wasser nachgespült worden war, mit Phenolphtalein versetzt und mit Normalnatron- oder -kalilauge

[1]) Vgl. z. B. Shukoff und Nogin, Chem. Revue 1899, 205.
[2]) Vgl. Braun, diese Z. 1905, 573.
[3]) Vgl. Fahrion, diese Z. 1891, 174.
[4]) Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 320.

Digitized by Google

genau neutralisiert. Die verbrauchten ccm ergaben, von 10 abgezogen, die Menge des gesamten, in der Seife enthaltenen Alkalis.

c) Zur Bestimmung des freien Alkalis wird meist Auflösen der Seife in absolutem Alkohol empfohlen. Das Arbeiten mit letzterem bringt aber, besonders bei Kernseifen, große Unbequemlichkeiten mit sich, indem störende Ausscheidungen eintreten, welche besonders das Filtrieren erschweren[5]). Wenn daher, wie bei den von mir untersuchten Seifen, Soda, Borax und Wasserglas nicht vorhanden sind, so ist die Anwendung von 50% Alkohol, welcher die Seifen sehr leicht löst, ohne sie zu dissoziieren[6]), bei weitem vorzuziehen. Man löst, unter Berücksichtigung des aus der Seife stammenden und beim Tittrieren hinzukommenden Wassers, 2—4 g Seife in 50 ccm 55—60% Alkohols, filtriert von einem etwaigen Rückstand ab und wäscht ihn mit demselben Alkohol aus. Die klare Lösung wird mit Phenolphtaleïn versetzt. Tritt sofort eine starke Rötung ein, so liegt eine alkalische Seife vor, und das freie Alkali wird mit Zehntelnormalsalzsäure abtitriert. Bleibt die Lösung farblos, so titriert man mit Zehntelnormallauge. Bringen schon der ersten Tropfen eine Rötung hervor, so kann man die Seife ruhig als neutral bezeichnen, andernfalls hat man es mit einer sauren Seife zu tun.

d) Das gebundene Alkali ergibt sich aus der Differenz b—c. Da die Seifenbildung aus Fettsäure und Alkali unter Austritt von Wasser stattfindet, so ist letzteres in Abzug zu bringen. In der Regel bewirkt man dies zur Hälfte bei den Fettsäuren, zur Hälfte beim Alkali, d. h. man führt die ersteren als Anhydride, das letztere als Na_2O bzw. K_2O auf. Bei den Fettsäuren schwankt naturgemäß die Menge des abzuziehenden Hydratwassers mit dem mittleren Molekulargewicht. In der Regel zieht man 3,25% ab, entsprechend dem zwischen Palmitin-, Stearin- und Ölsäure liegenden Molekulargewicht 277. Ich halte es für richtiger, die Fettsäuren als solche anzugeben und den gesamten Abzug beim Alkali zu machen, gemäß folgender Überlegung.

Die seitherige Umrechnung beruht auf der alten dualistischen Theorie, welche die Salze als Additionsprodukte von Metalloxyd und Säureanhydrid auffaßte, z. B. beim ölsauren Natrium:

$$(C_{18}H_{33}O)_2O + Na_2O = 2C_{18}H_{33}O_2Na$$
$$546 \quad + \quad 62 \quad = 2 \times 304$$

Die neue Rechnung dagegen fußt auf der Substitutionstheorie: ölsaures Natrium entsteht dadurch, daß in der Ölsäure ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt wird:

$$C_{18}H_{34}O_2 - H + Na = C_{18}H_{33}O_2Na$$
$$282 \quad - 1 + 23 = \quad 304.$$

Zieht man Na—H zu dem (rein rechnerischen) Begriff Na—Rest zusammen, so ergibt sich dessen Verbindungsgewicht zu 22, dasjenige des analogen K-Restes ist 38. Das freie Alkali dagegen ist natürlich als NaOH bzw. KOH aufzuführen.

e) Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der Fettsäuren löst man das unter a erhaltene Gesamtfett in 25 ccm Alkohol und neutralisiert genau mit Normallauge. Eine einfache Division ergibt alsdann das Gewünschte, vorausgesetzt, daß nicht größere Mengen von Unverseifbarem oder (unverseiftem) Neutralfett vorhanden sind. Zu ihrer Beseitigung verdünnt man die obige neutrale alkoholische Lösung mit Wasser, bis sie nur noch 50% Alkohol enthält, und schüttelt sie in bekannter Weise dreimal mit Petroläther aus. Das so erhaltene Gewicht ist vom ursprünglichen abzuziehen. Man kann aber auch die reinen Fettsäuren isolieren durch Verjagen des Alkohols und Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Salzsäure und Petroläther. Will man schließlich noch den Schmelzpunkt und die Jodzahl der Fettsäuren bestimmen, so wägt man sich die hierzu nötigen Mengen von den Gesamtfettsäuren ab und benutzt den Rest zur Molekulargewichtsbestimmung. Zu Kontrollebestimmungen kann die neutrale Seifenlösung benutzt werden, wie sie bei Bestimmung des freien Alkalis resultiert (siehe unter c).

Zunächst wurde eine Olivenölkernseife untersucht, welche bei der Wasserbestimmung 19,4, 19,7, 19,7, 19,8, im Mittel 19,7% ergeben hatte. Bei den beiden ersten Versuchen wurde mit Petroläther, beim dritten mit Äther ausgeschüttelt:

	I	II	III
Wasser	19,7%	19,7%	19,7%
Gesamtfett	72,1%	72,6%	72,5%
Gesamtalkali (Na-Rest)	5,70%	5,75%	5,75%
Summe	97,5%	98,05%	97,95%
Zum Neutralisieren der Fettsäuren verbraucht: Na-Rest	5,52%	5,59%	5,56%
Mittleres Mol. Gew. der Fettsäuren	287,4	286,2	286,7
Jodzahl der Fettsäuren	80,5	—	—

Gegenüber den Literaturangaben ist das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren etwas zu hoch, die Jodzahl etwas zu niedrig. Da aber die Fettsäuren im freien Zustand ganz allgemein die Neigung zeigen, ihr Molekulargewicht zu erhöhen und ihre Jodzahl zu erniedrigen[7]), da ferner der charakteristische Geruch des Olivenöls auch der Seife noch anhaftete, so ist nicht daran zu zweifeln, daß in der Tat eine Olivenölkernseife vorlag.

Wie man sieht, ergibt die Summe der Einzelbestandteile durchweg ein Manko von etwa 2%. Die Ursache desselben ist aber nicht etwa die, daß die Wasserbestimmung zu niedrige Resultate liefert, sondern die, daß die Seife flüchtige, bzw. wasserlösliche Fettsäuren enthält, welche sich der Bestimmung entziehen, indem die ersteren beim Eindunsten der Petroläther- bzw. Ätherlösung verschwinden, die letzteren in der salzsauren wässerigen Lösung zurückbleiben. Daß das Olivenöl eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren enthält, ist bekannt, es werden in der Literatur Reichert-Meißl-Zahlen von 0,3 bis 0,6 angegeben. Die wasserlöslichen Säuren gehen beim Rücktitrieren der salzsauren Lösung wiederum in die Natronsalze über, wenn also die neutrale Lösung eingedampft wird, so muß sich ein

[5]) Späth, diese Z. 1896, 5, umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß er die Seife im Soxhletapparat mit absolutem Alkohol extrahiert.

[6]) Vgl. Kanitz, Berl. Berichte 1903, 400.

[7]) Vgl. Fahrion, diese Z. 1903, 76.

Digitized by Google

Übergewicht über die für 10 ccm Normalsalzsäure berechnete Menge Chlornatrium, d. h. über 0,5805 g (nach den neuesten Atomgewichten[8]), H = 1) ergeben. In der Tat war dies regelmäßig der Fall. Das Übergewicht kann natürlich nicht ohne weiteres als Seife angesprochen werden, weil zur Herstellung der letzteren kein reines Ätznatron angewendet wurde. Daß aber Seife vorhanden war, zeigte die beim Erhitzen des (bei 105° getrockneten) Rückstandes eintretende Schwärzung, sowie die deutlich alkalische Reaktion des Glührückstandes. Der Glühverlust betrug 0,5—0,8% der Seife. Er ist natürlich geringer als die Menge der löslichen Fettsäure, da ein Teil der letzteren in Form von Kohlensäure zurückbleibt.

Daß die zum Neutralisieren der Fettsäuren verbrauchte Alkalimenge stets niedriger war als diejenige des Gesamtalkalis, trotzdem die Seife keine Spur freien Alkalis, sondern im Gegenteil eine geringe Menge freier Fettsäuren enthielt, kann nicht durch die wasserlöslichen Fettsäuren verursacht sein, wie eine einfache Überlegung zeigt. Diese Fettsäuren werden zwar zunächst durch die Normalsalzsäure frei gemacht, dann aber durch die äquivalente Menge Normallauge wieder neutralisiert. Ihr Neutralisationsäquivalent kommt daher in dem, was als „Gesamtalkali" bestimmt wird, gar nicht zum Ausdruck, sondern letzteres wird um den betreffenden, allerdings sehr geringen Betrag zu niedrig gefunden. Die Differenz von annähernd 0,2% Na-Rest kann vielmehr nur veranlaßt sein einerseits durch den Aciditätsverlust, welchen die freien Fettsäuren beim Erwärmen erleiden[7]), andererseits durch flüchtige Fettsäuren, welche wohl in die Petrolätherbzw. Ätherlösung übergehen, aber beim Erwärmen des Verdunstungsrückstandes verschwinden und daher beim späteren Neutralisieren nicht mehr zugegen sind. Daß derartige Fettsäuren auch bei der Wasserbestimmung (s. o.) verschwinden, ist nicht anzunehmen, weil ihr Molekulargewicht niedriger ist als dasjenige der Ölsäure, und weil daher ihre Alkalisalze durch Ölsäure nicht oder nur in geringem Maße zersetzt werden. Wohl aber müssen sie ebenfalls in Verlust geraten, wenn die Gesamtfettsäuren nicht durch Ausschütteln, sondern gemäß der Hehnerschen Vorschrift durch Filtration von der wässerigen Lösung getrennt und nachher bei 100° getrocknet werden.

Es blieb daher nur zu untersuchen, ob auch bei der Hehnerschen Methode die wässerige Lösung Fettsäuren zurück hält. Dies ist nun in der Tat der Fall und zwar in wesentlich höherem Grade als beim Ausschütteln. Etwa 3 g Seife wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure zersetzt, zu 103 ccm aufgefüllt und zweimal durch ein doppeltes Filter gegossen. Von dem vollständig klaren Filtrat wurden 50 ccm neutralisiert und eingedampft, der Rückstand bei 105° getrocknet und geglüht. Es trat starke Schwärzung ein, der Glührückstand reagierte stark alkalisch, und der Glühverlust betrug gegen 2% der Seife.

Die bei der Analyse der Olivenölkernseife erhaltenen Resultate sprechen somit für die Brauchbarkeit meiner Wasserbestimmungsmethode und gegen die sowohl von Benedikt-Ulzer als von Lewkowitsch empfohlene indirekte Bestimmung des Wassers als Differenz zu 100%, nachdem die übrigen Bestandteile, d. h. im vorliegenden Fall Gesamtfett und Gesamtalkali, bestimmt sind. Diese indirekte Methode wird in den meisten Fällen zu hohe Resultate geben.

Als zweite wurde eine braune Toiletteseife untersucht. Die Wasserbestimmung ergab 7,5, 7,6, 7,8, 8,0, 8,0, 8,0, im Mittel 7,7%. In 50%igem Alkohol war die Seife nicht vollkommen löslich, sondern hinterließ 3,3% Rückstand (bei 105° getrocknet). Sowohl die Lösung als der Rückstand waren aber vollkommen neutral. Ein noch beträchtlicherer Rückstand, nämlich 4,3% wurde erhalten, als die Seife mit warmem absoluten Alkohol behandelt wurde. Davon waren 2,9% organischer Natur (Farbstoff usw.), 1,4% Mineralstoffe (Ton). Der beim Filtrieren der wässerigen Lösung erhaltene Rückstand betrug nur 2,1%, davon wiederum 1,4% Asche. Die Fettsäuren waren auch durch vielstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad nicht zum konstanten Gewicht zu bringen, was darauf hinweist, daß zur Herstellung der Seife auch Kokosfett oder Palmkernöl verwendet wurde. Sie wurden daher nach dreistündigem Erwärmen, wodurch der Petroläther sicher, aber natürlich auch ein Teil der flüchtigen Fettsäuren entfernt wurde, gewogen. Beim ersten Versuch wurde die angesäuerte wässerige Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt, beim zweiten die neutrale, wässerig-alkoholische Seifenlösung zunächst durch wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther vom Unverseifbaren, dann durch Eindampfen vom Alkohol befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Schütteln mit Normalsalzsäure und Petroläther die Fettsäuren isoliert.

Folgende Resultate wurden erhalten.

	I	II
Wasser	7,7 %	7,7 %
Unlösliches	4,3 „	4,3 „
Gesamtfett	76,7 „	
Gesamtalkali (Na-Rest)	7,02 „	6,95 „
Unverseifbares		0,7 „
Fettsäuren		75,6 „
Oxysäuren		0,9 „
Summe	95,72%	96,15%
Zum Neutralisieren der Fettsäuren verbraucht: Na-Rest	6,44%	—
Mittleres Mol. Gew. der Fettsäuren	263,6	259,7
Jodzahl der Fettsäuren	—	45,8
Schmelzpunkt der Fettsäuren	—	36°

Dem gegenüber der Olivenölkernseife größeren Manko entspricht auch eine größere Differenz zwischen der Menge des Gesamtalkalis und der zur Neutralisation der nichtflüchtigen Fettsäuren verbrauchten Alkalimenge. Die Kochsalzlösung ergab beim Eindampfen und Glühen des bei 105° getrockneten Rückstandes einen Verlust von über 2%, doch ist zu berücksichtigen, daß sie auch anderweitige organische Substanzen enthält.

Schließlich wurde auch noch eine dem Kleinhandel entnommene Schmierseife untersucht. Für den Wassergehalt wurden 46,7, 46,9, 47,0, 47,4, im Mittel 47,0% gefunden. Daß die größte Differenz hier 0,5% übersteigt, dürfte dem

[8]) Diese Z. 1905, 863.

Umstand zuzuschreiben sein, daß bei derartig hohen Gehalten ein Wasserverlust während der Abwägens nicht ganz zu vermeiden ist. Die Seife war, wie alle Schmierseifen, stark alkalisch. Die Fettsäuren ließen sich in normaler Weise zum konstanten Gewicht bringen, waren aber dunkel gefärbt und erwiesen sich als in Petroläther teilweise unlöslich. Der Glyceringehalt[9]) wurde aus dem gebundenen Alkali berechnet. Die Analyse ergab

Wasser	47,0 %
Freies Alkali[10]) (KOH)	1,74 „
Gebundenes Alkali (K-Rest)	6,76 „
Unverseifbares	0,8 „
Fettsäuren (in Petroläther löslich)	30,3 „
Oxysäuren (in Petroläther unlöslich)	8,5 „
	95,10%
Oxysäuren II (aus der wässerigen Lösung[11])	0,7 %
Glycerin	2,25 „
	98,05%
Mittleres Mol. Gew. der petrolätherlöslichen Säuren	286,5%
Jodzahl der petrolätherlöslichen Säuren	131,0 „

Die beiden letzteren Zahlen machen es wahrscheinlich, daß die Schmierseife ganz oder zum größten Teil aus Leinöl, das in den letzten Jahren sehr billig war, ersotten wurde. Ob die beträchtliche Oxydation desselben vor, während oder nach der Verseifung stattfand, mag einstweilen dahingestellt bleiben. Bekanntlich entstehen bei dieser Oyxdation auch flüchtige Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht, so daß auch hier das Manko von etwa 2%, erklärlich wird.

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Hermann Schelenz. Über den Nutzen und die Notwendigkeit des Unterrichts in Geschichte der Pharmazie und Chemie an den Hochschulen. (Vortr., geh. b. d. Congrès des chimistes et pharmaciens in der Salle académique der Universität in Lüttich [27.—30./7. 1905]. Sonderabdr. a. d. „Südd. Apoth.-Ztg." Jahrg. **45**, Nr. 70 u. 71. Stuttgart).

Der verdiente Verf. seiner recht gut aufgenommenen „Gesch. d. Pharmazie", Berlin 1904, gibt ein Bild von der Zweckmäßigkeit des geschichtlichen Unterrichts in den genannten Wissenszweigen in einleuchtender und schöner Form. Der Vielseitigkeit des Gegenstandes wird mit Berücksichtigung der jüngsten Forschungsergebnisse in ansprechender Weise Sorge getragen, so daß eine weite Verbreitung dieser Schelenzschen Ausführungen in chemischen und pharmazeutischen Kreisen zu wünschen ist. Vereinzelte Angaben, wie von der „Pasteurisierung" Apperts im Jahre 1804, kann der Ref. nicht unterschreiben. *Paul Diergart.*

K. Rumpf. Verwendbarkeit farbloser rauchender Salpetersäure an Stelle der Acid. nitr. fumans des D. A.—B. IV. (Pharm.-Ztg. **50**, 640—641. 2./8. 1905. Darmstadt.)

Verf. teilt mit, daß an Stelle von Acid. nitr. fumans D. A.-B. IV vielfach farblose rauchende Salpetersäure an Apotheker geliefert und von diesen wegen ihres abweichenden Aussehens beanstandet wird. Die vergleichenden Versuche zwischen mit Spuren von Schwefel- und Salzsäure behafteter Acid. nitric. fumans D. A.-B. IV. $D.^{15}$ 1,488 und vollständig salz- und schwefelsäurefreier, farbloser, rauchender Salpetersäure $D.^{15}$ 1,525 zeigen, daß die Reaktionen übereinstimmend verlaufen, und beide Säuren sich gegenseitig bei Prüfungen nach dem D. A.-B. IV. vertreten können. *Fritzsche.*

E. Rupp. Über eine Gehaltsbestimmung des offizinellen Quecksilbercyanids. (Ar. d. Pharmacie **243**, 468—469. 19./9. [25./7.] 1905. Marburg.)

In noch einfacherer Weise als derjenigen[1]), wonach die Bestimmung von $HgCy_2$ auf der Berechnung des Mittelwertes der beiden Direkttitrationen: „$J + NaHCO_3 + HgJ_2$ und $HgCy_2 + NaHCO_3 + J$" beruht, läßt sich der Wirkungswert des offizinellen Quecksilbercyanids durch Oxydation des Cyanions zum Cyansäureion mit alkalischer Jodlösung feststellen. Berechnung: $4J + 4NaOH = 2NaJO + 2NaJ$; $HgCy_2 + 2NaJO = Na_2HgJ_2 + 2NaCyO$; $HgCy_2$ äqu. 4J. — Zur praktischen Bestimmung werden 10 ccm einer 1%igen wässerigen Lösung dieses Präparates mit etwas Wasser und 10—20 ccm $^1/_1$-n. KOH in einem 200 ccm-Stöpselglase vermischt. Nach Zugabe von 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung läßt man das Titrationsgemisch ca. 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20—30 Minuten auf dem Wasserbade stehen. Danach ist die Flüssigkeit auf 100 ccm mit Wasser zu verdünnen, mit verdünnter Salzsäure, 10—20 ccm, anzusäuern und schließlich das ausgeschiedene Jod mit oder ohne Stärke zurückzutitrieren. *Fritzsche.*

L. F. Kebler. Die Organisierung und Tätigkeit des Drogenlaboratoriums. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 491—492. 4.—9./9. 1905.)

Gemäß dem Gesetz vom 30. Juni 1902, welches den Ackerbausektreär der Vereinigten Staaten ermächtigt, die Verfälschung von Drogen in der Union zu untersuchen, ist ein besonderes „Drug Laboratory" eingerichtet worden, das seine Tätigkeit am 1. März 1903 begonnen hat. An der Spitze steht ein Chef, dem zurzeit 3 chemische Assistenten und 1 Stenograph zur Seite stehen. Die Tätigkeit erstreckt sich gegenwärtig auf folgende Untersuchungen: 1. Prüfung chemischer Reagenzien, welche für das Bureau of Chemistry angekauft werden; 2. Analysierung von Pflanzendrogen, womit das Studium analytischer Methoden und des Einflusses der Zeit auf die

---

[9]) Bekanntlich werden die Schmierseifen nicht ausgesalzen und enthalten daher das gesamte Glycerin des verseiften Fetts.

[10]) Der Gehalt an Alkalicarbonat wurde nicht berücksichtigt.

[11]) Vgl. Fahrion, diese Z. 1902, 1262.

[1]) Ar. d. Pharmacie **441**, 328.

Digitized by Google

Eigenschaften vieler Drogen verbunden ist; 3. vergleichende Untersuchung von amerikanischem und norwegischem Lebertran (in Verbindung mit der Division of Foods und dem Bureau of Fisheries) auf seine chemischen und medizinischen Eigenschaften, deren Ergebnisse soweit für die Gleichwertigkeit des amerikanischen Produktes sprechen; 4. Untersuchung von sogen. „Proprietary"-Medizinen, großenteils auf Ersuchen der Postbehörde ausgeführt, um die Benutzung der Post zu Schwindelgeschäften zu verhindern; 5. Zusammenstellung der Drogen- und Arzneimittelgesetze der Einzelstaaten und Territorien. *D.*

L. F. Kebler und **Geo. W. Sloover. Methode für die Analyse von Emulsionen.** (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 493. 4.—9./9. 1905.)

Die diesbezüglichen Arbeiten haben sich bisher fast gänzlich auf die Bestimmung der fettigen Bestandteile von Emulsionen beschränkt, während die darin enthaltenen medizinischen Agenzien unberücksichtigt geblieben sind. Verf. haben 14 Emulsionen bekannter Zusammensetzung und 11 „Proprietary"-Präparate analysiert und auf Grund der analytischen Resultate einen Analysenplan ausgearbeitet. Die angewendeten Methoden sind näher beschrieben und die dabei erzielten Ergebnisse tabellarisch angegeben. *D.*

Frederic Bonnet. Eine kolorimetrische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Formaldehyd. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 601—605. Mai. [23./2.] 1905. Worcester.)

Nach G r ü n h u t (Z. anal. Chem. **39**, 329) zeigen gewisse Alkaloide mit Formaldehyd charakteristische Farbenreaktionen. Diese Reaktionen gestatten den qualitativen und in gewissen Fällen auch den quantitativen Nachweis von Formaldehyd. Man bringt die auf Formaldehyd zu prüfende Lösung in eine flache Schale und stellt darauf ein Uhrglas, welches 1 ccm einer frisch bereiteten schwefelsauren Lösung von Morphin enthält. Je nach dem Formaldehydgehalt wird die Morphinlösung mehr oder weniger rasch und stark rötlich bis dunkelblau gefärbt. Auf diese Weise können noch 4 Tle. Formaldehyd in 1 000 000 Tln. nachgewiesen werden. Die Morphinlösung ist wenig beständig und muß vor jedem Versuch frisch bereitet werden; man löst 0,35 g kristallisiertes Morphinsulfat in 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure (D. 1,84). Quantitative Bestimmung des Formaldehyds in Milch und Butter wurden mit dieser Reaktion kolorimetrisch ausgeführt. *V.*

G. Fuchs. Formicin (Formaldehydacetamid), ein neues Antiseptikum. (Pharm. Ztg. **50**, 803—804. 20./9. 1905. Biebrich a./Rh.)

Formicin ist Formaldehydacetamid und entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd oder seinen Polymeren auf Acetamid, D. R. P. Nr. 164 610 der Firma Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh. Es besitzt die Formel:

$$R \cdot CO \cdot N \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown CH_2 \cdot OH \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad R \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown O \cdot CH_2 \cdot OH \end{matrix}$$

vom berechneten wie experimentell ermittelten Molekulargewichte: 89. Es ist stark hygroskopisch und gelangt deshalb als sirupartige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,24—1,26 in den Handel. Weitere Eigenschaften: farblos; löslich in Wasser, Alkohol Chloroform, Glycerin und spurenweise in Äther; emulgierbar mit Ölen (Olivenöl); Geruch aminartig; Geschmack etwas bitter; Reaktion ganz schwach sauer, so daß Metalle (Instrumente) durch Formicin nicht angegriffen werden. Formicin dissociiert spurenweise sowohl rein als auch in wässeriger Lösung; bei ca. 25° beginnend, bei 115—120° endigend. Säuren und anfänglich auch Alkalien bewirken Formaldehydabspaltung. Formicin hat ferner bakterizide bzw. desinfizierende Eigenschaften und findet deshalb als Ersatz des Jodoformglycerins zu Injektionen tuberkulöser Gelenke und Weichteile Verwendung, wie auch als Desinfiziens und Desodorans infizierter Höhlen und Flächen; bei Cystitis zu Blasenspülungen in 2%iger, nicht zu warmer Lösung; weiter zu feuchten Verbänden und als Dauerdesinfiziens zur Bereitung aseptischer Körperflächen. *Fritzsche.*

J. Gadamer. Über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in pharmazeutischen Präparaten[1]. (Apoth. Ztg. **20**, 80. 7./10. 1900.)

Das Denaturieren des für die Herstellung von Tinkturen, Spiritus- und Fluidextrakten angewendeten Spiritus geschieht durch Versetzen von 100 l 96%igem Alkohol mit 5 l Denaturierungsholzgeist, der mindestens 25% Aceton enthalten soll. Es galt also für Verf., unter den zahlreichen Schwierigkeiten, welche die jeweiligen spezifischen Stoffe der einzelnen Präparate dem Experiment entgegensetzten, einen einwandfreien Nachweis von Aceton oder Methylalkohol bzw. beider — unter eventueller vorheriger Beseitigung störender Stoffe — zu erbringen. Nur zwei Methoden haben sich nach ihm als hierfür geeignet erwiesen:

1. E i n e c h e m i s c h e. Der Acetonnachweis nach L é g a l: Aceton erzeugt mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung eine Rotfärbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Burgunderrot übergeht. Reiner Äthylalkohol stört nicht, dagegen sein Oxydationsprodukt, der Acetaldehyd, der zwar kaum im Feinsprit des Handels vorkommen dürfte, aber vorkommenden Falles zuvor zu beseitigen wäre. Nur Ameisenspiritus nimmt beim L é g a l schen Acetonnachweis eine Ausnahmestellung ein.

2. E i n e p h y s i k a l i s c h e, die auf der Bestimmung des Siedepunktes nach A. S c h l e i e r m a c h e r[2]) beruht. Hierbei ist ca. 0,1 g der zu untersuchenden Substanz über Hg luftleer in einem U-förmig gebogenen, einseitig offenen Rohre abzusperren, das Hg aus dem offenen, kommunizierenden Schenkel zu entfernen und dann der Apparat in einem geeigneten Bade zu erhitzen, bis das Hg in beiden Schenkeln gleich hoch steht; es ist von diesem Moment an der Dampfdruck = dem Atmosphärendruck; das im offenen Schenkel des U-Rohres eingesenkte Thermometer zeigt jetzt den Siedepunkt an. Verf. gestaltet dadurch den Apparat praktischer, daß er dem kürzeren Schenkel des U-Rohres Hahnverschluß gibt und ihn außerdem mit einem aufgeschmolzenen Trichterrohre versieht. *Fritzsche.*

[1]) Festschrift der 34. Hauptversammlung des deutsch. Apoth.-V. zu Breslau.

[2]) Berl. Berichte **24**, 944 (1891).

A. B. Lyons. Notiz über einige neue Farbenreaktionen und ein neues Reagensmittel für Rohrzucker, Laktose usw. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 492—493. 4.—9./9. 1905.)

Schwefelsäure und Formaldehyd bilden ein wohlbekanntes Reagensmittel für Morphin und seine alkaloiden Derivate. Umgekehrt lassen sich Morphin und Schwefelsäure zur Entdeckung von Formaldehyd verwenden. Die Untersuchung mittels der Kontaktmethode zeigt kaum weniger als $^1/_{20000}$ Formaldehyd in wässeriger Lösung an. Zusatz einer Spur eines Eisensalzes (Chlorid oder Sulfat) zu dem Reagensmittel erhöht seine Empfindlichkeit bedeutend, so daß man selbst bei Verdünnungen auf $^1/_{2000000}$ eine Farbenreaktion erhält. Insbesondere lassen sich Saccharose und Laktose durch dieses Reagensmittel, wenn nicht unterscheiden, so doch erkennen. Bei Rohrzuckerlösungen, $^1/_{100}$—$^1/_{1000}$, ist die Färbung sehr deutlich, über dem Veilchenblau hebt sich eine gelbe Grenzlinie in scharfem Kontrast ab. Morphin (Codeïn und Heroïn) läßt sich daher durch Verwendung von Formaldehyd oder Zucker als Reagenzmittel in derselben Weise bestimmen, als ob man nach Formaldehyd oder Zucker sucht. *D.*

W. A. Puckner. Die Schätzung von Acetanilid. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 488—489. 4.—9./9. 1905.)

Vom Verf. ausgeführte Versuche zeigen, daß Acetanilid auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ziemlich flüchtig ist. Aus der Äther- oder Chloroformlösung läßt sich das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verdampfen und der Rückstand über Schwefelsäure ohne Gewichtsverlust trocknen. Wird das Lösungsmittel aus einer Flasche destilliert und der Rückstand bei 50—60° getrocknet, so tritt nur unbedeutender Verdampfungsverlust und in 12—24 Stunden Gewichtsbeständigkeit ein. Bei 95° wird Acetanilid merkbar flüchtig, auch wenn es in einer dünnhalsigen Flasche enthalten ist. Der nach dem Abtreiben beider Lösungsmittel erhaltene Rückstand stellt kein reines Acetanilid dar. *D.*

W. A. Puckner. Die Bestimmung von Coffeïn in Gegenwart von Acetanilid. (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 488. 4.—9./9. 1905.)

Um Acetanilid und Coffeïn in Heilmitteln gegen Kopfschmerz zu bestimmen, extrahiert Verf. beide Stoffe mittels Chloroform in Gegenwart von Schwefelsäure, worauf das Chloroform abdestilliert und der Rückstand getrocknet wird. Aus letzterem wird das Coffeïn mittels Jod als Perjodid ausgefällt, welches durch Natriumsulfit zersetzt wird, worauf das Coffeïn durch Chloroform extrahiert wird. *D.*

W. A. Puckner. Notizen zu der Bestimmung von Coffeïn. (Transaction Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 488. 4.—9./9. 1905.)

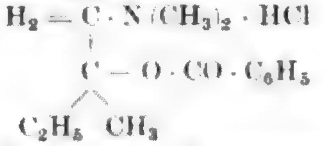
Versuche zum Nachweise der Bedingungen, unter welchen Coffeïn ohne Verlust getrocknet werden kann, zeigen: a) Wenn Coffeïn, bei 95° getrocknet, in Wasser oder Chloroform aufgelöst, bei Zimmertemperatur verdampft und über Schwefelsäure getrocknet wird, so erhält man das ursprüngliche Gewicht; b) wenn Coffeïn, bei 95° getrocknet, in Chloroform aufgelöst, letzteres auf einer flachen Schale bei 50—60° verdampft und bei dieser Temperatur getrocknet wird, so erhält man das ursprüngliche Gewicht; c) aus einer Chloroformlösung von Coffeïn läßt sich das Lösungsmittel verdampfen und der Rückstand bei 95° trocknen, ohne Coffeïnverlust. Ist andererseits die Lösung in einer flachen Schale enthalten und wird sie nach Verdampfung bei 95° getrocknet, so tritt ein merklicher Coffeïnverlust ein. Tasillys Schlußfolgerung, daß Coffeïn nicht wasserfrei wird, auch wenn es bei 110° getrocknet wird, haben sich bis zu einem gewissen Grade bestätigt gefunden. *D.*

Paul Bourcet. Analyse einer Mischung von Antipyrin und Dimethylamidoantipyrin. (Bll. Soc. Chim. Paris. **33**, 572—573. 5./5. 1905.)

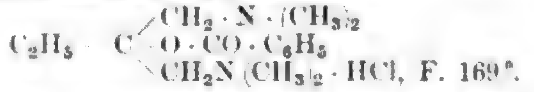
Folgende Methode gestattet den Nachweis von Antipyrin in Dimethylamidoantipyrin (Pyramidon). 1—2 Zentigramm des zu prüfenden Dimethylamidoantipyrins löst man in 4—5 ccm kalten Wasser, fügt 2 Tropfen Schwefelsäure (66°) und 2 Tropfen einer gesättigten Natriumnitritlösung hinzu und schüttelt um. Ist das Dimethylamidoantipyrin rein, so entsteht sofort eine intensive blauviolette Färbung, die, namentlich bei einem Überschuß von Nitrit, schnell verschwindet, um einer farblosen Lösung Platz zu machen. Enthält aber das Dimethylamidoantipyrin Antipyrin, so entsteht anfangs auch eine blau-violette Färbung, die aber beim Schütteln langsam, besonders aber nach erneutem Zusatz von Nitrit in eine sehr beständige blaugrüne Färbung übergeht, deren Stärke von dem jeweiligen Antipyringehalt des Pyramidons abhängt. Unter diesen Bedingungen können leicht noch 2% Antipyrin in Mischung mit Dimethylamidoantipyrin nachgewiesen werden. Die geringe Löslichkeit des bei dieser Reaktion entstehenden Nitrosoantipyrins kann unter geeigneten Bedingungen zu einer quantitativen Bestimmung des Antipyrins dienen. *V.*

Fritz Höger. Über die Ersatzmittel des Kokains. (Apoth.-Ztg. **20**, 886—87. 1./11. 1905. Berlin.)

Von Verfs. Abhandlung über alle dem Kokain in der Wirkung nahestehenden Mittel mögen die drei neuesten, das Stovain, Alypin und Novokain hier Erwähnung finden. 1. Stovain = salzsaures Dimethylaminobenzoylpentanol:



wurde von Fourneau im Laboratorium Emil Fischers in Berlin dargestellt. Es bildet leicht lösliche Kristalle vom F. 175°, die in wässeriger Lösung gegen Lackmus schwach sauer reagieren; im übrigen besitzt es die gleiche anästhesierende Wirkung wie Kokain ohne dessen Nachteile; es ist somit weniger giftig usw. Der Preis ist erheblich billiger. 2. Alypin = Monochlorhydrat des Tetramethyldiaminobenzoylpentanols:



in enger Anlehnung an das Fourneausche Verfahren von den Farbenfabriken vorm. Friedr.

Digitized by Google

Bayer & Co. als Kokainersatzmittel in den Handel gebracht. Dieses gleicht in seinen Eigenschaften im allgemeinen dem Stovain, reagiert jedoch in wässeriger Lösung neutral und ist vielleicht etwas giftiger. Die pupillenerweiternde Wirkung fehlt ihm. Die Lösungen beider Präparate lassen sich sterilisieren und werden durch Alkaloidreagenzien gefällt. 3. Das neueste aller dieser Mittel, das von Einhorn entdeckte Novokain = Monochlorhydrat des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthenols:

NH_2

$COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$

der Höchster Farbwerke. Novokain wird durch Braun (Deutsche med. Wochenschr.) wie folgt beschrieben: Es bildet farblose, wasserlösliche Kristalle, F. 156°; Alkalien fällen aus seiner konz. Lösung die Base kristallinisch, sie schmilzt mit 2 Mol. Kristallwasser bei 51°, wasserfrei bei 58—60°. Novokain ist nach v. Braun dem Stovain und Alypin dadurch überlegen, daß seine Giftigkeit mindestens ums Doppelte geringer ist, die Lösungen dauernd völlig neutral, sterilisierbar und haltbar und die Injektionen selbst sehr konz. Lösungen, reiz- und schmerzlos sowie ohne jede Nachwirkung sind. Die anästhesierende Wirkung ist von kürzerer Dauer als bei den genannten Mitteln, kann aber durch Adrenalinzusatz bedeutend verlängert werden. Welchem dieser drei Mittel später der erste Platz gebührt, kann jetzt noch nicht vorausgesagt werden.

Fritzsche.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Veratrin. (Pharm. Centralh. **46**, 644—649. 17./8. 1905.)

Mit Schwefelsäure färbt sich Veratrin kirschrot; durch Wasseranziehung geht diese Färbung in Violettrot über, das beim Verjagen des Wassers durch Erhitzen wieder in Kirschrot zurückgeht. Merkuronitrat reagiert nicht mit Veratrin; bei Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrocyankalium entsteht Blaufärbung. Ein Gemenge von Veratrin und Ammoniummolybdänat färbt sich mit Wasser oder Salzsäure gelb, mit Schwefelsäure blau. Wird ein Gemenge von Kupfersulfat und Veratrin längere Zeit mit Wasser befeuchtet und nach Stunden zu dem Trockenrückstand ein Tropfen Schwefelsäure gefügt, so färbt sich die Masse grün. Ein Tropfen Schwefelsäure zu einer Mischung von Veratrin und Kupferoxydulchlorid gebracht, ergibt eine tiefdunkelgrüne Färbung. Antimontrichlorid verwandelt Veratrin in eine braune harzige Masse. Wird Veratrin mit Kobaltnitrat und Natronlauge eingetrocknet, so entsteht eine mattschwarze Masse, die mit Schwefelsäure eine grüne Lösung gibt.

C. Mai.

J. O. Schlotterbeck und **Walter H. Blome. Ein Beitrag zur Chemie von Bocconia cordata.** (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 494. 4.—9./9. 1905.)

Die in Japan einheimische, indessen auch in anderen Ländern erfolgreich angepflanzte Bocconia cordata (Tree celandine) ist von Eijkman, Hopfgartner, sowie Murrill und Schlotterbeck untersucht worden. Die letzteren haben darin 5 Alkaloide gefunden: Protopin, β-Homochelidonin, Chelerythrin, Sanguinarin und ein fünftes, welches bei 100° schmilzt. Bei der vorliegenden Untersuchung, bei welcher 25 kg der Droge verbraucht worden sind, wurden nur Protopin und β-Homochelidonin ausgeschieden, von ersterem 87 g von letzterem 85 g. β-Homochelidonin läßt sich zu γ-Homochelidonin durch Schmelzen und Auskristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln umwandeln. Mit Salzsäure in einer versiegelten Röhre erhitzt, wird Methylchlorid abgespalten. Der wasserlösliche, amorphe, basische Rückstand wurde nicht vollständig untersucht. Mit alkoholischem Jod unter Druck erhitzt, gibt β-Homochelidonin keinen Wasserstoff ab, wie dies bei verschiedenen verwandten Alkaloiden der Fall ist. Erkalten in Chloroformlösung unter Druck mit PCl_5 ergibt einen wohlkristalinischen gelben, basischen Stoff. Chlorbestimmungen lassen das Produkt als ein Chlorhydrat, ohne jeden Chlorersatz in dem Molekül, erkennen. Mehrere Verbrennungen, die zwar miteinander übereinstimmten, harmonierten mit keiner Chlorformel. Es ist durchaus möglich, daß die Reaktion eine Base und eine Säure ergibt. Calciumphosphat ist in der Pflanze in reichlicher Menge angetroffen worden.

D.

Henry B. Slade. Einige Alkaloide der Death Camas. (Am. Journal of Pharmacy **77**, 262—264. **1900.**)

Verf. hat in dem Laboratorium der landwirtschaftl. Versuchsstation zu Tucson in Arizona die Knollen von Zygadernus venonosus untersucht und daraus 3 verschiedene Alkaloide: Sabadin, Sabadinin und Veratralbin isoliert.

D.

J. O. Schlotterbeck und **Burton S. Knapp. Beitrag zur Chemie von Chelidonin.** (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 484—485. 4.—9./9. 1905.)

Chelidonin ist das hauptsächliche Alkaloid von Chelidonium majus und Stylophorum diphyllum, hat die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$, H_2O und einen Schmelzpunkt von 136°. Es enthält 1 Hydroxyl und bildet schöne Acetyl- und Benzoylverbindungen. Mit HCl-Gas bei 20° gesättigt und in einer versiegelten Röhre 6 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur ruhen gelassen, scheint es zu amorphem Trichelidonin umgewandelt zu werden. Schmelzen mit Alkali liefert einen Phenolkörper, wahrscheinlich Protokatechusäure. Zinkstaubdestillation ergibt nicht Phenanthrin, sondern nur Amine, Ammoniak und Pyrrol. Kältebehandlung mit PCl_5 liefert eine Mischung von weißem amorphen Monochlorchelidonin $C_{20}H_{18}ClNO_4$ und einer 1 Atom weniger Wasserstoff enthaltenden „Leuko"-Verbindung $C_{20}H_{17}ClNO_4$. Warme Behandlung mit PCl_5 ergibt außer einer Mischung dieser beiden Verbindungen eine farblose kristallinische Chlorbase, 2 Wasserstoffe weniger enthaltend, die mit Säuren glänzendrote kristallinische Salze liefert. Das Hydrochlorid hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}ClNO_4 . 5H_2O$. Die Monochlorbase wird zu der Leukobase und letztere zu der farbigen Verbindung mittels PCl_5 umgewandelt. Eine Mischung von Salpeter- und Eisessigsäure oxydiert Chelidonin, im Kalten bei langem Stehen, zu einer schönkristallinischen Säure, die oberhalb 300° schmilzt.

D.

H. M. Gordin. Über das kristallinische Alkaloid von Calycanthus glaucus. (2. Arbeit.) (Transaction Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 485—486. 4.—9./9. 1905.)

Die Arbeit bildet die Fortsetzung eines früheren Aufsatzes des Verf., in welchem die Darstellung und Analyse von Calycanthin und dessen Salzen mit den Halogenwasserstoffsäuren und Platinchlorid beschrieben worden sind, und behandelt die Darstellung und Analyse der Calycanthinsalze mit Oxysäuren, Chlorgoldsäure und Quecksilberchlorid, wie sie auch die ersten Versuche enthält, um eine Vorstellung von der Zusammensetzung des Alkaloids zu gewinnen. *D.*

Ernst Schmidt. Scopolin. (Transactions Am. Pharm. Association Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 483—484. 4.—9./9. 1905.)

Der Aufsatz stellt eine Fortsetzung des i. J. 1892 von dem Verf. an die Gesellschaft erstatteten Berichtes dar. Die Untersuchung der Zusammensetzung von Scopolin war ursprünglich in analoger Weise begonnen worden, wie die erfolgreiche Bestimmung der Konstitution von Tropin, Tropidin, Tropinon und verwandten Verbindungen, was indessen aufgegeben werden mußte. Verf. berichtet über 3 Untersuchsreihen: 1. Versuche, den Sauerstoff durch a) Dehydratation und b) indirekte Reduktion zu entfernen; 2. die Destillation von Scopoligenin, mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre, unter Bildung von Pyridin; und 3. Oxydation mittels a) Brom (unter Bildung von Scopoligenin), b) Wasserstoffdioxyd (unter Bildung eines unbeständigen Oxydationsproduktes) und c) Chromsäure (unter Bildung u. a. von einer sauerstofffreien Base). *D.*

O. Hesse. Zur Kenntnis der Cotorinden. (Journ. prakt. Chem. [2] **72**, 243—248. Feuerbach.)

Unter dem Namen „Cotorinde" gelangen verschiedene Arten von Rinden in den Handel, die wohl anatomisch große Ähnlichkeit, chemisch dagegen Verschiedenheiten ausweisen. In ersterer Linie sind a) die echte Cotorinde und b) die Paracotorinde zu nennen, welche beide den Lauraceen angehören und aus Bolivien stammen; a) enthält Cotoin, Phenylcumalin, Dicotoin, zuweilen auch Pseudodicotoin, Lantoin, Acotoin; b) enthält Paracotoin. Dieses und vor allem das Cotoin, wie ein Derivat desselben, das Methylenbiscotoin = Fortoin finden arzneiliche Verwendung. Neuerdings kommt eine bolivische Cotorinde aus dem Distrikt Reyes-Riveralta in Ballen von 40—60 kg in den Handel, die k e i n e S p u r C o t o i n enthält. Nach Verfs. Untersuchungen enthält die n e u e Cotorinde: 1. B e n z o e s ä u r e m e t h y l e s t e r, erkannt durch den Benzoesäurenachweis und den charakteristischen Geruch der Rinde. 2. C o t e l l i n - H e s s e; ein neuer Stoff des Ätherextraktes der Rinde, der aus heißem Alkohol in vierseitigen, glasglänzenden Doppelpyramiden und aus verdünntem heißem Alkohol in derben farblosen Blättern kristallisiert. Weitere Eigenschaften: Formel $C_{20}H_{20}O_6$, Molekulargew. 356, F. 169°, kristallwasserfrei, nicht flüchtig, neutral, geschmacklos, unlöslich in verd. Alkalien und verd. Säuren; löslich — meistens besser in der Wärme — in: „Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin." Ferner mit gelber Farbe in konz. H_2SO_4; es verharzt beim Erwärmen mit konz. HNO_3, D. 1,4 unter Entwicklung von NO_2-Dämpfen und Bildung von Oxalsäure. Cotellin ist also weder Säure noch Base, es enthält keine freien Hydroxyde, wohl aber 2 Alkyloxyl-, vermutlich Methoxylgruppen, wonach die Grundsubstanz die Formel $C_{18}H_{16}O_6$ besitzen würde. Beim Erhitzen von Cotellin mit Essigsäureanhydrid oder geschmolzenem Natriumacetat und ersterem entsteht a m o r p h e s Cotellin.

Als Derivat nennt uns Verf. das Tetrabromcotellin, $C_{20}H_{16}Br_4O_6$, das weiße Nadeln bildet und bei 220° unter Zersetzung schmilzt. *Fritzsche.*

L. F. Kebler und **A. Seidell. Analyse der mexikanischen Pflanze Tecoma mollis.** (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 495. 4.—9./9. 1905.)

Die genannte Pflanze wird in Mexiko als Heilmittel benutzt. Sie kommt angeblich auch in Columbia, Peru und Chile unter den Namen: Tecoma sorbifolia, H. B. K.; Tecoma stans y velutina, DC; Stenolobium molle und Bignonia tecomoides, DC. vor. Vollständige von Verf. nach den Methoden von D r a g e n d o r f f und P a r s o n ausgeführte Analysen von Blättern der Pflanze zeigen, daß darin kein Alkaloid oder ein sonstiger medizinisch-wichtiger Bestandteil enthalten ist, nur ein bitterer, in verdünntem Alkohol löslicher Stoff, auf dem die vielleicht der Pflanze eigentümlichen medizinischen Eigenschaften beruhen. *D.*

A. Tschirch und **U. Cristofoletti. Über die Rhaponticwurzeln.** (Ar. d. Pharmacie **243**, 443—457. 19./8. [13./7.] 1905. Bern.)

Zur Untersuchung gelangte a) österreichische und b) in Bern kultivierte Rhaponticwurzel. E r s t e r e enthielt: 1. Das Glykosid Rhaponticin, spaltbar in Rhapontigenin und d-Glukose. 2. Chrysophansäure (Chroysphanol) und deren Methyläther. 3. Tetrahydromethoxychrysophanol. 4. Ein Anthraglukosid, spaltbar in Tetrahydromethylchrysophanol und d-Glukose mit den Nebenprodukten Rheumrot und Rheonigrin. Bei der z w e i t e n Droge konnte Tetrahydromethoxychrysophanol nicht isoliert werden. Anthraglukoside waren in geringer Menge vorhanden, bei ihrer Hydrolyse wurden nur Rheumrot und Rheonigrine erhalten. In b e i d e n Fällen aber waren Emodin und Rheïn n i c h t vorhanden, weshalb jedenfalls die Rhaponticwurzel dem c h i n e s i s c h e n Rhabarber gegenüber als minderwertig zu bezeichnen ist. *Fritzsche.*

Frederick B. Power und **Frank Tutin. Chemische Untersuchung von Grindelia.** (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 484. 4.—9./9. 1905.)

Verf. haben eine in Kalifornien vorkommende Spezies von Grindelia wahrscheinlich G. robusta, untersucht und sind dabei zu folgenden Schlußfolgerungen gekommen: 1. Die hauptsächlichsten Bestandteile sind amorphe Harze, denen wahrscheinlich der medizinische Wert dieser Droge zuzuschreiben ist. 2. Grindelia enthält eine erhebliche Menge eines linksdrehenden Zuckers, anscheinend l-Glykose; ferner enthält sie Proteïnstoffe, amorphen Farbstoff und Tannin und eine außerordentlich geringe Menge eines ätherischen Öles, welches

Digitized by Google

den charakteristischen Geruch der Droge besitzt. 3. Die Beobachtungen früherer Forscher in betreff eines Gehaltes an Saponin oder einem Alkaloid haben sich nicht bestätigen lassen. *D.*

C. M. Kline. Afrikanischer Kopaivabalsam. (Am. Journal of Pharmacy **77**, 185—188. 1905.) Dieser Artikel, welcher in enormen Mengen von London nach Neu-York ausgeführt wird, wird infolge der in der U. S. Pharmakopöe für Kopaivabalsam enthaltenen Bestimmungen gegenwärtig nur als Verfälschungsmittel, namentlich für anderen Kopaivabalsam und Pfefferminzöl verwendet. Er stellt in dem rohen Zustande, in welchem er auf den Markt kommt, eine dicke, stark riechende Flüssigkeit dar, die über 10% Wasser und Schmutz enthält. Dieses Wasser läßt sich nur schwer abscheiden, da das spez. Gew. des Kopaiva (0,9916—0,9996) in Verbindung mit der Viskosität der Flüssigkeit verhindert, daß sich viel davon absetzt, während andererseits die Mischung so dick ist, daß sie im kühlen Zustande durch den Filter nicht hindurchgeht. Verf. beschreibt ein Verfahren, diesen Zweck zu erreichen. Nach Abscheidung des Wassers war das Produkt von dunkelbrauner Färbung, mit einer rötlichen Nuance, stark fluoreszierend und von einem Geruch, der sich von demjenigen anderer Kopaivas wesentlich unterschied. Nach einiger Ruhezeit schieden sich Kristalle von Oxykopaivasäure aus. Mittels Dampfdestillation wurden 43,5 45,5% eines flüchtigen Öles erzielt welches eine gelbe Farbe besitzt und, bei erneuter Destillation einer Probe, das spez. Gew. 0,928 bei 15° und ein optisches Drehvermögen von +5° 45′ ergab. Das afrikanische Produkt ist hiernach dem südamerikanischen nahe verwandt und scheint zweifellos von einer echten Kopaivapflanze zu stammen. Unter Berufung auf die von Dr. E. H. Fenwich, F. R. C. S. (Pharm. Journ. and Trans., 1893) ausgeführten therapeutischen Experimente sieht Verf. keinen Grund, dem afrikanischen Kopaivabalsam nicht einen Platz in der Pharmakopöe anzuweisen. *D.*

E. Unger. Eiweiß-Gelatinekapseln. (Pharm. Ztg. **50**, 857. 11./10. 1905. Berlin.) Schlecht schmeckende Arzneimittel wurden bisher oft in Gelatinekapseln dispensiert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese schwer verdaulich sind und die Wirkung des Arzneimittels verlangsamen. Dieser Übelstand wird durch ca. 60% eiweißhaltige Gelatinekapseln gehoben. Die letzteren sind im Gegensatz zu den erstgenannten leicht verdaulich. Derartige Eiweiß-Gelatinekapseln sind patentamtlich geschützt und gelangen in den sonst üblichen Füllungen durch die Gelatinekapselfabrik von G. Pohl in Schönbaum-Danzig in den Handel. *Fritzsche.*

Selbsttätige Wage für körner- und pulverförmige Stoffe. (Nr. 164 253. Kl. 42*f*. Vom 15./7. 1903 ab. George Prokofiew in North Kensington [Engl.].) Die vorliegende Erfindung behandelt eine insbesondere zum Wägen körner- oder pulverförmiger Stoffe bestimmte Wage, bei welcher, sobald das Gewicht im Wiegegefäß erreicht ist, die Verbindung dieses Gefäßes mit dem Wagebalken durch Auftreffen des Gefäßes auf ein festes Widerlager aufgehoben wird. Der Vorteil einer derartigen Einrichtung besteht darin, daß eine größere Genauigkeit des Gewichts erzielt wird, und der Wagebalken, wenn das gewünschte Gewicht erreicht ist, den Erschütterungen und Stößen entzogen ist, die mit dem Entleeren des Wiegegefäßes infolge des Öffnens und Schließens des Auslaufes verbunden sind. *Wiegand.*

Verfahren zur Aufschließung von Kräutern. (Nr. 163 896. Kl. 30*h*. Vom 21./12. 1899 ab. Gebrüder Löwenthal in Regensburg.) *Patentanspruch:* Verfahren zur Aufschließung von Kräutern, dadurch gekennzeichnet, daß die in aromatischen und Bitterkräutern enthaltenen Glykoside durch eine mittels verdünnter Melasselösung hervorgerufene leichte organische Säurefermentation (Milchsäure u. dgl.) gespalten und dadurch die Bitterstoffe frei und wirksam gemacht werden. —

Das Verfahren ermöglicht die wirksame Verwendung von stopfend wirkenden Kräutern, die in trockener Form sehr wenig Erfolg haben, wie Bitterklee, Wermutkraut u. dgl. Die Verwendung der verdünnten Melasselösung gewährleistet die Bildung ganz bestimmter Bakterien und Fermente und somit eine regelmäßige Aufschließung, während bei Verwendung anderer Nährflüssigkeiten, wie z. B. verdünnter Milch, schädliche Nebenvorgänge, z. B. Fäulnisgärung, eintreten können. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Lösungen von Thiosinamin. (Nr. 163 804. Kl. 30*h*. Vom 13./12. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.) *Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung konz. Lösung von Thiosinamin, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiosinamin in Gegenwart von salicylsaurem Natrium in Wasser auflöst.

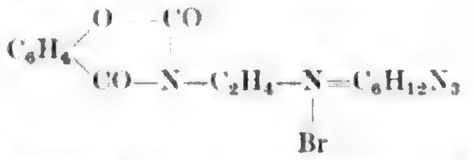
Das Thiosinamin, ist im Gegensatz zu den Literaturangaben in Wasser nur bei hoher Temperatur löslich, während seine alkoholische Lösung zur Verwendung bei Injektionen, insbesondere zu längerer Behandlung, wegen der hervorgerufenen Schmerzen nicht geeignet ist, und die Glycerinlösung nach kurzem Stehen Thiosinamin ausscheidet und deshalb vor dem Gebrauch jedesmal erwärmt werden muß, wodurch eine Zersetzung des Thiosinamins eintritt. Die vorliegende Lösung ist nicht nur haltbar, sondern hat auch den Vorteil, daß das salicylsaure Natrium schmerzstillend wirkt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins. (Nr. 164 510. Nr. 12*p*. Vom 14./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.) *Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins, darin bestehend, daß man Halogenalkylimide aromatischer Säuren, also Säureimide, deren Imidwasserstoff durch die Gruppe — C_nH_{2n}.X (worin X ein Halogenatom bedeutet) ersetzt ist, auf Hexamethylentetramin einwirken läßt. —

Als Säureimide können z. B. Bromäthylphtalimid, Jodäthylphtalimid, Bromäthylcarbonylsalicylimid

$$C_6H_4\begin{cases}O\quad CO\\ CO-N-C_2H_4Br\end{cases}$$

usw. verwendet werden. Aus ersterem bildet sich Phtalimidoäthylhexamethylentetrammoniumbromid bzw. das entsprechende Jodid. Aus letzterem ein Produkt der Formel



Die Einwirkung erfolgt beispielsweise in Benzol- oder Chloroformlösung, kann aber auch ohne Lösungsmittel, z. B. durch Erhitzen im Vakuum erfolgen. Die Produkte sind wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Ammoniumverbindungen aus Halogenalkylen oder Halogenfettsäureestern mit Hexamethylentetramin und infolgedessen befähigt, den Magen unzersetzt zu passieren und erst im Darm ihre desinfizierende Wirkung zu entwickeln. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines Bromdialkylacetamids der Formel
$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!CBr{\cdot}CO{\cdot}NH_2$ bezw. $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!CBr{\cdot}C\!\begin{matrix}\lessdot NH\\ \lessdot OH\end{matrix}$.
(Nr. 165 281. Kl. 12*o*. Vom 23./4. 1904 ab. Kalle & Co. Akt.-Ges. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 158 220 vom 10./12. 1903; s. diese Z. **18**, 867. [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 158 220 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Brommethylpropylacetamid als Ausgangsmaterial Methylpropylessigsäure anwendet. —

Das nach dem Verfahren des Hauptpatents durch Einwirkung von Phosphorhalogen auf Methylpropylessigsäure, Einführung von Brom in das erhaltene Säurehalogenid und Austausch des Halogens gegen Amid mittels Ammoniums erhaltene Methylpropylbromacetamid besitzt ebenfalls eine gute hypnotische Wirkung. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren. (Nr. 165 225. Kl. 12*p*. Vom 20./7. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 162 280 vom 9./1. 1904; s. diese Z. **18**, 1634. [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 162 280 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren die Cyandialkylacetylharnstoffe längere Zeit mit konz. anorganischen Säuren erhitzt, als zu ihrer Überführung in Dialkylmalonursäureamide erforderlich ist. —

Das Verfahren besteht in einer Erhitzung der Cyandialkylacetylharnstoffe (Beispiel 4 des Hauptpatents) über die Bildung von Dialkylmalonursäureamiden hinaus. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren. (Nr. 165 649. Kl. 12*p*. Vom 24./11. 1904 ab. Dr. Alfred Einhorn in München.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylthiobarbitursäuren mit nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren erhitzt. —

Das Verfahren ergibt dasselbe Resultat wie die Behandlung mit Oxydationsmitteln nach dem amerikanischen Patent 751 724. Geeignete Säuren sind z. B. Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure. Die Umsetzung wird durch einen Zusatz von Alkohol beschleunigt. *Karsten.*

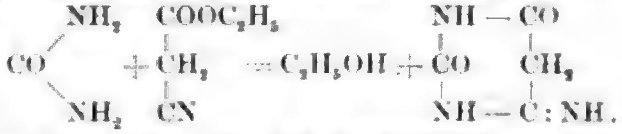
Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine). (Nr. 165 561. Kl. 12*p*. Vom 13./10. 1903 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine), darin bestehend, daß man ein Gemisch von Cyanessigester mit Harnstoffen der Formel

$$R_1.NH.CO.NH.R_2$$

(R_1 und R_2 = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) durch Einwirkung von Alkaliamid kondensiert. —

Zur Darstellung des 4-Amino-2,6-dioxypyrimidins stand bisher nur der Weg über den Cyanacetylharnstoff offen, der nach Patent 117 922 umgelagert wurde. Nach vorliegendem Verfahren erhält man den Körper glatt nach der Gleichung:



da sich ergeben hat, daß die Kondensation nicht nur mit dialkylierten Cyanessigestern, sondern auch mit dem Cyanessigester selbst ausführbar ist. Gegenüber den bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Ausgangsmaterial für Xanthinbasen hat das Verfahren den Vorzug, daß der weitere Weg über das Guanin vermieden wird. Auch fallen die Schwierigkeiten bei der Darstellung und Umlagerung des Cyanacetylharnstoffs weg. Auch die durch Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl usw. substituierten Harnstoffe sind verwendbar, sofern nur in jeder Amidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Die Reaktion ist der Kondensation von Cyanessigester mit Guanidin (Patent 134 984) ähnlich, deren Ausdehnung auf Harnstoff aber noch nicht versucht worden ist. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine). (Nr. 165 562. Kl. 12*p*. Vom 15./11. 1903 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patent 165 561 vom 13./11. 1903; s. vorstehendes Ref.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 165 561 geschützten Verfahrens zur Darstellung cyklischer Harnstoffe, dasin bestehend, daß die Kondensation von Cyanessigester mit Harnstoffen der Formel

$$R_1.NH.CO.NH.R_2$$

(R_1 und R_2 = Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste), anstatt durch Alkaliamid durch die freien Alkalimetalle oder durch Alkoholate bewirkt wird.

Die Reaktion verläuft ebenso glatt und mit ebenso guter Ausbeute wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin. (Nr. 165 311. Kl. 12*o*. Vom 20./3. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

Digitized by Google

Dialkylmalonyl-p-phenetidin durch Einwirkung von Dialkylmalonylchlorid auf p-Phenetidin. —

Die Einwirkung erfolgt beispielsweise durch Zutropfen von einem Mol. Dialkylmalonylchlorid zu zwei Mol. p-Phenetidin in Benzollösung. Das Produkt besitzt außer der zu erwartenden antipyretischen Wirkung auch eine hypnotische. Eine solche war bei Phenetidinderivaten nicht zu erwarten, wenn auch bei Kombinationen von Resten mit mehreren Alkylgruppen mit dem Harnstoffrest bereits Hypnotika erhalten worden waren. Bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf p-Acetamidophenoxylacetamid (Patent 96 492) beruht die hypnotische Wirkung auf der Anwesenheit des Chloralhydrats. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Chlornaphtalin und Seife. (Nr. 163 663. Kl. 30*i*. Vom 13./10. 1903 ab. L. Schwabe in Hamburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Chlornaphtalin und Seife, dadurch gekennzeichnet, daß man chloriertes Naphtalin in der durch Einwirkung von wässerigem Alkali erhältlichen Lösung von mit Chlor behandelter Ölsäure durch Erwärmen auflöst. —

Man kann mittels des vorliegenden Verfahrens ein Präparat mit 70% Chlornaphtalin in Lösung darstellen, das sicher desinfizierend wirkt, während nach dem bisherigen Verfahren (engl. Pat. 4950—93) aus Chlornaphtalin und Seife nur 25% (auf Ölsäure berechnet) gechlortes Naphtalin gelöst werden konnten. Das Naphtalin wird mit trockenem Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 40—50% behandelt, das flüssige Produkt mittels Lauge von Salzsäure befreit und 124 T. davon in der Lösung gelöst, die man erhält, indem man 100 T. des Chlorierungsproduktes aus Leinölsäure, die mit trockenem Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von etwa 50% behandelt ist, mit 223 T. 30%iger Kalilauge bis zur Wasserlöslichkeit erwärmt. Das Produkt ist wasserlöslich und von angenehmem Geruch. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten. (Nr. 164 793. Kl. 30*i*. Vom 25./2. 1904. ab. Dr. Leo Schachtel in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man α- oder β-Naphtol oder Gemenge derselben mit Alkalicarbonat gleichzeitig in Wasser auflöst.

2. Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsmitteln in Pulverform, dadurch gekennzeichnet, daß man α- oder β-Naphtol oder Gemenge derselben mit Alkalicarbonat zwecks Herstellung der Desinfektionsflüssigkeiten nach Anspruch 1 innig mischt. —

Die Lösungen wirken stärker desinfizierend als solche aus Naphtol und Ätzalkali, weil das Naphtol nicht chemisch gebunden, sondern nur mechanisch gelöst ist. Die trockenen Gemische sind gut haltbar, während sich Gemische von Naphtol und Ätzalkali schnell zersetzen. Gegenüber anderen Desinfektionsmitteln wie Carbolsäure, Lysol usw., besitzen die vorliegenden Lösungen den Vorzug der Ungiftigkeit und fast vollkommenen Geruchlosigkeit. Die beste Mischung besteht aus gleichen Mengen Naphtol und Alkalicarbonat. Größere Mengen des letzteren verbessern die Löslichkeit, vermindern aber die Desinfektionskraft. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung. (Nr. 164 884. Kl. 12*o*. Vom 20./11. 1904 ab. F. Henschke in Müncheberg, Mark.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Eucalyptol Formaldehyd unter Zusatz eines Kondensationsmittels einwirken läßt. —

Als Kondensationsmittel dienen am besten Laugen oder Säuren. Der Formaldehyd lagert sich wahrscheinlich derart an, daß mit einem Wasserstoffatome des Eucalyptols eine Alkoholgruppe gebildet wird. Außerdem enthält das Produkt labil gebundenen, leicht abspaltbaren Formaldehyd. Gegenüber anderen Verbindungen, z. B. solchen aus Terpenen, besitzt die vorliegende den Vorzug der Abspaltbarkeit des Formaldehyds, gegenüber der Formaldehydverbindung des Santalols den Vorzug, daß sie auch als dermatologisches Heilmittel benutzt werden kann. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Thioharnstoffen. (Nr. 164 612. Kl. 12*o*. Vom 18./8. 1904 ab. Dr. Arnold Voswinkel in Berlin. Zusatz zum Patente 160 273 vom 6./11. 1903; s. diese Z. **18**, 1364. [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 160 273 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Kohlensäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem Verfahren des Hauptpatents den Harnstoff durch einen Thioharnstoff ersetzt. —

Die Kondensation verläuft etwas schwerer als bei dem Verfahren des Hauptpatents, weshalb zweckmäßig Kondensationsmittel verwendet werden. Näher beschrieben ist die Kondensation mit Thioharnstoff, Thiosinamin, Methylthioharnstoff, Äthylthiocarbamid. Die neuen Produkte sind besonders als Arzneimittel für externe Anwendung geeignet. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins. (Nr. 165 898. Kl. 12*p*. Vom 9./6. 1904 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins, darin bestehend, daß man Morphin mit Alkylbromiden oder Dialkylsulfaten behandelt und die Additionsprodukte der letzteren in Bromide überführt, oder Morphinjodalkylat oder Morphinsulfatalkylat mit den Bromiden solcher Metalle umsetzt, die schwerlösliche oder unlösliche Jodide bzw. Sulfate bilden, oder Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure behandelt. —

Von quaternären Salzen des Morphins waren bisher nur wenige bekannt, die teils keine narkotische Wirkung, teils schädliche Nebenwirkungen besitzen und deshalb für therapeutische Verwendung nicht geeignet waren. Die vorliegenden Produkte besitzen dagegen zwar narkotische Wirkung, sind aber weniger giftig, als das Morphin selbst. Außerdem sind sie durch leichtere Löslichkeit bei guter Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Über-

führbarkeit der Dimethylsulfatadditionsprodukte in die Bromalkylate war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da dies bei anderen Alkaloiden nicht gelingt. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung löslicher saurer Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen Phosphorverbindung. (Nr. 164 298. Kl. 12*o*. Vom 20./9. 1904 ab. Dr. Swigel Posternak in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung löslicher, saurer Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen Phosphorverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Wasser unlöslichen Salze der Säure oder Salzgemische in Wasser durch Zusatz einer Säure auflöst und in Gegenwart eines bestimmten Überschusses der Säure ohne vorherige Ausfällung von Basen mit Alkohol ausfällt, wobei die zuzusetzende Säure so gewählt wird, daß sie mit der Base des verarbeiteten unlöslichen Salzes ein in verdünntem Alkohol lösliches Erdalkali- bzw. Metallsalz bildet. —

Das Verfahren unterscheidet sich von früher beschriebenen dadurch, daß es nicht nötig ist, zunächst einen Teil der Basen zu entfernen, vielmehr wird bei einem bestimmten Säureüberschuß, der durch Vorversuche zu ermitteln ist, ausschließlich ein zweifach saures, vollkommen lösliches Salz ausgefällt. Bei noch größerem Überschuß würden sich noch saurere Salze bilden, die bereits in wässerigem Alkohol leicht löslich sind. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung einer Oxyhämoglobinlösung. (Nr. 165 037. Kl. 53*i*. Vom 11./11. 1904. Willem Jansen Jan Hendrikszoon in S'Gravenhage.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Oxyhämoglobinlösung, dadurch gekennzeichnet, daß eine in bekannter Weise mit Kochsalzlösung behufs Entfernung der letzten Serumteile zentrifugierte Blutkörperchenmasse mit Asbest und Wasser in einem Schüttelapparat behandelt und hierauf die Oxyhämoglobinlösung von dem das Stroma zurückhaltenden Asbest durch Filtrieren getrennt wird.

Das Hämoglobin bzw. Oxyhämoglobin wird in einfachster Weise und unter vollständiger Abscheidung des Stromas vollständig gewonnen, ohne daß die bei den üblichen Verfahren notwendige Behandlung mit Äther erforderlich ist. Der Asbest bewirkt eine vollständige Zerkleinerung der Blutkörperchen und ermöglicht die vollständige Lösung des Hämoglobins. Er kann nach dem Trocknen und Ausglühen wieder benutzt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung nicht hygroskopischer, in Wasser unlöslicher Blutalbumin-Präparate. (Nr. 164 323. Kl. 30*h*. Vom 19./4. 1904 ab. Deutsche Roborin-Werke Kom.-Ges. M. Dietrich & Co. in Berlin-Friedrichsberg. Zusatz zum Patente 124 680 vom 16./9. 1900.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens nach Patent 124 680, gekennzeichnet durch die Behandlung tierischen Blutes mit organischen Calciumsalzen bei Gegenwart von Calciumhydroxyd zur Herstellung nicht hygroskopischer in Wasser unlöslicher Blutalbuminpräparate mit hohem Gehalt an leicht resorbierbarem Eisen aus defibriniertem tierischen Blut. —

Das Verfahren dient zur Erhöhung des Gehaltes an medizinisch wirksamen Substanzen, wie Kalk und Phosphor, durch Zusatz von glycerophosphorsaurem Kalk, phorphormilchsaurem Kalk u. dgl., während bei Mischung des nach dem Hauptpatent erhaltenen trockenen Produktes mit glycerinphosphorsaurem Kalk keine Verbindung eintritt, sondern das zugesetzte Salz ausgewaschen werden kann. *Karsten.*

Verfahren zur Abscheidung genuiner Proteine aus ihren Lösungen und zur Trennung genuiner Proteine von Salzen, Extraktivstoffen, Albumosen und Peptonen. (Nr. 164 762. Kl. 30*h*. Vom 4./3. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung genuiner Proteine aus ihren Lösungen und zur Trennung genuiner Proteine von Salzen, Extraktivstoffen, Albumosen und Peptonen, darin bestehend, daß man eiweißhaltige Flüssigkeiten mit Alkohol in so geringer Menge versetzt, daß hierdurch eine Fällung oder Trübung nicht hervorgebracht wird, und daß man hierauf die Reaktion der Flüssigkeit ändert und die Proteine durch einen Überschuß von Alkali bzw. von Säure abscheidet, oder daß man eiweißhaltige Flüssigkeiten mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge ohne Erzeugung von Niederschlägen versetzt und die Proteine aus den alkalischen Lösungen durch Säurezusatz ausfällt. —

Das Verfahren gestattet die vollständige Ausfällung der Proteine unter Trennung von den übrigen Substanzen, ohne Schädigung physiologischer Eigenschaften, ohne technische Schwierigkeiten und ohne Aufwendung großer Mengen von Fällungsmitteln, während bei der Koagulation nicht nur die Zusammensetzung der Proteine verändert, sondern auch ihre physiologischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Letzteres ist auch bei der Fällung mit Alkohol der Fall, von dem außerdem große Mengen nötig sind, ohne daß eine vollständige Trennung der Proteine von den anderen Substanzen erreicht wird. *Karsten.*

I. 7. Gerichtliche Chemie.

F. A. Norton und **A. E. Koch. Ein Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen und Antimon bei Gegenwart organischer Substanz.** (J. Amer. Chem. Soc. **27**, 1247—1251. Oktober [28./7.] 1905.)

Es wird die Anwendung von Schwefelsäure zur Zerstörung der organischen Substanz nach Art des Verfahrens nach Kjeldahl empfohlen. Für qualitative Zwecke genügt bei Arsen Erhitzen der zu prüfenden Massen mit Salzsäure (?! Ref.), bei Antimon mit Weinsäure und Zerstörung des Filtrats mit Schwefelsäure. Für quantitative Zwecke wird bei Arsen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, oder letzterer allein zerstört, und das Filtrat nach Neutralisation mit Soda unter Zusatz von Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$-n. Jodlösung titriert.

Bei Antimon wird zuerst mit Salzsäure und Kaliumchlorat und dann mit Schwefelsäure zerstört, das verdünnte Filtrat mit Kalilauge neutralisiert, mit Weinsäure angesäuert und nach Zusatz von

Digitized by Google

Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$-n. Jodlösung titriert. (In der gerichtlichen Praxis dürfte das Verfahren nicht verwendbar sein. Ref.) *C. Mai.*

C. Mai. Quantitative Arsenbestimmung für forensisch-chemische Zwecke. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 290—292. 1./9. 1905. München.)
Die im Wasserbad eingetrockneten und zerkleinerten Leichenteile usw. werden mit etwa dem gleichen Raumteile rauchender Salpetersäure, die mit 5% Schwefelsäure versetzt ist, durch Erwärmen in einer Porzellanschale verflüssigt und die Flüssigkeit dann in einer kleineren Schale zunächst im Sandbade und dann über freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine glasige Kohle entstanden ist, die sich leicht in Pulver verwandeln läßt. Dies wird mit dem 5—6fachen Gewicht Salzsäure (1,19) in einem Rundkolben destilliert, bis $^1/_4$—$^1/_3$ des Volumens übergegangen ist. Das Destillat wird dann nach Zusatz von $^1/_4$ Raumteil rauchender Salpetersäure bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure bis zum Auftreten starker Nebel erhitzt, mit Wasser verdünnt und die Arsenbestimmung schließlich in dem von C. Mai und H. Hurt (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 193) beschriebenen Apparat vollendet. *C. Mai.*

B. Cantoni und **J. Chautems. Über ein Verfahren zur Abscheidung des Arsens.** (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 213—214. 15./6. 1905.)
Aus einer mit Methylalkohol versetzten Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen darüber geleiteten Luftstrom alles Arsen in Form eines Esters der methylarsenigen Säure verflüchtigt, während Antimon unter den gleichen Bedingungen nicht flüchtig ist. Das Verfahren eignet sich hauptsächlich für den toxikologischen Arsennachweis, indem die Lösung in einen Destillierkolben gebracht wird, der mit einem Kühler in Verbindung steht, und dessen Verschluß eine zweite, fast bis zur Flüssigkeit reichende Glasröhre trägt, die beim Sinken des Niveaus nachgeschoben werden kann. Der Kühler taucht in Natronlauge, die sich in einem tubulierten Erlenmeyerkolben befindet, der mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Beim Durchsaugen eines Luftstromes geht das Arsen quantitativ in die Natronlauge über. *C. Mai.*

A. Robertson und **A. J. Wynne. Ein Fall von Massenvergiftung durch Blausäure nach Genuß von Kratokbohnen.** (Z. anal. Chem. **44**, 735 bis 741 [17./4.] 1905. Rotterdam.)
Der Genuß von Kratokbohnen, der Samen von Phaseolus lunatus, hatte den Tod mehrerer Personen zur Folge. Bei der Untersuchung der Leichen konnte hauptsächlich nur im Harn und Darminhalt Blausäure nachgewiesen werden, während Blut, Mageninhalt und Leber keine, die Niere nur Spuren Blausäure enthielt. Der Nachweis gelang noch nach 17 Tagen. *C. Mai.*

C. Reichard, Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Piperin. (Pharm. Centralh. **46**, 935—941. 14./12. 1905.)
Mit Schwefel- oder Salzsäure färbt sich Piperin gelb. Beim Zusammenbringen eines Kriställchens Merkuronitrat mit Wasser und Piperin färbt sich dies gelb, auf Zusatz von Schwefelsäure rot. Mit Quecksilberchlorid entsteht gleichfalls Gelbfärbung, und beim Verdunsten bleibt ein in kalter Salzsäure unlöslicher Rückstand. Antimontrichloridlösung wird dauernd schwefelgelb gefärbt; Wismuttrichloridlösung anfangs gelb mit darauffolgender braunroter, beständiger Ausscheidung. Mit Natriumjodat, Wasser und Salzsäure entsteht Gelbfärbung, die beim Trocknen in Rotbraun übergeht. Ein Gemisch von zerriebenem Ammoniummolybdat, Piperin und Salzsäure färbt sich beim Erwärmen tief blau; auf Zusatz von festem Ammoniumpersulfat und Salzsäure bilden sich farblose, ölige Streifen. Ein fein zerriebenes Gemenge von Titansäure und Piperin färbt sich mit kalter Schwefelsäure sogleich bräunlich, schwärzlich oder dunkelgrün. Beim Befeuchten eines Gemenges von α-Nitroso-β-naphtol und Piperin mit Salzsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung, die beim Eintrocknen einen bräunlichen Rückstand hinterläßt, worin braunrote bis schwarze Piperinkristalle eingebettet sind.

An Stelle von Porzellanplatten empfiehlt Verf. gläserne Objektträger zur Ausführung der Reaktionen. *C. Mai.*

II. 13. Stärke und Stärkezucker.

Erich Ewers. Ein neuer Versuch zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke. (Z. öff. Chem. **11**, 407—415. 15./11. [23./10.] 1905. Magdeburg.)
Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Stärke durch Erhitzen mit Eisessig und verdünnter Salzsäure leicht und völlig gelöst wird und die mit Ferrocyankalium vom Eiweiß befreite Lösung direkt polarisiert werden kann. In einem blinden Versuch muß ferner in einem Auszug die Menge der sonstigen optisch aktiven Substanzen festgestellt werden. Zur Stärkebestimmung in Handelsstärke ist eine Polarisation der Lösung von 10 g Substanz auf 200 ccm und ein blinder Versuch, zur Ermittlung des Stärkegehaltes im Mehl außerdem noch eine Polarisation der Lösung von 5 g Substanz auf 200 ccm nebst blindem Versuch nötig. *C. Mai.*

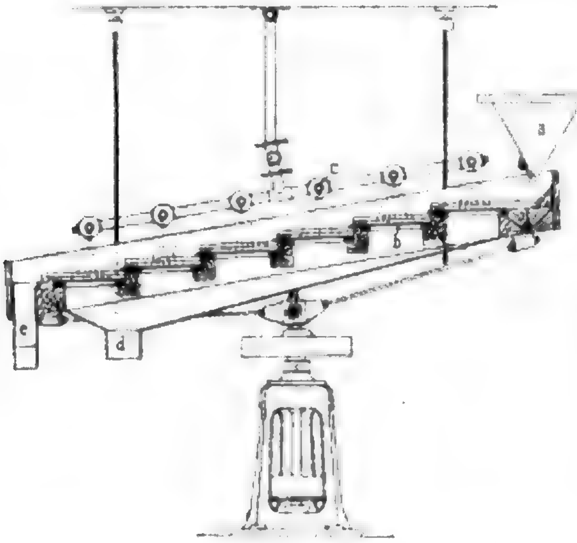
Verfahren zur Herstellung aufgelöster Stärke für Brauerei-, Destillations- und andere Zwecke. (Nr. 164 796. Kl. 6*b*. Vom 28./2. 1904 ab. Frank Boulton Aspinall in Blackheath [Engl.].)
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung aufgelöster Stärke für Brauerei-, Destillations- und andere Zwecke unter Behandlung des zu verwendenden Getreides mit Wasser in der Wärme und unter Druck dadurch gekennzeichnet, daß zwecks vollständiger Auflösung der Stärke im Wasser das Getreide in unveränderter Form, also mit den Schalen, in dünnen Schichten mit nur so viel Wasser behandelt wird, als zum Verhindern der Karamelbildung und des Anbrennens erforderlich ist. —

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß die Stärke extrahiert wird, ohne daß man versucht, sie in das Wasser hineinzudrücken. Das gesättigte Wasser wird so lange durch frisches ersetzt, bis sich keine nutzbaren Mengen von Stärke mehr auflösen. Das Korn muß so geschichtet werden, daß die Hitze

nur durch Vermittlung des Wassers an das Korn gelangt, um ein Anbrennen zu vermeiden. Man erhält eine flüssige Stärke, die beim Abkühlen in eine weiße Gallerte übergeht. Ein geeigneter Apparat ist in der Patentschrift beschrieben; der anzuwendende Druck und die Behandlungszeit müssen durch Probieren ermittelt werden. *Wiegand.*

Siebeinrichtung zum Auswaschen der Stärke aus stärkehaltigen Materialien. (Nr. 159 351. Kl. 89k. Vom 17./12. 1903 ab. W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis.)

Patentanspruch: Siebeinrichtung zum Auswaschen der Stärke aus zerkleinerten stärkehaltigen Materialien, gekennzeichnet durch eine Kombination derart, daß die Siebkörper eine Kreisschwingbewegung erhalten und stufenförmig angeordnet sind. —



Die Vorrichtung gestattet gegenüber Zylinder- und Flachscheibenbürstensieben, sowie Schüttelsieben mit Antrieb für Längsstoß eine vollkommene Ausnutzung der Siebfläche bei geringem Kraftverbrauch. Die Kreisschwingbewegung setzt auch das Material in eine rollende und hüpfende Bewegung, wodurch das rasche Versetzen der Siebmaschen vermieden und das Auswaschen beschleunigt wird. Durch das Herabfallen des Materials von Stufe zu Stufe werden immer neue Teile der Einwirkung der Wasserstrahlen ausgesetzt. *Karsten.*

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfitverbindung des Farbstoffes der Patentschrift 147 880. (S. diese Z. 17, 25 [1904]. Nr. 165 575. Kl. 22a. Vom 12./2. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfitverbindung des Farbstoffs der Patentschrift 147 880, darin bestehend, daß man der Auflösung des Farbstoffs in einer Lösung von Natriumbisulfit so viel Mineralsäure zusetzt, daß die Lösung eben sauer reagiert, und hierauf zur Trockne eindampft. —

Die Bisulfitverbindung des Farbstoffs aus o-Tetrazophenol-p-sulfosäure und 2 Mol. β-Naphtol läßt sich nicht wie ähnliche durch Aussalzen isolieren, während beim Eindampfen Zersetzung eintritt. Nach vorliegendem Verfahren dagegen erhält man ein vollkommen beständiges Produkt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 2.6-Amidonaphtol. (Nr. 164 516. Kl. 22a. Vom 11./9. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 2.6-Amidonaphtol kuppelt. —

Die beim Nachchromieren erhaltenen schwarzen Färbungen sind ebenso wie die der entsprechenden 1.7-Amidonaphtol-Farbstoffe (Patent 164 319) sehr echt, insbesondere pottingecht, was insofern überraschend ist, als die analogen Farbstoffe aus 2.7-Amidonaphtol (franz. Patent 300 011) beim Nachchromieren nur ein pottingunechtes Violett liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von beim Nachchromieren grüne Nuancen liefernden Monoazofarbstoffen. (Nr. 164 989. Kl. 22a. Vom 27./7. 1904 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von beim Nachchromieren grüne Nuancen liefernden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Sulfosäuren des o-Diazophenols, des 1-Diazo-2-naphtols und 2-Diazo-1-naphtols sowie die Derivate dieser Verbindungen mit 2-Anthrol kombiniert. —

Von Azofarbstoffen aus 2-Anthrol war bisher nur bekannt, daß die Kombinationen mit gewöhnlichen Diazoverbindungen rote bis braune, den β-Naphtolfarbstoffen ähnliche, aber ihnen nicht gleichkommende Farbstoffe sind. Daß die vorliegenden Farbstoffe beim Chromieren blau- bis gelbgrüne Färbungen von vorzüglicher Echtheit liefern würden, war daher nicht vorauszusehen, man hätte vielmehr höchstens violettschwarze bis blauschwarze Töne erwarten können. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle. (Nr. 164 990. Kl. 22a. Vom 19./11. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure mit zwei Molekülen Nitro-m-phenylendiamin oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Nitro-m-phenylendiamin und 1 Molekül Phenylmethylpyrazolon, Methylketol (α-Methylindol) oder β-Naphtol kuppelt. —

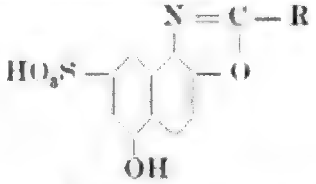
Die Farbstoffe liefern auf Wolle gelbe bis orange Töne, die bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und weiße Baumwolle walkecht sind. Der Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und 2 Mol. Nitro-m-phenylendiamin unterscheidet sich von dem isomeren Pyraminorange R (Patent 80 973), das für die Wollfärberei praktisch nicht in Betracht kommt, durch seine klare gelbe Nuance. *Karsten.*

Digitized by Google

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. Nr. 165 102. Kl. 22*a*. Vom 26./2. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die 1.2-Naphtoxazol-5-oxy-7-sulfosäure oder deren heterozyklischen Ringe am Kohlenstoff substituierten Derivate mit Diazokörpern kombiniert[1]). —

Die Farbstoffe ergeben auf Wolle und Baumwolle klare Nuancen und sind säure-, alkali- und lichtecht. Die als Ausgangsmaterialien dienenden Naphtoxazoloxysulfosäuren der allgemeinen Formel



werden durch Einwirkung von Säureanhydriden oder -chloriden auf 1-Amido-2.5-dioxynaphtalin-7-sulfosäure erhalten. Die Azofarbstoffe werden in üblicher Weise erhalten. Näher beschrieben sind eine größere Anzahl von Kombinationen, unter anderen: Säure mit R-Methyl mit einfachen Diazoverbindungen der Benzolreihe (rote Farbstoffe für Wolle und Baumwolle), mit Diazophenoläthern, Diazonaphtalinen und Diazoacetanilid (blaurote Farbstoffe), mit diazotiertem Benzidin (violetter Baumwollfarbstoff), Säure mit R-Nitrophenyl, mit analogen Diazoverbindungen (etwas rötere bzw. blauere Farbstoffe), Säure mit R-Amidophenyl (rote bis violette, bis blaue Farbstoffe für Baumwolle, die auf der Faser diazotiert und mit β-Naphtol behandelt wasch- und lichtechte klare rote bis blaue Töne ergeben). *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe. (Nr. 165 327. Kl. 22*a*. Vom 3./12. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe, darin bestehend, daß man Diazo- bzw. Diazo-azo-verbindungen der Benzol- oder Naphtalinreihe bzw. Sulfo- und Carbonsäuren derselben mit 1.3-Dioxychinolin kombiniert. —

Die erhaltenen zitronengelben bis rotbraunen Farbstoffe sind hervorragend zur Herstellung von Farblacken geeignet. Diejenigen aus Aminen ohne Sulfo- oder Carboxylgruppe sind vollständig wasserunlöslich, säureecht, nicht flüchtig, von lebhafter, leuchtender Nuance, großer Ausgiebigkeit und hervorragender Lichtechtheit. Auch die übrigen Kombinationen liefern nach den üblichen Methoden schwer oder unlösliche Farblacke von gleichen Eigenschaften. Die Farbstoffe aus Amidoazoverbindungen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, Naphtylamin oder dessen Sulfosäuren usw. liefern die rot- bzw. blaustichigsten Kombinationen, die Amidosulfosäuren des Benzols die grünstichigsten Gelbs. Die Farbstoffe aus Amidosulfo- oder -carbonsäuren liefern auch auf Wolle grünlichgelbe bis orange und bräunlichgelbe Töne in hervorragender Egalität. Die Komponenten sind die üblichen. Farbstoffe aus 1.3-Dioxychinolin waren bisher überhaupt nicht bekannt und ihre Eigenschaften auch dann nicht vorauszusehen, wenn man das Dioxychinolin als Analogon des Resorcins auffassen wollte. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyanine. (Nr. 164 320. Kl. 22*c*. Vom 4./4. 1905 ab. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Basel und Hüningen i. E. Zusatz zum Patente 108 550 vom 12./10. 1898[1]).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der in der Patentschrift 108 550 beschriebenen Leukogallocyanine, darin bestehend, daß man die Reduktion der suspendierten oder gelösten Farbstoffe statt mit chemischen Mitteln im elektrolytischen Bade ausführt. —

Die elektrolytische Reduktion hat den Vorzug, daß in die Reduktionsflüssigkeit keine fremden Substanzen gebracht werden, die später wieder entfernt werden müssen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe. (Nr. 165 126. Kl. 12*p*. Vom 14./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe, darin bestehend, daß man entweder auf die aus aromatischen Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine oder deren Derivaten erhältlichen Kondensationsprodukte oder unmittelbar auf das Gemenge der beiden Komponenten Alkalipolysulfide bei 160° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen einwirken läßt. —

Das Verfahren gestattet die Überführung von Sulfosäuren der Benzylidenverbindungen in Körper der Thiazolreihe, was mittels des bei dem Benzylidenanilin anwendbaren Verfahrens der direkten Erhitzung mit Schwefel (Pat. 51 172) nicht möglich war, weil dieses die Verflüssigung der Körper in der Schwefelschmelze erfordert, die bei Sulfosäuren nicht eintritt. Von dem Verfahren des Verschmelzens von Benzylidenverbindungen aromatischer Aminosulfosäuren mit Polysulfiden bei hohen Temperaturen (Pat. 135 335) unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß Körper ohne Färbeeigenschaften erhalten werden, indem die Reaktion infolge der niedrigeren Temperatur nicht bis zur Farbstoffbildung fortschreitet. Als Beispiel ist die Herstellung der Thiazolderivate aus den Benzylidenverbindungen aus 2,6-Naphtylaminsulfosäure und m-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, aus 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure und m-Nitrobenzaldehyd, 2,8-Aminonaphtol-6-sulfosäure und Benzaldehyd und anderen beschrieben. Die etwa vorhandenen Nitrogruppen werden gleichzeitig reduziert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe. (Nr. 165 127. Kl. 12*p*. Vom 1./7. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 165 126 vom 14./5. 1904; s. vorst. Ref.)

---

[1]) Der Patentanspruch scheint bei der Drucklegung der Patentschrift unrichtig wiedergegeben zu sein und ist in sich nicht klar.

[1]) Früheres Zusatzpatent: 138 763.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 165 126 geschützten Verfahrens zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der aus aromatischen Aldehyden und Sulfosäuren aromatischer Amine oder deren Derivaten erhältlichen Kondensationsprodukte der Benzylidenreihe hier die entsprechenden Benzylderivate mit Alkalipolysulfiden bei 160° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen behandelt. —

Das Verfahren liefert analoge Resultate wie das des Hauptpatents. Die Benzylderivate werden durch Einwirkung der Benzylhalogene auf die betreffenden Aminosulfosäuren erhalten, z. B. aus 2,5-Aminonaphtol-7-sulfosäure und p-Nitrobenzylchlorid die 2,5-Nitrobenzylaminonaphtol-7-sulfosäure. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure. (Nr. 164 293. Kl. 12*o*. Vom 18./1. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure, darin bestehend, daß man Anthrachinon-*α*-sulfosäure mit nitrierenden Agenzien behandelt. —

Die beiden Nitroanthrachinonsulfosäuren können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht getrennt werden und sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Anthrachinonderivate und Farbstoffe, wie Amino-, Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonsulfosäuren, von großem Wert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 163 646. Kl. 22*b*. Vom 13./3. 1901 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld. Zusatz zum Patent 107 730 vom 21./10. 1898[1]).

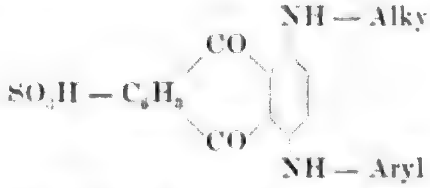
Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Anspruch 2 des Patents 107 730 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patents 159 129 (Zusatz zu Patent 107 730) erhältlichen wasserunlöslichen Produkte mit sulfierenden Agenzien behandelt. —

Die nach Patent 159 129 erhältlichen Alkylamidoarylidoanthrachinonderivate liefern nach vorliegendem Verfahren blaue bis grüne Farbstoffe, die sich vor denen nach Anspruch 2 des Hauptpatentes durch klarere und schönere Nuancen und besseres Egalisierungsvermögen auszeichnen. Näher beschrieben sind die Sulfosäuren aus 1,4-Methylamidoanilido-, -o-toluido-, -p-toluido- und -benzididoanthrachinon, sowie aus symm. 1,5 Dimethyldiamido-4,8-di-p-tuloido- und 1,8-Dimethyldiamido-4,5-di-p-toluidoanthrachinon. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 165 140. Kl. 22*b*. Vom 13./4. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man 1.4.6-Alkylidooxyanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen kondensiert.

Es wird analog der Einwirkung von aromatischen Aminen auf p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren (Pat. 125 666) das Hydroxyl durch den Aminrest ersetzt. Die erhaltenen Sulfosäuren der Formel



unterscheiden sich von denen des Patents 125 666, sowie den durch Sulfonieren von Arylidoalkylidoanthrachinonen erhältlichen, bei denen die Sulfogruppe in die Seitenkette tritt, durch eine grünere Nuance, von ersteren außerdem durch erheblich größere Säureechtheit. Die auf ungebeizter Wolle erhaltenen grünblauen Töne sind klar und schön. Die Farbstoffe egalisieren gut und sind sehr echt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe. (Nr. 165 139. Kl. 22*b*. Vom 7./4. 1901 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 139 581 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Arylidoderivaten der Alkylamidoanthrachinone, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 156 759[1]) erhältlichen Nitroderivate der Alkylamidoanthrachinone und deren Derivate mit primären aromatischen Aminen kondensiert. —

Die Verbindungen sind identisch mit den durch Kondensation der Halogenalkylamidoanthrachinonen mit gleichgestellten Substituenten erhältlichen (Pat. 139 581 und 159 129[2]). Aus ersterem Patent ist auch für einige Nitroalkylamidoanthrachinone die vorliegende Kondensation bereits bekannt, es handelte sich aber dort um andere Nitroverbindungen als die nach Patent 156 759 erhältlichen. Bei mehreren Nitrogruppen kann deren Substitution nacheinander, eventl. auch durch verschiedene Aminreste, erfolgen. Das Verfahren ist an einer großen Reihe von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Derivaten. (Nr. 165 691. Kl. 12*p*. Vom 2./2. 1902 ab. Basler Chemische Fabrik in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man Alkalisalze des Phenylglycins, seiner Homologen und Derivate mit Ätzalkalien und Natriumoxyd erhitzt. —

Gegenüber dem Verschmelzen mit Ätzalkalien allein erfolgt die Überführung in Indoxyl oder Indoxylderivate sehr viel glatter. Außerdem wirkt das Natriumoxyd stärker wasserentziehend, so daß die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen verläuft. *Karsten.*

---

[1]) Frühere Zusatzpatente: 125 698, 126 392, 126 803, 127 458, 127 459, 131 724, 140 222, 151 512, 159 129; s. diese Z. **17**, 1190. (1904) u. **18**, 1747 (1905.)

[1]) S. diese Z. **18**, 356. [1905.]

[2]) S. diese Z. **18**, 1747. [1905.]

Verfahren zur Darstellung von Indigweiß. (Nr. 164 509. Kl. 12*p*. Vom 19./2. 1904 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Indigweiß, darin bestehend, daß man auf Indoxyl bzw. Indoxylsäure in alkalischer Lösung, vorteilhaft in Form der sie enthaltenden Alkalischmelzen, mit oder ohne Zusatz von die Reaktion beschleunigenden Agenzien, wie Eisensalzen oder Sulfiten, in Wasser suspendierten Indigo einwirken läßt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man Indoxyl bzw. Indoxylsäure in alkalischer Lösung, vorteilhaft in Form der sie enthaltenden Alkalischmelzen, mit oder ohne Zusatz von die Reaktion beschleunigenden Agenzien, wie Eisensalzen oder Sulfiten, einer unvollkommenen Oxydation unterwirft. —

Indoxyl und Indoxylsäure sind wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit und ihrer schlechten Küpeneigenschaften wenig zum Färben geeignet und wurden deshalb in Indigo übergeführt, während es nicht gelang, die Oxydation bei der Stufe des Indigweiß stehen bleiben zu lassen. Dies gelingt mittels des vorliegenden Verfahrens, bei dem Indoxyl und Indoxylsäure nicht isoliert zu werden brauchen. Bei dem Verfahren nach Anspruch 2 wird nicht zuvor dargestellter Indigo verwendet, sondern nur bei der Oxydation von Indoxyl oder Indoxylsäure eine zur Bildung von Indigo unzureichende Menge des Oxydationsmittels angewendet. Ob hierbei intermediär entstehender Indigo oder das Oxydationsmittel direkt wirkt, oder beides der Fall ist, muß dahingestellt bleiben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Indigos und seiner Homologen. (Nr. 164 384. Kl. 22*e*. Vom 10./8. 1902 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patent 154 338 vom 10./8. 1902; s. diese Z. **17**, 1826. [1904].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 154 338 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle von Brom hier Chlor oder Chlor entwickelnde Mittel in Gegenwart einer wenigstens 35%igen Salzsäure oder einer Schwefelsäure von wenigstens 63° Bé. bei niedriger Temperatur auf Indigo bzw. seine Homologen einwirken läßt. —

Die Bildung von Chlorderivaten ist insofern überraschend, als der Indigo nach den bisherigen Angaben durch feuchtes Chlor oxydiert und zersetzt wird. Aus der bekannten Bromierbarkeit ließen sich keine Schlüsse ziehen, da sich Chlor gegenüber Indoxylverbindungen ganz anders verhält als Brom. Das Chlor ist verhältnismäßig fest, also wohl im Benzolkern gebunden. Die Nuance der erhaltenen Produkte ist etwas von der des Indigos abweichend. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen. (Nr. 165 149. Kl. 22*e*. Vom 28./8. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von chloriertem Indigo, darin bestehend, daß man trockenes Indigweiß in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert, mit Chlor bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, z. B. Jod, behandelt. —

An Stelle von Jod können auch z. B. Eisenoxydulsalze als Chlorüberträger verwendet werden; die chlorierten Indigofarbstoffe entstehen in guter Ausbeute. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines roten Schwefelfarbstoffs. (Nr. 165 007. Kl. 22*d*. Vom 19./4. 1904 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patent 152 373 vom 12./6. 1903; s. diese Z. **18**, 552. [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausführungsform des durch Patent 152 373 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines roten Schwefelfarbstoffs, gekennzeichnet durch die Anwendung des Oxyphenylrosindulins des Patents 163 239, Zusatz zum Patent 158 077; (s. diese Z. **18**, 551 [1905] und **19**, 69 [1906].) —

Der Farbstoff färbt Baumwolle gelbstichiger als derjenige aus dem Oxyphenylrosindulin, das man anstatt wie das vorliegend verwendete mittels p-Amido-o-kresol, mittels p-Amidophenol erhält (Patent 163 239). *Karsten.*

II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung.

Chromgerbverfahren. (Nr. 164 243. Kl. 28*a*. Vom 21./6. 1901 ab. Emile Maertens in Providence [V. St. A.].)

Patentanspruch: Chromgerbverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Häute während oder nach der Gerbung der Einwirkung von Alkalinitriten in Lösung aussetzt. —

Bei dem Zweibadverfahren bewirkt der Zusatz von Nitrit im ersten Bade eine leichtere Reduktion im zweiten Bade. Schon im ersten Bade sehen die Häute anders aus, außerdem schrumpft das Leder nicht so zusammen wie sonst. Letzteres wird auch bei dem Einbadverfahren durch den Nitritzusatz erzielt. Eine Nachbehandlung mit Nitrit bewirkt eine schnellere Entsäuerung als andere zu diesem Zweck verwendete Substanzen, ohne Nachteile für das fertige Leder. *Karsten.*

Aus einem oder mehreren Salzen von Mineralsäuren bestehende Imprägnierflüssigkeit für Holz und andere Faserstoffe. (Nr. 163 817. Kl. 38*h*. Vom 15./5. 1904 ab. Karl Heinrich Wolman in Idaweiche, O.-Schl.)

Patentanspruch: Aus einem oder mehreren Salzen von Mineralsäuren bestehende Imprägnierflüssigkeit für Holz und andere Faserstoffe, gekennzeichnet durch den Zusatz eines Salzes einer schwächeren organischen Säure, zu dem Zwecke, die im Holz frei werdende Mineralsäure durch die an die organische Säure gebundene Base sofort zu neutralisieren. —

Bei der Imprägnierung von Holz mittels Salzen, wie Eisenvitriol, Kupfervitriol, Chlorzink usw., spaltet sich in Holz leicht freie Säure ab, die heftig zerstörend auf das Holz einwirkt. Nach dem vorliegenden Verfahren soll der Imprägnierflüssigkeit das Salz einer organischen Säure, beispielsweise Ammoniumacetat oder -formiat, zugesetzt werden. Bei der Abscheidung basischer Salze im Holz wird

dann nicht die Mineralsäure, sondern die organische Säure, deren Wirkung auf Holz sehr schwach ist, abgeschieden. Ein geeignetes Ammoniumacetat wird hergestellt durch Zusatz von rohem Ammoniak zu rohem Holzessig. *Wiegand.*

Verfahren zum Vulkanisieren und Härten von Holz. (Nr. 163 667. Kl. 38*h*. Vom 4./2. 1903 ab. William Powell in Greenfields [Engl.].)

Patentanspruch: Verfahren zum Vulkanisieren und Härten von Holz, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz zunächst mit einer Zuckerlösung getränkt, der Zucker dann unter teilweisem Karamelisieren zum Erstarren gebracht und danach das im Holz enthaltene Wasser durch künstliches Erhitzen, z. B. in warmem Luftstrom von 30—100°, ausgetrieben wird. —

Die Zuckerlösung enthält zweckmäßig 50 bis 250 kg braunen Rohrzucker auf 450 l Wasser. Nachdem das Holz genügende Zeit in der siedenden Lösung geblieben ist, läßt man es bis auf etwa 35° abkühlen. Während des Abkühlens nimmt es die Flüssigkeit begierig auf. Dann wird die überschüssige Lösung abgelassen und heiße Luft in die das Holz enthaltende Kammer einströmen gelassen. Die Temperatur in der Kammer, die anfänglich etwa 15° beträgt, soll bis auf etwa 70° oder darüber steigen. Der ganze Arbeitsgang kann etwa innerhalb 24 Stunden beendet werden. Durch das Verfahren wird weiches Holz in hartes verwandelt. Das Holz ist starr, wirft sich nicht und splittert nicht, quillt nicht auf und schrumpft nicht zusammen, selbst wenn es starken Temperaturunterschieden oder Dämpfen ausgesetzt ist. *Wiegand.*

Verfahren zur künstlichen Erzeugung der beim natürlichen Altern entstehenden Färbung des Holzes. (Nr. 164 892. Kl. 38*h*. Vom 23./8. 1904 ab. Ralf Kornmann in Freiburg i. Br.)

Patentanspruch: Verfahren zur künstlichen Erzeugung der beim natürlichen Altern entstehenden Färbung des Holzes, dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz mit einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und einer anorganischen Säure behandelt. —

Das Verfahren ist leichter anwendbar als eine Behandlung mit Ozon in geschlossenem Behälter, die vielleicht dieselbe Wirkung haben könnte. Eine bloße Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ohne Säure bringt die gewünschte Wirkung nicht hervor. Letztere kann auch mit keiner der bisher bekannten Farb- oder Oxydationsbeizen hervorgebracht werden. Die Behandlung geschieht durch Tränken oder Bestreichen des Holzes mit der frischen Lösung. Durch Wiederholung läßt sich die Tiefe des Tones steigern. Die Säure wird zweckmäßig durch Nachbehandlung mit Ammonium abgestumpft. Die Farbtöne lassen sich verändern, indem man in dem Holze gerbsaure Metallniederschläge in bekannter Weise hervorbringt. *Karsten.*

III. Rechts- und Patentwesen.

Zur Patentstatistik. (Pat.-, Must.- u. Zeichenw. **11**, 28 u. 104. 22./2. u. 29./3.)

1. Norwegen 1903 (1902 in Klammern).

Anmeldungen: Eingegangen 1312 (1258), angenommen 1065 (1117), abgewiesen 59 (129). Von den 1312 (1258) Anmeldungen stammten aus Norwegen 290 (269), aus Deutschland 373 (358), aus den Vereinigten Staaten 192 (151), aus Großbritannien 101 (95), aus Frankreich 61 (76).

2. Japan 1903 (1902 in Klammern).

Anmeldungen 3253 (3095), davon aus Japan 2923 (2781), aus dem Auslande 330 (314). Patente 1098 (871), davon Japan 801 (668), das Ausland 297 (203).

3. Schweiz 1903 (1902 in Klammern).

Anmeldungen 2923 (2749), Patente 2951 (2327). Von den erteilten Patenten entfielen auf Deutschland 897 (686), auf Frankreich 334 (281), auf die Vereinigten Staaten 198 (204), auf Großbritannien 164 (119).

4. Vereinigte Staaten von Nordamerika 1904 (1903 in Klammern).

Anmeldungen 52143 (50 213), Patente 30 934 (31 699). Von diesen entfielen auf Großbritannien 937, auf Deutschland 910, auf Frankreich 331. Am Ende des Jahres 1904 waren erteilt 748 567 Patente. *Bucherer.*

1. Mintz, 2. Edwin Katz, 3. B. Tolksdorf. Das Sachverständigenwesen auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes. (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht **10**, 65—88. März 1905. Berlin.)

Die in der Überschrift genannte Frage bildete den Gegenstand eines Berichtes (Mintz), eines Gegenberichtes (Katz) und einer nachfolgenden lebhaften Erörterung in der Versammlung des deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums am 23./2. 1905. Anschließend daran hat auch Tolksdorf sich über die gleiche Angelegenheit ausgesprochen. Veranlassung zu diesen eingehenden Erörterungen haben die Schwierigkeiten und Mißstände gegeben, die in mehrfacher Beziehung auf diesem Gebiete unseres Rechtslebens zutage getreten sind. Die wesentlichsten Punkte, die aus der großen Zahl von Gedanken und Anregungen hervorgehoben seien, sind die folgenden: Vielfach begehen die Gerichte bei der Abfassung des Beweisbeschlusses den Fehler, daß sie den Sachverständigen Fragen vorlegen, die lediglich durch die Gerichte zu entscheiden sind, und bei der Ernennung des Sachverständigen treffen sie häufig eine falsche Auswahl. Allerdings sind die Schwierigkeiten für die Gerichte deshalb besonders groß, weil der wirkliche Sachverständige nicht nur auf seinem technischen Gebiet Spezialist sein, sondern auch über die nötigen Kenntnisse auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes verfügen muß. Die Schwierigkeit der Auswahl wird erhöht durch die unzureichende Honorierung des Sachverständigen (§ 3 der Gebührenordnung setzt als Höchstbetrag 2 M für die Stunde fest). Auch die Bestimmung des § 18 des deutschen Patentgesetzes, wonach das Patentamt (d. h. die zuständige Beschwerdeabteilung) zur Abgabe von sogenannten Obergutachten berechtigt und verpflichtet ist, wurde von verschiedenen Seiten als unzweckmäßig bezeichnet, nicht allein deshalb, weil die Möglichkeit eines mündlichen Verkehrs zwischen Gericht und sachverständiger Behörde fehle, sondern weil überhaupt eine Mehrheit von Sachverständigen an Stelle eines einzigen zur Abgabe von Gutachten nicht ge-

eignet sei, was auch z. B. für den Königl. Preuß. Sachverständigenverein zutreffe. Die Meinung ging ferner bei einigen dahin, daß es im allgemeinen nicht wünschenswert sei, wenn Behörden (Patentamt, Hochschulen und dgl.) von den Gerichten um Namhaftmachung von Sachverständigen angegangen würden, da dieselben in der Regel nicht über die genügende Zeit oder Sachkenntnis(?) verfügten, um eine richtige Auswahl treffen zu können. Über den von Edwin Katz in die Form eines Antrags gekleideten Wunsch, es möchten die Gerichte über die sachgemäße Abfassung von Beweisbeschlüssen belehrt und eine besondere, dem Reichsamt des Innern zu unterstellende Auskunftsstelle geschaffen werden, die den Gerichten geeignete Sachverständige zu benennen hat, konnte mit Rücksicht auf die dagegen geäußerten Bedenken und die Schwierigkeiten der Sache ein Beschluß nicht gefaßt werden. *Bucherer.*

Paul Alexander-Katz. Das erschlichene Patent. (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht **10**, 33 bis 38. Februar 1905. Vortrag, gehalten in der Versammlung des Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums am 26./1. 1905. Berlin.)

In der Frage, unter welchen Voraussetzungen ist das erschlichene Patent mittels der Nichtigkeitsklage anfechtbar, vertritt Verf. die Anschauung, daß nach Ablauf der im § 28 Absatz 3 des Patentgesetzes festgesetzten fünfjährigen Frist ein auf mangelnde Patentfähigkeit (§ 10, Nr. 1) gestützte Anfechtung desselben nicht mehr möglich sei. Das subjektive Moment der Erschleichung übe auf seine Rechtsbeständigkeit keinerlei Einfluß aus. Es sei daher auch völlig gleichgültig, ob es sich bei der Erschleichung nur um eine passive „Verschweigung“ oder um ein aktives „Hinterhalten“ seitens des Patentinhabers bei der Anmeldung handle. Nach Ablauf der 5 Jahre sei es den sachverständigen Behörden (Patentamt und Reichsgericht) schlechterdings verwehrt, in eine Prüfung der Patentfähigkeit einzutreten; um so mehr also den ordentlichen Gerichten, die vielleicht im Verlauf eines Patentverletzungsprozesses von der beklagten Partei durch den Einwand der Erschleichung zu einer solchen Untersuchung veranlaßt werden könnten. Im Gegensatz dazu unterscheidet Kohler bezüglich der nachträglichen Anfechtbarkeit zwischen einer bloßen Verschweigung patenthindernder Umstände und dem arglistigen Hinterhalten von Schriftstücken, Forschungsmitteln und dgl. Wieder eine andere Meinung vertritt Isay: Erst nach Ablauf der fünfjährigen Frist sei das erschlichene Patent vor den ordentlichen Gerichten anfechtbar, vorher nur mittels der Nichtigkeitsklage. — Allgemein geteilt wird die Ansicht, daß nach der Vernichtung des erschlichenen Patents der frühere Inhaber den Verletzten gegenüber schadensersatzpflichtig ist. *Bucherer.*

F. Meili. Die patentrechtlichen Ansprüche eines Angestellten. (Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht **10**, 38—48. Februar 1905. Rechtsgutachten vom Februar 1904. Zürich.)

Sachverhalt: Der Ingenieur O. hatte eine neue Buchheftmaschine erfunden und das amerikanische Patent auf die Firma M. übertragen. Der Kläger J. hatte, als Schlosser in der Maschinenfabrik der beklagten Firma M. angestellt, die in ihrer ursprünglichen Form noch sehr mangelhafte Erfindung im Auftrag und mit den Hilfsmitteln der Firma so weit verbessert, daß erst durch seine erfinderische Tätigkeit die wirkliche Brauchbarkeit der Maschine erreicht wurde. Die Firma M. hatte durch einen höheren Lohn von 200 Fcs. monatlich die Leistungen des J. anerkannt, und dieser hatte durch Genehmigung einer Schlußabrechnung anscheinend aller weiteren Ansprüche sich begeben. Als die Firma M. die Verbesserungserfindung durch ein Zusatzpatent in Amerika schützen lassen und, den Vorschriften des amerikanischen Patentgesetzes gemäß, die Mitwirkung des J. dazu in Anspruch nehmen wollte, verweigerte J. seine Unterschrift. Die Firma M. wandte sich an den Bruder des J., der sich gleichfalls, wenn auch vergeblich, um die Verbesserung der Maschine bemüht, außerdem aber auch die Anregung zur weiteren Verfolgung der Erfindung gegeben hatte. Der Bruder des J. ging auf den Wunsch der Firma ein. Nun aber erhob J. Klage auf Anerkennung als Erfinder mit dem Rechte anzumelden, auf Nichtigerklärung der Patentübertragung und auf Schadensersatz. Verf. gelangt auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen, die im Original nachzulesen sind, zu einem für J. ungünstigen Ergebnis. Auch das Bezirksgericht zu Frauenfeld (Schweiz) wies die Klage ab. Dieses Urteil erlangte die Rechtskraft. *Bucherer.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Produktion der wichtigeren Mineralien und Metalle in den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Jahre 1905 stellte sich nach den vorläufigen Berechnungen wie folgt (sh. t = short tons zu je 907 kg l. t = long tons zu je 1016 kg, lbs. = Pfund zu je 453,6 g): Arsenik, weißer 875 (1904: 498) sh. t im Werte von 52 481 (29 504) Doll., Bauxit 47 173 (48 012) l. t i. W. von 200 485 (166 121) Doll., Brom 896 500 (879 312) lbs. i. W. von 313 775 (245 431) Doll., Carborundum 5 596 280 (7 060 380) lbs. zu je 0,10 Doll., hydraulischer Zement 4 500 000 (4 866 331) Barrels (zu je 300 lbs.) i. W. von 2 250 000 (2 450 150 Doll.), Portlandzement 31 000 000 (26 505 881) Barrels i. W. von 32 000 000 (23 355 119) Doll., Kupfersulfat 52 405 009 (63 234 557) lbs. i. W. von 2 751 263 (3 161 728) Doll., Vitriol 20 392 (16 956) sh. t i. W. von 142 744 (118 692) Doll., Flußspat 49 600 (36 452) sh. t i. W. von 295 650 (234 755) Doll. Graphit, künstlicher 4 439 700 (3 248 000) lbs. i. W. von 303 162 (217 790) Doll., kristallinischer 4 260 656 (4 357 927) lbs. i. W. von 170 426 (162 332) Doll., Eisenerz 44 054 197 (29 462 839) l. t i. W.

von 79 372 135 (51 559 868) Doll., Bleiweiß 130 192 (126 336) sh. t i. W. von 15 874 384 (13 899 913) Doll., Mennige 14 635 (13 938) sh. t i. W. von 1 858 645 (1 672 569) Doll., Kalkstein Dolomit (Flußmittel) 11 435 900 (10 657 038) l. t i. W. von 5 146 155 (4 702 768) Doll., Bleiglätte 13 111 (12 487) sh. t i. W. von 1 573 320 (1 248 691) Doll., Pyrite 189 201 (173 221) l. t i. W. von 650 412 (669 124) Doll., Zinkoxyd 65 403 (57 613) sh. t i. W. von 5 232 240 (4 524 031) Doll., Zinkerz (ausgeführt) 26 597 (35 911) sh. t i. W. von 738 532 (905 782) Doll. — Metalle: Kupfer 925 267 840 (817 715 005) lbs. i. W. von 145 257 798 (106 302 950) Doll., Gold 4 178 592 (3 904 986) Troy-Unzen (zu je 31,1 g) i. W. von 86 337 700 (80 723 200) Doll., Roheisen 23 010 625 (16 276 641) l. t i. W. von 382 666 694 (225 268 711) Doll., Blei 322 587 (302 204) sh. t i. W. von 30 368 340 (26 043 941) Doll., Quecksilber 30 256 (35 258) Flaschen (zu je 75 lbs.) i. W. von 1 173 932 (1 489 716) Doll., Silber 58 938 355 (57 786 100) Troy-Unzen i. W. von 37 437 643 (23 515 938) Doll., Zink 199 964 (181 803) sh. t i. W. von 23 523 765 (18 543 906) Doll. (Nachrichten für Handel und Industrie.)

Washington. Das Subkomitee des Ausschusses des Repräsentantenhause für den zwischenstaatlichen und ausländischen Handel beschloß, dem Kongreß eine Resolution zu unterbreiten, wonach die Interstate Commerce Commission beauftragt werden soll, eine Untersuchung über die Monopolisierung von Öl und Kohle durch eine Ringbildung von Eisenbahn- und anderen Gesellschaften anzustellen.

Wien. Im Reichsrat wurde vom Abgeordneten Sehnal und Genossen ein Antrag betreffend die Errichtung von Chemikerkammern eingebracht.

Im Januar haben sämtliche Zuckerfabriken Österreich-Ungarns die Rübenverarbeitung beendet. Seit Beginn der Kampagne stellt sich die Nettoerzeugung auf 1 410 000 t gegen 812 000 t im Vorjahre. Vom September bis Januar sind 418 000 t gegen 204 000 t i. V. zur Ausfuhr abgefertigt worden; hiervon entfallen 367 000 t auf Raffinaden und 10 000 t auf Rohzucker. Zum Konsum wurden 215 000 t gegen 184 000 t i. V. versteuert.

Von Anfang Mai bis zum 30./9. 1906 wird in Reichenberg eine Deutschböhmische Ausstellung stattfinden, welche ein umfassendes Bild deutscher Arbeit in Böhmen bieten, die Höhe der Entwicklung deutscher Industrie und deutschen Gewerbes in Böhmen kennzeichnen und deren überragenden Wert für die wirtschaftliche Wohlfahrt nicht nur Böhmens, sondern ganz Österreichs erhärten soll. N.

Die Kohlenfirmen Karl Königer & Sohn, Leopold Kaufmann und Gebrüder Jellinek sollen unter Beteiligung der Berliner Kohlenhandlungsfirma Cäsar Wollheim vereinigt werden. Die Gründe, welche die Berliner Firma zu diesem Schritt veranlaßt haben dürften, ergeben sich aus den Beziehungen, in denen sie zum Kohlenhandel Österr.-Ungarns steht. Nach offiziellen Aufstellungen sind im Jahre 1905 nach Österreich-Ungarn 596 741 Waggons schlesischer Heiz- und Industriekohle ausgeführt worden. Hiervon dürfte die Fa. Wollheim etwa den vierten Teil, also ca. 150 000 Waggons in Österreich-Ungarn absetzen.

Prag. Eine Gruppe von 40 nordböhmischen Zuckerfabriken beschloß, die Rübenpreise in der nächsten Kampagne mit 1,60 Kronen für den Doppelzentner festzusetzen.

Eine Anzahl von Rohzuckerfabriken erwarb von der Landwirtschaftlichen Kreditbank für Böhmen die Zuckerfabrik Kolleschowitz, die stillgelegt wird. Ihre Rübenverarbeitung wird den Nachbarfabriken zugeteilt.

Die Lobositzer A.-G. für vegetabilische Öle beschloß, 10% Dividende zu verteilen.

Berlin. Die Zuckerfabrik Kruschwitz ist abgebrannt. Sie ist ausreichend versichert. Bei einem Aktienkapital von 2½ Millionen zahlte die Gesellschaft in den letzten zwei Jahren 10 resp. 20% Dividende.

Emden. Ein neues Hochofenwerk wird hier errichtet auf einem günstig gelegenen Grundstück am Emdener Hafen, an dem Seeschiffe bis zu 10 m Tiefgang auf eine Länge bis 1 km landen können. Sowohl See- wie Kanalschiffe können ohne Umladung direkt am Hochofenwerk laden und entladen. Kohle und Koks können sowohl von England wie durch den Dortmund-Emskanal aus Rheinland-Westfalen bezogen werden. Für Eisenerze ist die Fracht nach Emden geringer, als nach allen anderen Seehäfen. Zunächst wird das Kapital auf 3 Mill. M festgesetzt.

Essen. Die deutsche Roheisenproduktion hat im Januar gegenüber dem Dezember 1905 um ein Geringes nachgelassen; die Minderproduktion entfällt auf Gießereiroheisen und Puddelroheisen, während die übrigen Sorten eine Mehrerzeugung aufweisen. Nach den Ermittelungen des Vereins Deutscher Eisen- und Stahlindustrieller betrug die Roheisenerzeugung in Deutschland und Luxemburg während des Januar 1906 insgesamt 1 018 461 t, gegen 1 029 084 t im Dezember 1905 und 766 209 t im Januar 1905.

Hamburg. Die Daten über die Petroleumgewinnung im Jahre 1905 sind z. T. schon erschienen. Danach hat die Weltgewinnung im Jahre 1905 gegen das Vorjahr sich wieder etwas gehoben. Von den nordamerikanischen Ölfeldern hat Kalifornien im Jahre 1905 35 671 000 (i. V. 28 476 025) Barrels gewonnen; Texas 30 404 263 (22 241 413) Barrels. Die Ziffern für die weiteren Ölbezirke stehen noch aus. Rußland gewann ungefähr 400 Mill. (615 Mill.) Pud. Den Hauptteil an dieser Gewinnung lieferten die Firmen Gebrüder Nobel, Mantascheff & Co., Société Caspienne (Rothschild). Galizien gewann im Jahre 1905 in Westgalizien, d. h. den Bezirken Potok, Rogi, Rowne, Tarnawa und Krosno 1 604 454 dz, in Ostgalizien, d. h. den Bezirken Borislaw, Tustanowice, Schodnica Urycz und Mraznita 6 413 510 dz, zusammen 8 017 964 (8 271 167) dz. Die Vorräte am 31./12. 1905 beliefen sich auf 5 140 215 (4 219 562) dz. Rumänien gewann im Jahre 1905 521 856 (426 543) t. An der Gewinnung für 1905 waren beteiligt die Steaua Romana mit 204 456 t, die Bustenari mit 94 668 t, die Internationale mit 51 050 t, die Telega Oil mit 45 602 t, die Campina

Digitized by Google

Moreni mit 31 425 t. In Borneo endlich gewann man 421 695 t (285 720).

Kattowitz. Nach dem Bericht des Oberschlesischen Stahlwerksverbandes über die Lage hat der Markt in Walzerzeugnissen in den letzten Wochen sich in derselben Weise wie bei Beginn des laufenden Jahres entwickelt. Die unausgesetzte starke Nachfrage mußte eine Aufbesserung der Preise zur Folge haben. Zwischen dem Durchschnitts- und Tagespreis ergibt sich ein derartiger Unterschied, daß Händler und Verbraucher zunächst eine abwartende Stellung einnehmen, um ihre Maßnahmen der weiteren Entwicklung des Marktes anzupassen. Die Werke sind bis zur vollen Ausnutzung ihrer Anlagen besetzt, so daß die Lieferfristen im Durchschnitt acht bis zehn Wochen betragen.

Die oberschlesische Kohlenkonvention hat eine Änderung herbeigeführt, indem Förderkohlen im allgemeinen nicht mehr geliefert werden; dagegen ist eine Anzahl neuer Mischungen festgelegt, die unter der Bezeichnung „Mischförder" zur Versendung kommen werden.

Handelsnotizen.

Aachen. Der Abschluß der Rheinisch-Nassauischen Bergwerks- und Hütten-A.-G. in Stolberg weist einen Überschuß von 2 911 755 M (i. V. 2 574 727 M) auf. Die Abschreibungen sind auf 477 962 M (402 670 M) festgesetzt worden, so daß ein Reingewinn von 2 433 793 M (2 172 057 M) verbleibt. Die Dividende beträgt 24% (22%). Die Gruben lieferten 4155 t (5148 t) Bleierze und 17 366 t (19 573 t) Zinkerze. Auf der Zinkhütte Birkengang wurden dargestellt: 9977 t (10 350 t) Rohzink und 1118 t (1119 t) Zinkstaub. Die Produktion an Schwefelsäure von 60° Bé betrug 17 598 t (16 219 t). Die Produktion der Bleihütte Binsfeldhammer betrug 11 841 t Handelsblei (12 101 t) und 15 765 kg Silber (15 491 kg).

Berlin. Gelegentlich der Bilanzfestsetzung bei den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken A.-G. ist man, und zwar in der nebenher betriebenen Holzabteilung, auf Inkorrektheiten gestoßen, die der Verwaltung zu der Suspendierung zweier Angestellter vom Amt und einer nochmaligen Aufnahme der Holzbestände Anlaß gaben. Die sämtlichen das eigentliche Geschäft der Gesellschaft bildenden keramischen Abteilungen sind von dem Vorkommnis unberührt. Auch dürfte die Dividende voraussichtlich in ungefähr derselben Höhe wie die im Vorjahre auf das erhöhte Aktienkapital festgestellt werden. Der Betriebsgrad und der Aufträgebestand der Gesellschaft sind im übrigen zurzeit sehr befriedigend.

Die Elektrochemischen Werke, G. m. b. H., deren sämtliche Anteile im Besitze der Bank für elektrische Unternehmungen in Zürich sind, und deren Anlagen in Bitterfeld und Rheinfelden pachtweise von der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron betrieben werden, erzielte aus Verpachtung, Gewinnbeteiligung und eigener Fabrikation (Oxalsäure) einen Bruttogewinn von 1 050 436 M (i. V. 739 360 M), wozu an Vortrag 41 736 M (67 222 M) kommen. Anleihezinsen erforderten 202 500 M (wie i. V.). Unkosten 85 494 M. Zu Abschreibungen auf Patentkonto wurden verwandt 50 891 M (34 733 M). Es bleibt ein Reingewinn von 757 287 M (548 929 M), von dem 385 000 M als 7% Dividende verteilt werden.

Unter der Firma: Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H. wurde von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft und W. C. Heräus-Hanau ein neues Unternehmen begründet, das die Fabrikation einer verbesserten Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas betreiben wird. Der Vorteil der Lampen ist ihr geringer Stromverbrauch.

In der Generalversammlung der Berliner Spritfabrik, A.-G. in Liqu., die bekanntlich in den Besitz der Zentrale für Spiritus-Verwertung übergegangen ist, wurde die mit 5453 M Verlust abschließende Liquidationsbilanz vorgelegt. Der Vermögensbestand beziffert sich auf 415 902 M oder annähernd 83% des Aktienkapitals, wovon 80% bereits ausgeschüttet sind.

Dresden. Nach dem Rechenschaftsbericht der A.-G. für Tafelglasfabrikation, W. Hirsch, Radeberg, hat sich die Lage der Industrie durch teilweisen Zusammenschluß der Tafelglasfabrikanten etwas gebessert, sie läßt aber immerhin noch viel zu wünschen übrig. Während die Herbstmonate früherer Jahre meist flottes Geschäft brachten, trat im Sommer und Herbst des Berichtsjahres außergewöhnliche Stille ein. Das gegen das Vorjahr bessere Gewinnergebnis ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß es möglich war, den Umsatz um über 100 000 M zu erhöhen. Der Warengewinn beträgt 176 553 M (i. V. 141 529 Mark); die Unkosten haben sich von 82 507 M auf 84 822 M erhöht. Die Dividende wird mit 4% (i. V. 2%) in Vorschlag gebracht. Gegenwärtig ist die Gesellschaft in Radeberg sowohl als auch in Schmölln zu angemessenen Preisen genügend beschäftigt.

Die Portland-Zementwerke Saxonia in Glothe erzielte einen Reingewinn von 203 956 M (1904: 141 604 M), aus dem 8% Dividende ($5^1/_2$%) zur Verteilung gebracht werden sollen. Die Aussichten für 1906 werden als günstig bezeichnet; die Produktion ist zu etwas höheren Preisen bereits verschlossen.

Hamburg. Die Varziner Papierfabrik verkaufte im Jahre 1905 6 210 987 kg Papier zu 2 208 201 M. Der Bruttogewinn beträgt 470 632 M (i. V. 452 981 M), die Abschreibungen 112 933 M (122 563 M) und der Reingewinn 284 260 Mark (273 280 M), woraus eine Dividende von 20% zur Verteilung gelangt. In das neue Geschäftsjahr ist die Gesellschaft vollbeschäftigt eingetreten.

Kattowitz. Die seit längerem andauernden Verhandlungen zwischen der Kattowitzer A.-G. für Bergbau und Hüttenbetrieb und dem Grafen Tiele-Winckler betreffs Ankaufes der Preußengrube, sind zu befriedigendem Ende geführt worden, so daß Aufsichtsrat und Generalversammlung demnächst darüber beschließen werden. Gleichzeitig ist eine Verständigung über den Ankauf der im Felde der Ferdinandsgrube bei

Kattowitz gelegenen Grundstücke erzielt worden. Der Kaufpreis für die Grube usw. soll etwa 32 Mill. Mark betragen, für die neue Aktien der Kattowitzer A.-G. vom Verkäufer übernommen werden sollen. — Die Preußengrube ist seit dem Jahre 1905 in Betrieb; sie ist durch ihre gute Frachtlage und ihren Reichtum besonders an Kokskohlen für die Gesellschaft von größter Bedeutung.

Die Huldschinskyschen Hüttenwerke in Gleiwitz planen eine Vergrößerung ihrer Bessemerei und ihrer Martinstahlgießerei, sowie die Errichtung einer Kleinbessemerei auf dem Platze der stillgelegten Bessemerei und der zu verlegenden Eisengießerei.

Köln. Die seit längerer Zeit im Konkurs befindliche Chem. Fabrik Opladen, A.-G., wurde in öffentlicher Versteigerung von einem Kölner Konsortium für 297 000 M erworben.

Hier wurde unter der Firma: Deutsche Gesellschaft zur Verwertung von Zuckerschnitzeln (Patent Steffen) G. m. b. Haft., mit einem Kapital von $1^1/_2$ Mill. M ein neues Unternehmen gegründet zur Verwertung der deutschen Patente von Karl Steffen in Wien betreffend das Brühverfahren bei der Saftgewinnung und der Futtererzeugung in den Zuckerfabriken.

Der Gesamtumsatz der A.-G. Gerresheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye, betrug im abgelaufenen Jahre 11 957 204 M. Der Reingewinn stellt sich nach Bestreitung von 411 181 M (i. V. 402 745 M) Abschreibungen auf 791 262 M (544 420 M) und gestattet die Verteilung von 10% ($7^1/_2$%) Dividende. Als Zweck der Kapitalerhöhung wird angegeben, daß die Verwaltung beabsichtigt, die Herstellung der Nebenerzeugnisse auf eine breitere Grundlage zu stellen, auch durch Hinzufügung eines neuen Erzeugnisses. Für 1906 glaubt die Verwaltung bei regelmäßigem Betriebe ein noch besseres Resultat in Aussicht stellen zu können.

Leipzig. Auf der Tagesordnung der am 12./3. stattfindenden Generalversammlung der Porzellanfabrik Triptis steht ein Antrag auf Statutenänderung, wonach es der Gesellschaft künftig gestattet sein soll, auch im Auslande Verkaufs- und Betriebsstätten oder Niederlassungen zu betreiben. Der außerordentlichen Generalversammlung liegt ein Antrag auf Erwerb eines anderen Unternehmens und zu diesem Zwecke Erhöhung des Grundkapitals um 1 Mill. M vor.

Magdeburg. Die von 89 Aktionären besuchte Generalversammlung der Zuckerraffinerie Barby beschloß, das Aktienkapital um 200 000 M auf 600 000 M zu erhöhen. Die Aktionäre verzichteten auf das ihnen zustehende gesetzliche Bezugsrecht. Die neuen Aktien sollen zu pari ausgegeben werden. Die Inbetriebsetzung der Zuckerraffinerie Barby ist nunmehr gesichert.

Der Geschäftsbericht der Gewerkschaft Carlsfund hebt hervor, daß das Jahr 1905 ein sehr günstiges war. Der Absatz an Kalisalzen erfuhr eine derartige Steigerung, daß trotz des Eintritts der Werke Großherzog von Sachsen, Desdemona und Sigmundshall in das Kalisyndikat nicht nur keine Abnahme, sondern sogar ein Zuwachs in der Beschäftigung der Gewerkschaft eintrat. Die Beteiligungsziffer ging infolge der neuen Beitritte von 28,91 auf 26,81 zurück. Der Absatz der Gewerkschaft betrug 139 910 dz K_2O (i. V. 126 455 dz). Nach Abzug der Unkosten usw. verbleibt ein Gewinn von 1 124 730 M (912 477 M), von dem 316 733 M (332 820 M) für Abschreibungen verwandt wurden, 700 000 M (425 000 M) als Ausbeute, 71 030 M (47 344 M) als Gewinnanteile zur Verteilung gelangen; 5000 M (— M) werden der Unterstützungskasse zugewiesen und 31 966 M (7312 M) vorgetragen. Die Gewerkschaft Carlsfund will von der hannoverschen Klosterkammer das Bergwerkeigentum an einem in seine Gerechtsame hineinragenden Landzipfel kaufen. Der Fiskus will dem Wunsche von Carlsfund nur dann nachkommen, wenn der Ankauf für eine gesunde Entwicklung der Gesellschaft unbedingt notwendig ist. Infolgedessen fand mehrfach eine Befahrung des Werks durch staatliche Organe statt. Das hat das Gerücht von einer bevorstehenden Verstaatlichung des Werks veranlaßt und dadurch eine bedeutende Kurssteigerung der Kuxe der Gewerkschaft herbeigeführt. Das Gerücht entbehrt jedoch jeder Begründung. Auch andere Verstaatlichungen sind seitens der Regierung nicht beabsichtigt.

Staßfurt. Zu der Einigung des Kalisyndikats mit den drei neuen Werken (s. diese Z. **19**, 358 [1906]) tragen wir nach, daß die Herabsetzung des Preises sich auf 12,4%igen Kainit bezieht und unter gleichzeitiger Streichung der sogenannten Notstandsvergütung vom 1./5. 1906 ab in Kraft tritt. Die auf Anregung des Herrn Schmidtmann einzuführende 16%ige Rohsalzmarke wird zum gleichen Einheitspreis für das Kaliprozent bezahlt. Ein weiterer Punkt der Abmachungen ist die Bestimmung, daß, falls die ergriffenen Maßnahmen nicht genügen, um die übermäßige Gründung von minderwertigen Kaliwerken zu beschränken, nach einem Jahre neue Verhandlungen mit Herrn Schmidtmann zu pflegen sind. Wird dann keine Einigung erzielt, so hat ein Schiedsgericht des Syndikats über die Frage zu entscheiden.

Der Gesamtabsatz der Werke des Kalisyndikats betrug auf K_2O berechnet 1905: 4 820 229 dz, gegen 4 191 422 dz 1904, also 13% mehr.

Es besteht die Aussicht, daß die Schwierigkeiten in der Bromkonvention, die bereits an Bedeutung eingebüßt haben, vollkommen beigelegt werden. Ein neues Arrangement in der Chlormagnesiumkonvention wird als guter Anfang hierzu angesehen. Zwischen der Bromkonvention und der Chlormagnesiumkonvention ist eine Einigung erzielt; die Preise werden sämtlich wieder auf die frühere Basis erhöht.

Der Abschluß der Kaliwerke Aschersleben ergibt nach Abschreibungen in Höhe von 933 678 M (i. V. 1 506 178 M) einen Reingewinn von 1 601 370 M (1 460 624 M). Hiervon werden dem gesetzlichen Reservefonds zum Zwecke seiner Füllung 115 126 M und den Spezialreserven 178 284 M zugeführt. Die Dividende beträgt 10% (wie in den letzten Jahren).

Der Aufsichtsrat der Kaliwerke Aschersleben schlägt der Generalversammlung den Erwerb von einem Viertel der Anteile des Kaliwerks

Sollstedt, die Herr Schmidtmann zum Selbstkostenpreise für ungefähr $^3/_4$ Mill. M zur Verfügung stellt, aus bereiten Mitteln vor.

Bei der Kalibergwerkgewerkschaft Großherzog von Sachsen erhöhte sich der Versand bis Ende 1905 auf ca. 400 Waggons pro Monat. Die Chlorkaliumfabrik zur Verarbeitung von 3000—4000 dz pro Tag wird ungefähr im Mai 1906 dem Betrieb übergeben werden. Das untere Lager wurde an drei Stellen durch Bohrungen untersucht und in jedem Bohrloche mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von $4^1/_2$ m und einem Chlorkaliumgehalt von 22% durchbohrt. Die Jahreseinnahmen stellen sich auf 293 370 M. Nach Angabe des Vorstandes dürfte mit der Ausbeuteverteilung voraussichtlich im Juni begonnen werden.

Die Gewerkschaft Wilhelmshall verteilt für Februar wieder 100 M Ausbeute für den Kux.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Kölner Bergwerksverein	25	25
Portlandzementfabrik Hemmoor	0	—
Rositzer Zuckerraffinerie	6	8
Hoffmanns Stärkefabriken, A.-G. in Salzuflen	12	12
A.-G. für Pappenfabrikation, Charlottenburg	0	2
Hasseröder Papierfabrik, A.-G. zu Heidenau	6	5
Dresdner Albuminpapierfabrik	8	8
Genußscheine M	32	40
Vereinigte Fabriken photographischer Papiere in Dresden	10	12
Genußscheine M	35	40
Färberei Glauchau, A.-G.	8	—
Vereinigte Berlin-Frankfurter Gummiwarenfabriken	9	9
C. Müller, Gummiwarenfabrik, A.-G. in Berlin	9	9

Aus anderen Vereinen.

54. ordentliche Generalversammlung des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland.

Die diesjährige Generalversammlung des Vereines der Spiritusfabrikanten in Deutschland wurde am 16./2. in Berlin abgehalten und vom Vorsitzenden, Rittergutsbesitzer v. Grass (Klanin) mit der üblichen Ansprache eröffnet. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. M. Delbrück erstattete hierauf als Geschäftsführer des Vereins den Jahres- und Kassenbericht. Nach Erledigung verschiedener geschäftlicher Angelegenheiten referierte Geh.-Rat Delbrück zunächst über die Arbeiten des vergangenen Jahres. Der Vortragende knüpfte an den im Herbst 1905 gefeierten 80. Geburtstag des Nestors der deutschen Landwirtschaftswissenschaft, Prof. Julius Kühn, Halle, an, und berichtete über die gleichzeitig abgehaltene Enthüllungsfeier des Maercker-Denkmals. Das Berliner Institut für Gärungsgewerbe sei in seinem Uranfange auf die Schule zurückzuführen, die die landwirtschaftliche Versuchsanstalt Halle unter Maerckers Leitung gebildet hat. Auch das Jahr 1906 sei ein Jubeljahr für die landwirtschaftliche Wissenschaft. Vor genau 100 Jahren wurde durch Albrecht Thaer die erste auf wissenschaftlicher Grundlage ruhende landwirtschaftliche Unterrichtsanstalt in Möglin errichtet, aus der sich später die Königl. Landwirtschaftliche Hochschule in Berlin entwickelte.

Während das Jahr 1904 und seine Kartoffelmißernte auf die Entwicklung der Verwertung des Spiritus und der Kartoffeltrocknung hemmend einwirkte, habe die besonders günstige Ernte des Jahres 1905 wieder einmal die unabweigerlich notwendige Eröffnung neuer Absatzgebiete für den Überschuß der Kartoffelproduktion vor Augen geführt. Der Verein der Spiritusfabrikanten müsse ebenso wie der Verein der Stärkeinteressenten den Neubau von Kartoffeltrocknereien, nicht von Brennereien oder Stärkefabriken propagieren. Dies sei das einzige Mittel, welches eine Gesundung des Brennerei- und Stärkegewerbes und eine dauernd günstige Gestaltung des Kartoffelmarktes herbeiführen könne. Über die Arbeiten der einzelnen Abteilungen berichtete Geheimrat Delbrück:

In der wirtschaftlichen Abteilung hat Dr. Behrend zwei wirtschaftliche Arbeiten veröffentlicht und zwar „Deutschlands Kartoffelerzeugung und Verbrauch in Gegenwart und Zukunft" und „Spiritus contra Petroleum". Behrend empfiehlt eine Erhöhung der Petroleumzölle. Diese Erhöhung der Zölle würde eine Erhöhung der Petroleumpreise nicht herbeiführen, wenn durch Bereitstellung genügender Mengen von billigem Spiritus ein teilweiser Ersatz des Petroleums durch Spiritus erfolgen könnte. Den erhöhten Zoll, der dem Reiche zugute kommen würde, müßten dann die außerdeutschen Produzenten tragen. Behrend empfiehlt ferner die Einführung eines Petroleummonopols im Deutschen Reich.

Das Analytische Laboratorium (unter Leitung des Herrn Dr. Hanow) erledigte im Jahre 1905 insgesamt 757 Aufträge der Mitglieder (91 Aufträge mehr als im Jahre 1904). — Das Stickstofflaboratorium untersuchte im Jahre 1905 2263 Gersten auf den Eiweißgehalt. Für Brenngerste sei hoher Eiweißgehalt das Merkmal, für Braugerste niedriger Eiweißgehalt. Die Gersten des Vorjahres weisen durchwegs ein Ansteigen des Eiweißgehalts auf. Die Feuerungstechnische Abteilung, die unter Leitung des Herrn Dr. Mohr steht, untersuchte im Jahre 1905 175 Brennstoffproben. Die Bestimmungsmethoden, insbesondere zur Bestimmung des Schwefels wurden weiter ausgebildet. Die Abteilung untersuchte ferner 256 Spirituslampen in ca. 200 000 Brennstunden. Über Denaturierungsmittel wurden sehr eingehende Arbeiten ausgeführt. U. a. wurde die Heranziehung der hochsiedenden Bestandteile der Pyridinbasen der Billigkeit halber empfohlen. Die Denaturierungsfrage wurde auch in bezug auf den Grad der Verharzung der Dochte behandelt. Es wurde ferner gefunden, daß eine Mischung von Alkoholäther dem Dochte größere Lebensdauer verleiht. Eine Arbeit von Dr. Heinzelmann zeigt, daß das Angreifen von Metallteilen der Lampen und der Motore von den Denaturierungsmitteln herrührt. Insbesondere ist es aus-

ländischer Holzgeist, welcher in dieser Beziehung wenig günstige Eigenschaften besitzt. Dr. Heinzelmann gibt in seiner Arbeit auch Mittel und Wege an, um den Holzgeist von den für die Metallteile direkt schädlichen Bestandteilen (Estern) zu befreien. — Eine Arbeit von Dr. Mohr behandelt den Leuchtwert der im Kleinhandel käuflichen Petroleumsorten. Dr. Mohr kommt zu der Annahme, daß für jede Petroleumsorte eigentlich eine besondere Lampe verwendet werden müßte. Insbesondere werde mit der Bezeichnung „Salonöl" sehr viel Unfug getrieben, denn in vielen Fällen zeichne sich diese Sorte von Petroleum nicht durch besseres Brennen aus. Dr. Mohr kommt in seiner Arbeit zu dem Schlusse, daß der Verbrauch für die Lichteinheit bei Petroleum ungefähr doppelt so hoch sei als bei Spiritus. — In der unter Leitung von Dr. Lange und Dr. Henneberg stehenden Versuchsbrennerei und Hefenzuchtanstalt wurden im Jahre 1905 288 Maischungen ausgeführt. Eine neue Anstellhefe für Preßhefefabriken wurde in Reinkultur gezüchtet. Eingehende Untersuchungen wurden ausgeführt über die Verwendung von Ameisensäure und Formaldehyd als Reiz- und Schutzkörper für Kunsthefe. Mit beiden Stoffen wurden ausgezeichnete Resultate erzielt. — Prof. Dr. Lindner setzte im abgelaufenen Jahre seine Assimilationsversuche für Stickstoffverbindungen mit verschiedenen Hefenrassen fort. Er fand u. a. daß die sogenannte rote Hefe selbst Salpetersäure zu verarbeiten vermag. — Die unter Leitung von Dr. Parow stehende Abteilung für Stärkefabrikate hat ebenfalls mehrere wissenschaftliche Arbeiten durchgeführt (über die wir in unserem Berichte über die Versammlung des Vereins der Stärkefabrikanten in Deutschland referieren. Anm. der Redaktion). Die Abteilung für Essigfabrikation, die von Dr. Rothenbach geleitet wird, gelang u. a. der Nachweis der Enzymarbeit der Essigbakterien zu führen. Reinkulturen für die Schnellessigfabrikation konnte von der Abteilung hergestellt werden. Geheimrat Delbrück weist unter Bezugnahme auf die Arbeiten der Abteilung für Essigfabrikation darauf hin, daß in Bälde neue, für das ganze Reich gültige Polizeiverordnungen zu erwarten seien, welche den Kleinverkehr mit konz. Holzessigsäure gänzlich verbieten. Zum Schlusse seiner hochinteressanten Ausführungen erwähnte Geheimrat Delbrück, daß der Herr Landwirtschaftsminister dem Institut für Gärungsgewerbe je 5000 M als Beihilfe zur Durchführung der Arbeiten der Kartoffelkulturstation und der Gerstekulturstation bewilligt habe, eine Mitteilung, die mit lebhaftem Beifall aufgenommen wurde.

Der Bevollmächtigte des Brennerausschusses des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten, Herr Gans Edler zu Putlitz, berichtete hierauf über die wirtschaftliche Lage der Spiritusbrennereien. Der Vortragende knüpfte an seinen vorjährigen Bericht an und bemerkte, daß die hohen Preise des Vorjahrs auf den Absatz des Spiritus schädigend einwirkten und eine Kürzung des Kontingents um 7,5% zur Folge hatten. Nach Ansicht des Vortragenden ist bei der nächsten Neukontingentierung ein Kontingentsrückgang von 10—20% zu erwarten. Die diesjährige Spiritusproduktion werde möglicherweise den bisherigen Durchschnitt um mehr als 10 Mill. Liter überschreiten. Ein Neubau von Brennereien sei gegenwärtig nicht zu empfehlen. Am 1./10. 1908 laufe der Vertrag der Spirituszentrale ab. Verhandlungen über eine Erneuerung seien jedoch schon im Zuge. Der neue Vertrag werde nur auf fünf Jahre abgeschlossen werden. Die Ausführungen des Vortragenden wurden von lebhaftem Beifall begleitet.

Am 16./2. fand in Berlin auch die **1. Generalversammlung des Verwertungsverbandes Deutscher Spiritusfabrikanten** statt. Die Generalversammlung stimmte einigen Satzungsänderungen zu, welche notwendig waren, um die Rechtsfähigkeit des Verwertungsverbandes herbeizuführen. Technische Fragen wurden auf der Versammlung nicht berührt.

Dr.—z.

---

24. Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland. Am 15./2. fand in Berlin die 24. Generalversammlung des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland statt. Den Vorsitz führte Ritterschaftsrat von Freier (Hoppenrade), der bei seiner Begrüßungsansprache auf die Schritte hinwies, welche der Verein im vergangenen Jahre gegen die Erschwerung des Verbrauches von Stärkesirup und Stärkezucker getan hat.

Dr. Parow berichtete hierauf über die Maßnahmen, welche getroffen werden, um der ungerechten Beurteilung des Stärkesirups und des Stärkezuckers entgegenzutreten. Redner hat im Auftrage des Vereins eine Denkschrift veröffentlicht, welche darauf hinweist, daß die Schwierigkeiten, welche man der Anwendung von Stärkesirup und Stärkezucker zur Bierbereitung und zur Marmeladefabrikation entgegenstellt, ganz unbegründet sein. Die Notwendigkeit der Anwendung von Stärkesirup und Stärkezucker wird in der Denkschrift eingehend dargetan. Der Verein habe auch eine Petition an den Reichstag gerichtet, in welcher auf die schweren Schäden des Surrogatverbotes hingewiesen und die Ablehnung des Surrogatverbotsantrages beantragt wurde.

Dr. Parow berichtete ferner über die Arbeiten und Neuerungen auf dem Gebiete der Fabrikation von Stärke und von Stärkefabrikaten. U. a. wurde ein Apparat zur ununterbrochenen Scheidung von Stärke in hochverdichtetem Zustande und Wasser resp. Rückständen, ein Absatzverfahren zur Gewinnung von Stärke aus Stärkemilch sowie eine Siebeinrichtung zum Auswaschen von Stärke aus stärkehaltigen Materialien besprochen.

Die chemischen Untersuchungen, über die Dr. Parow ferner berichtete, betrafen in erster Linie die Untersuchung englischer Marmeladen auf Stärkesirup. Diese Untersuchungen ergaben, daß ca. 60% aller englischen Marmeladen, und zwar nicht nur die billigsten Sorten, sondern auch die teueren, Stärkesirup enthielten. Durch diese Untersuchungen sei bewiesen, daß die Anwendung von Stärkesirup zur Herstellung von Marmeladen berechtigt sei. Demnach sei es auch sehr ungerecht, wenn man die mit Stärkesirup hergestellten Marmeladen als „verfälschte" bezeichne. Der Stärkesirup bilde ein gesundes Volksnahrungsmittel und seine Verwendung sei auch zur Herstellung anderer Nahrungs- und Ge-

nußmittel durchaus zu empfehlen. — An diesen Bericht knüpfte sich eine längere, sehr lebhafte Diskussion, in der Nahrungsmittelchemiker Dr. Baier sein in der Markthallenzeitung veröffentlichtes vernichtendes Urteil über den Stärkesirup vertrat, während gegen seine Auffassung von seiten der Herren Bieler, Benary, Frederici und Parow scharf opponiert wurde.

F. Benary (Neu-Cölln) berichtete hierauf über den Kartoffelbau und die Kartoffelmehlfabrikation in den holländischen Vereinskolonien. Dr. Behrend (Berlin) referierte über die wirtschaftlich Lage der Stärkeindustrie. Die Kartoffelernte des Jahres 1905 sei eine der größten gewesen, die wir je gehabt hatten. Sie wurde nur von der des Jahres 1901 übertroffen. Hingegen sei die Qualität der geernteten Kartoffeln eine geringe gewesen, da die Kartoffeln sich als wenig haltbar erwiesen. Redner weist darauf hin, daß nach zehn Jahren voraussichtlich ein Kartoffelüberschuß von 28 Mill. dz vorhanden sein werde, dessen Verwertung den Kartoffeln verarbeitenden Industrien zufallen müsse. Dementsprechend müsse auch die Stärkefabrikation eine bedeutende Ausdehnung erfahren. Da das Auslandsgeschäft kaum eine Möglichkeit zur Ausdehnung des Exportes biete, so müsse man auf Mittel und Wege sinnen, um den Inlandskonsum zu vergrößern. Zu diesem Zwecke sei es notwendig, dem Vorurteil gegen die Verwendung der zuckerartigen Stärkefabrikate entgegenzutreten, insbesondere auch der unberechtigten Stellungnahme einzelner Nahrungsmittelchemiker, die in der Verwendung von Stärkesirup zur Marmeladenfabrikation eine Verfälschung sehen wollen. — An den Vortrag schloß sich eine interessante Diskussion. Zum Schlusse der Beratungen des „Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland" berichtete noch Prof. Dr. von Eckenbrecher über die Anbauversuche der Deutschen Kartoffelkulturstation im Jahre 1905. *Dr.—z.*

Am 21./2. fanden in Berlin auf Einladung des **Ausschusses für die Begründung einer chemischen Reichsanstalt**[1]) zwei Sitzungen statt. Am Vormittag stellte das Hauptkomitee in eingehender Beratung die Tagesordnung für die Sitzung fest, die am Nachmittag unter Teilnahme von über 150 Vertretern der chemischen Wissenschaft und Industrie sowie aller anderen chemischen Berufskreise in der Aula der Universität abgehalten wurde. Der Vorsitzende, Herr Geheimrat Prof. Dr. Emil Fischer betonte in seiner Begrüßungsansprache, welch außerordentliche Bedeutung das Zusammenarbeiten von chemischer Wissenschaft und Technik in Deutschland auch in materieller Beziehung gewonnen habe. Die nach dem Vorgang von Liebig begründeten Unterrichts- und Forschungslaboratorien der Hochschulen könnten aber, besonders bei der steigenden Konkurrenz des Auslandes, fernerhin nicht allen Bedürfnissen der angewandten und technischen Chemie genügen. Es fehle dazu an Mitteln und an Zeit in den wesentlich dem Unterricht geweihten Arbeitsstätten. Es sei Sache des Reiches, hier mit Gründung einer wissenschaftlichen Anstalt, die im engsten Zusammenhang mit der chemischen Praxis und Technik steht, einzugreifen.

[1]) Vgl. diese Z. **19**, 272 (1906).

Geheimrat Prof. Dr. Nernst gab sodann einen Bericht über die Erfolge, die die Agitation des Ausschusses bisher bei den Regierungen der Bundesstaaten und den Vorständen der wissenschaftlichen und technischen Vereine gehabt hat; die Vereine haben mit einer Ausnahme dem Plane rückhaltlos zugestimmt und eine Fülle von Aufgaben für das neue Institut namhaft gemacht.

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald führte im Anschluß an seine amerikanischen Erfahrungen die Notwendigkeit des Zustandekommens der Anstalt sehr drastisch aus; die in Deutschland reichlich disponible wissenschaftliche Energie müsse nutzbar gemacht werden; sie sei ein Besitz, durch den wir Amerika mit allen seinem Reichtum an Bodenschätzen und Geld überlegen wären.

Im Namen der Technik setzte Prof. Dr. Duisberg auseinander, was man sich in den Kreisen der Praktiker von dem neuen Institut verspräche, und daß man hier auch bereit sei erhebliche Opfer dafür zu bringen.

Ihre Zustimmung bekundeten sodann noch Reichstagsabgeordneter Schlumberger und Geh. Hofrat Prof. Dr. Bunte, der besonders für Berlin als Ort der Anstalt eintrat. Einige Bedenken über die Stellung des neuen Instituts gegenüber schon bestehenden Anstalten mit z. T. ähnlichen Aufgaben äußerten Proff. Dr. Martens und Heyn, sie möchten seine Wirksamkeit auf rein wissenschaftliche Aufgaben beschränkt sehen; E. Fischer bemerkt hierzu, daß die gutachtliche Tätigkeit durchaus nebensächlich sein werde.

Geheimrat Prof. Dr. Warburg weist auf die Wichtigkeit des Zusammenarbeitens der physikalisch technischen und chemischen Reichsanstalt hin, und hebt hervor, daß keine von beiden dem Materialprüfungsamt Konkurrenz machen würde.

Es wurde sodann beschlossen, daß eine chemische Reichsanstalt, mit dem Sitze in Berlin, zu gründen sei, daß der engere Ausschuß eine Petition in diesem Sinne an den Reichskanzler richten und alle weiteren Schritte zur Verwirklichung des Planes treffen solle.

Betreffs der Kosten betonten die Herren Dr. Oppenheim und Prof. Dr. Muthmann, daß die vom Ausschuß angesetzten Summen (1,6 Mill. M für den Bau ohne Bauplatz und jährlich 216 000 M für sächliche und persönliche Ausgaben) voraussichtlich nicht reichen würden, sondern erheblich höher gegriffen werden müßten.

Ein Abendessen im Savoy-Hotel gab den Teilnehmern an der Sitzung die erwünschte Gelegenheit zu weiterer Aussprache. *R.*

Personalnotizen.

Der Chemiker Dr. K. M. von Bose, Prokurist der Fa. Gehe & Co. zu Dresden, feierte am 20./2. sein 50jähriges Doktorjubiläum.

Friedrich Meyer, Regierungsbauführer in Aachen, Dozent für konstruktive Hüttenkunde, ist der Professorentitel verliehen worden.

Dr. med. Kasimir Panek, Lemberg, Do-

zent für Hygiene, und Dr. Georg Leopold Modrakowski, Dozent für Pharmakognosie, ist der Professorentitel verliehen worden.

Der Direktor der Bergakademie, Geh. Bergrat Prof. Schmeisser, Berlin, ist zum Berghauptmann und Direktor des Königl. Oberbergamtes zu Breslau ernannt worden.

Oberbergrat Bornhardt, Bonn, ist zum Direktor der Königl. Bergakademie und geologischen Landesanstalt zu Berlin ernannt worden.

Der Chefchemiker der Bradford Dyers Association, Dr. Paul Moritz Krais, hat seine Stellung infolge beiderseitiger Übereinkunft aufgegeben und kehrt nach Deutschland zurück.

Am 14./2. ist Herr Rafael Spitzer, Gesellschafter der chemischen Fabrik Dr. A. Spitzer & L. Wilhelm, im Alter von 36 Jahren in Wien gestorben.

Neue Bücher.

Arzneitaxe, deutsche, 1906. Amtliche Ausg. (93 S.) 8°. Berlin, Weidmann 1906. Geb. in Leinw. M 1.20

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftl.-gemeinverständlicher Darstell. 8°. Leipzig, B. G. Teubner. Jedes Bändchen M 1.—; geb. in Leinwand M 1.25

— Vater, Rich., Bergakad.-Prof. Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Wärmekraftmaschinen. Mit 48 Abb. (VI, 136 S.) 1906.

Ebeling, Max, Oberrealschuloberl., Dr. Lehrbuch der Chemie und Mineralogie für höhere Lehranstalt. 2. Teil. Organische Chemie. (VIII, 202 S. mit 63 Abb. u. 1 farb. Taf.) gr. 8°. Berlin. Weidmann 1906. Geb. M 2.80

Ergebnisse der Physiologie. Hrsg. v. L. Asher u. K. Spiro. IV. Jhrg. 1. u. 2. Abt. Biochemie, Biophysik u. Psychophysik. (XII, 907 S. m. 49 Abbildg.) Lex. 8°. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1905. M 25.60

Fischer, Vict. Grundbegriffe und Grundgleichungen der mathematischen Naturwissenschaft. (VIII, 108 S. m. 12 Fig.) gr. 8°. Leipzig, J. A. Barth 1906. M 4.50

Garbasso, A., Prof. Vorlesungen über theoretische Spektroskopie. Mit 65 Fig. u. 1 Taf. im Text. (VIII, 256 S.) gr. 8°. Leipzig, J. A. Barth 1906. M 7.—; geb. in Leinw. M 8.—

Goppelsroeder, Friedr. Anregung zum Studium der auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse. (VII, 239 S.) gr. 8°. Basel, Helbing & Lichtenhahn 1906. M 6.—

Holfert, J., Dr. Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen u. Chemikalien. Eine Sammlg. der im Volksmunde gebräuchl. Benenngn. u. Handelsbezeichngn. 4., verb. u. verm. Aufl. Bearb. v. G. Arends. (IV, 230 S.) 8°. Berlin, J. Springer 1906. Geb. in Leinw. M 4.—

Bücherbesprechungen.

Über radioaktive Energie vom Standpunkt einer universellen Naturanschauung. Von Prof. Hermann Krone. Mit einem Anhang: Licht. „Die Rolle des Lichtes in der Genesis" aus Krones „Hier und Dort". Enzyklopädie der Photographie, Heft 52. 32 S. Halle a. S. 1905. Wilhelm Knapp. M 1.—

Daß die wunderbaren, sich immer mehr häufenden Erscheinungen der Radioaktivität phantasiereiche Gemüter leicht zum Philosophieren und zum Aufstellen kühner Ideen über die ersten und letzten Dinge anregen, kann man wohl verstehen. Jedoch sind solche Spekulationen für die Erweiterung unseres Naturerkennens immer fruchtlos geblieben und haben oft sogar hemmend gewirkt. Nur in seinem kritischen Empirismus, nicht aber in seinem transzendentalen Idealismus ist Kant für die philosophische Behandlung der Naturwissenschaften vorbildlich gewesen. —

Der Verf. stellt nach einer kurzen Schilderung der radioaktiven Erscheinungen 10 Thesen auf: über die unerforschliche Kraft des Universums, über den Gottesbegriff und den neutestamentlichen Logosbegriff, über die Zweckmäßigkeit, Ordnung, Güte und Gerechtigkeit als Inbegriff jener Kraft, über Zeit und Raum, Kraft und Stoff, Makrokosmos und Mikrokosmos. Auf Grundlage dieser Thesen werden über das Wesen der Strahlungsvorgänge Behauptungen aufgestellt, deren experimentelle Beweisführung immer mehr anzustreben sei.

Der Referent kann sich nicht zu einer solchen Naturphilosophie, zu einer derartigen Vermengung von Wissen und Glauben bekennen. Es wäre daher zwecklos, mit dem Verf. über Einzelheiten zu rechten. Letzterer freilich wird den Zweiflern die von ihm zitierten Worte des Evangelisten Johannes entgegenhalten: „Und das Licht scheint in der Finsternis, und die Finsternis hat es nicht begriffen".

Liesche.

Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Von Johannes Brode. Halle a. S. Wilhelm Knapp. M 2.50

In der als Habilitationsschrift in Karlsruhe verwendeten Abhandlung schildert der Verf. zunächst in zwei Kapiteln unsere bisherigen Kenntnisse der „Luftverbrennung" nach ihrer theoretischen wie praktischen Seite — ungefähr in der Art, wie es in den jüngst in dieser Zeitschrift erschienenen Referaten von Neuburger und dem Berichterstatter geschehen ist — um dann zur Beschreibung seiner eigenen Untersuchungen überzugehen. Hier erhalten wir eine auch für den Nichtelektrotechniker verständliche Schilderung der komplizierten Verhältnisse in der Hochspannungsflamme und sehen dann, wie eine große Summe von einzelnen Beobachtungen zu dem Schlusse führen, daß das Bestimmende für die Stickoxydausbeute nicht die Temperatur des Bogens ist, sondern die größere oder geringere Geschwindigkeit, mit der die erhitzten Gase auf Temperaturen kleiner Reaktionsgeschwindigkeit abgekühlt werden. Eine Berechnung der Wirtschaftlichkeit der verschiedenen möglichen Verfahren zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs beschließt das kleine Buch, das klare Darstellung fremder Arbeiten mit frischer Schilderung eigener Untersuchungen verbindet.

Bodenstein.

Instrumente zur Messung der Temperatur für technische Zwecke. Von Otto Bechstein. Hannover, Gebrüder Jänecke. M. 1.80

Auf dem knappen Raum von 4 Bogen Oktav gibt der Verf. einen Überblick über technisch verwendete Thermometer und Pyrometer. Luftthermometer werden nur gestreift, Bolometer und einige weitere Apparate nicht erwähnt, entsprechend ihrer Unverwendbarkeit für technische Zwecke. Flüssigkeits-

thermometer; Maximum- und Minimumthermometer; Tonpyrometer, Metall und Graphitpyrometer; Wasserpyrometer; Knallpyrometer; Optische Temperaturschätzung; Optische Pyrometer; Elektrische Widerstandspyrometer; Thermoelektrische Pyrometer; Fernthermometer und endlich Handhabung der Temperaturmesser, das sind die Kapitel, in denen in präziser Weise zunächst jeweils die wissenschaftlichen Grundlagen der verschiedenen Instrumente, dann ihre praktischen Ausführungsformen geschildert werden. Bei aller Kürze sind die Darlegungen überall äußerst klar, die wissenschaftlichen auch dem in ihnen weniger bewanderten verständlich, die praktischen durch 61 durchgehends sehr gute Abbildungen erläutert, kurz das Büchlein gibt trotz seiner Kürze einen ungemein klaren und anschaulichen Überblick über das behandelte Gebiet und kann zur Orientierung wärmstens empfohlen werden. *Bodenstein.*

Le Four Electrique. Son origine, ses transformations et ses applications. Forces naturelles. Electro-Metallurgie. Chimie par voie sèche. Par Adolphe Minet, Paris, Hermann. M. 4.—

Der erste Band des auf 6 Bände berechneten Werkes liegt vor in einem Umfange von 76 Seiten im Format dieser Zeitschrift. Er gibt nach einigen einleitenden Worten in seiner ersten Hälfte einen Überblick über die Entwicklung der schmelzflüssigen Elektrolyse und der elektrothermischen Verfahren, die bis zum Jahre 1886 bekannt geworden sind, Laboratoriumsarbeiten und Vorläufer der späteren technischen Verfahren. Dieser Teil ist nicht gerade sehr übersichtlich geschrieben, aber es ist immerhin möglich, sich an der Hand seines Textes und seiner zahlreichen Abbildungen ein ungefähres Bild des behandelten Gebietes zu machen. Der zweite Teil wird eingeleitet mit der Bemerkung, daß das Studium des elektrischen Ofens sowohl chemische wie physikalische Kenntnisse erfordert. „Wenn die dem Elektro-Metallurgisten nützlichen chemischen Kenntnisse beschränkt sind oder leicht von einem Physiker erworben werden können, so wird der Chemiker dagegen Mühe haben, eine vollständige Darstellung der unumgänglich nötigen physikalischen Begriffe zu finden, die man selten in einem Werk zusammengestellt trifft (doch findet man sie in den Traités usw. par A. Minet, Béranger Paris)." Diesen Begriffen ist nun der zweite Teil des Bandes gewidmet, der mit der Erklärung von Zentimeter, Gramm, Sekunde beginnt und mit der Berechnung der Spannung aus der Wärmetönung nach der Thomsonschen Regel und Le Blancs Messungen von Zersetzungsspannungen endet. Die Menge der Unklarheiten und Widersprüche, die dies Kapitel enthält, macht den Chemiker bedauernswert, der aus ihm die notwendigen Kenntnisse zu schöpfen versucht. Hier nur ein paar Beispiele: auf Seite 67 und 68 wird ganz sachgemäß auseinandergesetzt, daß die Thomsonsche Regel, welche die zur Trennung einer Verbindung aufzuwendende elektrische Energie der bei ihrer Bildung frei gewordenen Wärme gleich setzt, nur eine angenäherte Gültigkeit besitzt, daß an ihrer Stelle der Satz von Helmholtz und Gibbs zu benutzen ist und guten Anschluß an den Versuch liefert. In allerunmittelbarster Folge — Seite 69 — werden in einer großen Tabelle elektromotorische Kräfte mittels der Thomsonschen Regel berechnet, ohne eine Andeutung, daß die erhaltenen Werte nur angenäherte sind. Auf Seite 64 findet sich folgende — dem Referenten unverständlich gebliebene — Berechnung der Kraft des Daniellschen Elements:

Kupfer/Kupfersulfat gesättigt	+0,070 Volt
Kupfersulfat/Zinksulfat, gesättigt	—0,095 „
Zinksulfat gesättigt /Zink	+0,430 „
Zink/Kupfer	+0,750 „
	1,155 Volt.

„Der Wert ist 5% höher als in praxi, solche Differenzen kommen häufig vor". Dabei steht auf Seite 50 die Tabelle von Neumann, und in dieser

Kupfer/Kupfersulfat, normal	—0,515
Zink/Zinksulfat, normal	+0,524

Das ergibt für die elektromotorische Kraft des Daniell, mit beiderseits normaler Konzentration der Salze, 1,039, äußerst nahe dem wahren Wert; warum also obige phantastische Rechnung?

Noch zwei Charakteristika des Buches seien hervorgehoben, erstens die Nonchalance, mit der fremde Eigennamen behandelt werden (Halle-à-Salle, Ableg, Cooper-Coles, Loveloy — regelmäßig, kein Druckfehler — Zeiss et Cie) und als ein Vorzug die meist sehr gut ausgeführten Portraits von 8 Pionieren des elektrischen Ofens, die das Buch zieren, an der Spitze — — Herr Minet.

Die späteren Bände sollen die technischen elektrothermischen Prozesse und schmelzflüssigen Elektrolysen, sowie die Chemie der Hochspannungselektrizität behandeln; hoffen wir, daß wir über sie Günstigeres werden berichten können. *Bodenstein.*

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig. **Band 64**: Sichtbare und unsichtbare Strahlen von Prof. Dr. W. Markwald und Prof. Dr. R. Börnstein. Mit 82 Abbilgungen im Text.

Das Büchlein gibt den Inhalt eines Vortragszykluses wieder, welcher für ein meistens aus Handwerkern bestehendes Publikum bestimmt war.

Bei der geringen Vorbildung, die hier vorausgesetzt werden durfte, war es notwendig, erst einiges über Wellenbewegungen im allgemeinen zu sagen. Es folgen dann die Kapitel über Schallwellen, Lichtstrahlen, unsichtbare Strahlen des Spektrums, zu denen auch Kathoden-, Kanal- und Röntgenstrahlen gezählt werden, elektrische Strahlen und radioaktive Strahlen. Das kleine interessant geschriebene Buch ist mit zahlreichen guten Abbildungen versehen, die größtenteils bekannten Lehrbüchern, unter Quellenangabe, entnommen sind.

— **Band 76**: Chemie in Küche und Haus von Prof. Gustav Abel. Mit Abbildungen im Text und einer mehrfarbigen Doppeltafel. Dem Buche liegt eine Reihe von Vorträgen zugrunde, die der Verf. im Auftrage der Württ. Zentralstelle für Gewerbe und Handel im Kgl. Landesgewerbemuseum zu Stuttgart gehalten hat, und bei denen insbesondere auch eine Belehrung

der Damen bezweckt wurde. — Den ersten Teil bildet ein elementar gehaltenes Lehrbuch der Chemie, während der zweite sich mit der Anwendung der Chemie in der Haushaltung befaßt. Es wird hier zunächst einiges über Feuer, Küche, Kochgeschirre, Heizung, Beleuchtung und Ernährung gesagt, dann werden die Nahrungsmittel und Genußmittel hinsichtlich ihrer Herstellung, Aufbewahrung und ihres Nährwertes einer eingehenden Besprechung unterzogen.

Das Buch enthält vieles auch für den Chemiker Interessante, insbesondere auch eine große Anzahl nützlicher Winke für die Zubereitung der Speisen.

H.

Sammlung Göschen: Elektrochemie. Erster Teil: Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Figuren. Von Dr. H. Danneel. G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung. Leipzig 1905.

Obwohl an guten Lehrbüchern der Elektrochemie kein Mangel ist, wird doch das Erscheinen dieses Büchleins vielen sehr willkommen sein, besonders denen, die nicht die Zeit finden, ein größeres Lehrbuch durchzuarbeiten. Auch für Repetitionen scheint uns das Werkchen sehr geeignet. Es ist trotz seines geringen Umfanges sehr ausführlich und in allen Teilen leicht verständlich. Hoffentlich läßt der 2. und 3. Band nicht allzulange auf sich warten.

O. H.

Die Aufgaben der Photochemie. Von R. Luther. (Antrittsvorlesung gehalten an der Universität zu Leipzig am 26. Juli 1905.) gr. 8°. 18 S. Leipzig, J. A. Barth. 1905. M —.80

In der vorliegenden gedankenreichen Studie betont der Verf. die Notwendigkeit einer sorgfältigen Bearbeitung des bisher recht stiefmütterlich behandelten Gebietes der Photochemie. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die photochemischen Prozesse der Assimilation und der Erregung der Gesichtswahrnehmung die wichtigsten Naturvorgänge für unser körperliches und wirtschaftliches Leben darstellen. Ferner müssen wir als das Zukunftsproblem der Technik die Ermittlung von Methoden zur rationellen Ausnutzung der Energie der Sonnenstrahlung ansehen. „Wenn einst unsere Kohlenlager zur Neige gehen, wenn alle Wasserfälle mit Turbinen belegt sind, wenn die Klimadifferenzen und die Wärme des Erdinneren für Kraftmaschinen ausgenutzt sind, dann wird die Menschheit sich auf die Sonne besinnen, dann wird Sonnenlicht im Preise steigen, und die vollkommenere Ausnutzung desselben wird zur Lebensfrage werden". Zur Lösung dieses Problems gehört aber eine gründliche Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie; unsere bisherigen Errungenschaften auf diesem Forschungsgebiet sind jedoch leider noch sehr geringe.

Im großen und ganzen gehören die anorganischen und organischen photochemischen Vorgänge in die Klasse der Oxydations-Reduktionsprozesse. Als Hauptsatz der Photochemie betrachtet man gegenwärtig das Gesetz: Nur solche Lichtarten können auf einen Stoff photochemisch wirken, die von ihm absorbiert werden. Aber wir wissen nicht mit Sicherheit, ob die Absorption der Komponenten der Reaktion das maßgebende ist, oder die Absorption des in Reaktion begriffenen Systems — falls diese sich überhaupt von der ersteren unterscheidet, was z. B. Bunsen und Roscoe behaupten. Wichtig ist jedenfalls die Tatsache, daß es spezifisch lichtempfindliche Stoffe gibt, wie Chromsäure, Chlor usw., die im Licht stets rascher wirken, wie im Dunkeln; dabei wird die photochemische Wirksamkeit des Chlors in allen Fällen durch Sauerstoff herabgesetzt. Sehr bemerkenswert erscheint ferner der Umstand, daß die meisten gefärbten Stoffe sich relativ reaktionsfähig erweisen, und daß speziell alle rasch wirkenden Oxydations- und Reduktionsmittel gefärbt sind. Färbung ist bedingt durch selektive Absorption, und Absorptionsvorgänge beruhen jedenfalls auf Resonanz der Elektronen, und da ein Oxydations-Reduktionsvorgang in einer Wanderung elektrischer Ladungen besteht, so können wir sagen: Leichtbewegliche elektrische Ladungen (Elektronen) bedingen sowohl Lichtabsorption wie auch Reaktionsfähigkeit.

Bezüglich der Gesetze der photochemischen Dynamik und Statik ist zu bemerken, daß das Licht in den weitaus häufigsten Fällen nur die Geschwindigkeit einer auch im Dunkeln möglichen Reaktion erhöht; bei näherem Studium dieser Fälle beobachten wir aber die eigentümliche Erscheinung der photochemischen Induktion, sowie die sehr bemerkenswerte Tatsache, daß ein geringer Überschuß eines der Reaktionsprodukte die Geschwindigkeit herabsetzt, wofür in der Dunkelchemie kein Analogon existiert. Während in den Fällen, bei denen das Licht nur beschleunigend wirkt, das auch im Dunkeln eintretende Gleichgewicht erreicht wird, gibt es Reaktionen, die zu einem vom Dunkelgleichgewicht verschiedenen Endzustand führen. Hier leistet das Licht Arbeit gegen die chemischen Kräfte; das im Licht sich herstellende stationäre oder dynamische Gleichgewicht, zu dessen Aufrechterhaltung ständige Zufuhr von Energie nötig ist, geht im Dunkeln über in ein statisches, wahres Gleichgewicht. Das stationäre photochemische Gleichgewicht kann im Gegensatz zum wahren Dunkelgleichgewicht durch Katalysatoren verschoben werden. Zu den katalytisch beeinflußten Lichtreaktionen scheint die Kohlensäurespaltung durch grüne Pflanzen zu gehören. Ohne Frage wird gerade das Studium derartiger umkehrbarer photochemischer Prozesse am ehesten zur Erkenntnis der Umwandlungsgesetze zwischen chemischer und strahlender Energie führen.

Karl Schaum.

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 19./2. 1906.

10*a*. Sch. 24 477. Verfahren und Vorrichtung zum Ablöschen und Fortschaffen von frisch aus Verkohlungs- oder **Verkokungsöfen** (besonders stehenden) gezogenem Koks in einer den Öfen vorgelagerten Rinne oder dgl. F. Aug. Schulze, Halle a. S., Lafontainestr. 25. 5./10. 1905.

10*c*. S. 18 688. Verfahren und Vorrichtung, in einem Arbeitsgange aus nassem **Torf** und dgl. trockene **Briketts** herzustellen. Theodor Seemann, Tilsit. 3./11. 1903.

12*d*. D. 15 315. Vorrichtung zum Reinigen des **Filterbeetes** bei Sandfiltern. Dampfkesselfabrik vorm. Arthur Rodberg, A.-G., Darmstadt. 5./11. 1904.

Digitized by Google

Klasse:

12e. Sch. 24 003. Einsatzkörper für **Reaktionstürme** und dgl. Reinhold Scherfenberg, Berlin-Schöneberg, Akazienstr. 12. 30./6. 1905.

12i. C. 12 974. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von **Natriumpersulfat** aus Natriumsulfat. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und Dr. Erich Müller, Dresden. 27./8. 1904.

12q. F. 20 909. Verfahren zur Darstellung von n-alkylierten o- und m-**Aminobenzoesäurealkaminestern.** Zus. z. Anm. F. 20 079. (M). 15./11. 1905.

18b. Q. 405. **Schmelzofen** für schmiedbaren Guß und Stahlguß. Horst Edler von Querfurth, Schönheiderhammer. 27./3. 1901.

22a. O. 5017. Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren **Monoazofarbstoffs.** Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 18./11. 1905.

40c. B. 40 989. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von **Cermetall** und der übrigen sogenannten Ceritmetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym usw.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle. Dr. Wilhelm Borchers, Aachen, Ludwigsallee 15, und Dr. Ing. Lorenz Stockem, Nürnberg, Paradiesstr. 18. 23./9. 1905.

57b. Z. 4451. Verfahren zur Erzeugung **naturfarbiger,** photographischer und photomechanischer **Reproduktionen.** Karl Gustav Zander, London. 3./2. 1905.

57d. G. 21 571. Verfahren zur Herstellung von **photomechanischen Druckformen,** bei denen die durch Entwicklung freigelegten Stellen drucken. Bogdan Gisevius, Berlin, Linkstr. 29. 13./5. 1905.

80a. H. 33 832. Presse zur Herstellung von **Briketts,** Kalksandsteinen und dgl. mit einem mehrere Preßformen enthaltenden den Preßstempeln gegenüber hin- und herbewegbaren Preßformschlitten. Wilhelm Surmann, Köln, Richard-Wagnerstr. 37. 22./9. 1904.

82a. K. 28 733. **Trommelofen** zum Rösten, Brennen und Trocknen von Stoffen aller Art, bei dem das Gut durch Schwenken des mit abwechselnd im entgegengesetzten Sinne übereinander angeordneten Sohlen versehenen Ofens um eine wagerechte Achse selbsttätig durch den Ofen gefördert wird. August Klingbiel, Kalk. 14./1. 1905.

Reichsanzeiger vom 22./2. 1906.

4a. P. 17 660. **Glühkörperhalter** für Invertglühlichtlampen mit schwingbarem Brennerrohr. Fa. Julius Pintsch, Berlin. 19./9. 1905.

6b. G. 21 187. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von **Würze** aus Maische mittels Schleuderns. Zus. z. Pat. 165 002. M. Güttner, Chemnitz, und R. Baeger, Ehrenberg bei Altenburg, S.-A. 5./4. 1905.

8a. K. 29 092. **Zerstäubervorrichtung** mit Bürstenwalze für Flüssigkeiten. Paul Klaebe, Dresden-N. 4./3. 1905.

8h. Sch. 22 317. Verfahren zur Herstellung von **Papiertapeten.** J. Scheffer-Hoppenhöfer, Sundern bei Hüsten i. W. 14./6. 1904.

8h. W. 22 384. Maschine zur Herstellung von **Linoleumdeckmassestücken.** Fr. Walton, London. 17./6. 1904.

10a. H. 36 095. **Schachtofen** zum Verkohlen von Torf, Holz oder dgl. mit Überleitung der entwickelten Gase in die Feuerung. M. von Hatten, Lemitten bei Wormditt. 9./9. 1905.

Klasse:

12d. M. 27 295. **Zentrifugenfilter** mit einer Anzahl von an Armen der Zentrifuge aufgehängten Schleudergefäßen. Dr. L. Küller, Wien. 10./4. 1905.

12b. B. 40 600. Verfahren zur Reduktion von **Azobenzol,** dessen Homologen und Derivaten. Dr. M. Bodenstein, Leipzig. 29./7. 1905.

12b. E. 11 112. Verfahren zur Darstellung von p-**Aminobenzoesäurealkaminestern.** Zus. z. Anm. E. 10 430. (M). 23./8. 1905.

12q. F. 19 941. Desgleichen. (M). 10./3. 1905.

17f. M. 26 643. Verfahren zum **Kühlen** bzw. Trocknen größerer **Luftmengen** nach dem System der Trockenrohrkühlung mit mehreren Kammern. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln. 23./12. 1904.

18a. R. 20 945. Verfahren zum **Brikettieren** mulmiger **Eisenerze** durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung. Zus. z. Pat. 163 465. Thomas Rouse und Hermann Cohn, London. 15./11. 1904.

22b. B. 37 528. Verfahren zur Darstellung von **Farbstoffen** der **Anthracenreihe.** (B). 25./3. 1904.

22b. F. 19 809. Verfahren zur Darstellung eines blaugrünen **Säurefarbstoffs** der **Anthracenreihe.** (By). 11./2. 1905.

22i. D. 15 672. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffs aus **Kleber.** Dr. E. Donath, Leipzig. 7./3. 1905.

23f. Sch. 24 219. Vorrichtung zur Herstellung von **Seifenstangen,** bei der auswechselbare Kühlrohre in den Zuführungsraum für die flüssige Seifenmasse münden. Zus. z. Pat. 167 306. Ph. H. Schrauth jr., Frankfurt a. M. 3./6. 1905.

26a. A. 11 267. Ofen zur Erzeugung von **Leuchtgas** mit knieförmig gekrümmten oder geknickten Retorten. Adolfs Hütte, Crosta. 23./8. 1904.

26a. B. 37 887. Verfahren zur Gewinnung von **Leuchtgas** und dichtem Koks aus Staubkohle. Fürstliche Bergwerksdirektion, Schloß Waldenburg i. Schl. 13./8. 1904.

27c. F. 18 218. Kompressor zum **Pressen** von **Gasen** mittels Flüssigkeit. Sebastian Ziani de Feranti, London. 20./11. 1903.

27d. W. 24 726. **Dampfdruckheber** für Luft. Josef Wildemann, Berlin, Steglitzerstr. 22. 8./11. 1905.

31b. R. 20 487. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von **Sandformen** durch Preßluft. H. Röchling, Hagen i. W. 8./12. 1904.

39b. C. 12 836 und 12 863. Verfahren zur Herstellung **zelluloidähnlicher** Massen. Dr. Claeßen, Berlin, Dorotheenstr. 45. 21./6. und 1./7. 1904.

40a. K. 26 893. Vorrichtung zur Verhütung von **Flugstaubbildung** in **Röstöfen** mit übereinander liegenden Herden und gesonderten Durchgängen für die aufsteigenden Gase und das niederfallende Erz. Zus. z. Pat. 165 270. E. Wilhelm Kauffmann, Köln. 1./3. 1904.

40a. M. 23 526. Verfahren zur **Abröstung** von **Zinkblenden** ohne Benutzung von kohlenstoffhaltigem Brennstoff. Zus. z. Pat. 160 694. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk bei Köln. 19./5. 1903.

42i. K. 29 956. **Metallthermometer** mit einer aus zwei verschiedenen Metallen hergestellten Spirale. Fritz Kaeferle, Hannover. 18./7. 1905.

42l. Z. 4306. Verfahren zur **Analyse** von **Gasgemischen.** Fa. Carl Zeiß, Jena. 8./8. 1904.

Klasse:

49f. G. 21 073. Verfahren zum **Löten** von **Aluminium** bzw. aluminiumreichen Legierungen mittels Vor- und Hauptlot. Otto Kuhn und Robert Gebhardt, Brunnenstr. 96, und Heinrich Grabert, Köpenickerstr. 70a, Berlin. 11./3. 1905.

57b. S. 20 181. Mit aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammenges. Mehrfarbenfilter versehene **lichtempfindliche Platte** zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben. Société Anonyme des Plaques et Papieres Photographiqus A. Lumière et ses fils, Lyon. 25./10. 1904. Priorität vom 17./12. 1903. Frankreich.

65a. R. 20 307. **Acetylenentwickler** für aufblasbare Rettungs- und Schwimmgürtel. E. Reinhold, Ivenfleth bei Glückstadt. 25./10. 1904.

80b. D. 16 371. Verfahren zur Ausnutzung des Abdampfes aus **Steinhärtekesseln.** J. Dränert, Eilenburg. 27./10. 1905.

81c. M. 28 364. Verpackungskorb für **Glasballons** und dgl. mit eingehängtem Einsatze. Zus. z. Zusatzpat. 146 089. A. Mauser, Köln-Ehrenfeld. 12./10. 1905.

88b. T. 10 744. Einrichtung zur **Erzeugung** eines gleichmäßigen **Luft-** oder **Gasdrucks** mittels eines durch eine Wassersäulenmaschine angetriebenen Schraubentrommelgebläses. H. Tigler, G. m. b. H., Oberhausen, Rhld., und H. Keitel, Düsseldorf-Gravenberg. 21./10. 1905.

89c. N. 7783. Verfahren zum Schützen der Kupfer- oder Messingrohre in den **Heizkörpern** der in der Zuckerindustrie verwendeten stehenden **Verdampfapparate** vor der Zersetzung durch Brüdendämpfe oder darin enthaltene schädliche Gase. K. von Nießen, Berlin. 6./4. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Bewe für Gasglühlichtstrümpfe. Bernhard & Winzer, Berlin.

Bleimit für Farben, Lacke. Fa. M. Wiener, Hamburg.

Cystan für Heilmittel. Königl. privil. Apotheke zum goldenen Adler, St. Pawel, Berlin.

Estoral für chemisch-pharmazeutische Produkte Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.

Jodofan für Arznei-, Desinfektionsmittel. Dr. A. Horowitz, Berlin.

Kurtin für diverse chemisch-technische Produkte usw. Fa. K. v. Köppel, Pasing (Bayern).

Magnus für Seifen, Parfümerien, kosmetische und pharmazeutische Präparate. P. Noy, Aachen.

Pädotheon für medizinisch-diätetische Präparate. Fa. Gustav Schoder, Feuerbach.

Ruktan für Heilmittel. Dr. August Nold und Anton Sachs, Diez a. d. Lahn.

Stella für Bronzefarben. Fa. Wilhelm Schlemme Nürnberg.

Stradella für chemische Produkte für medizinische, photographische, hygienische Zwecke usw. N. Bermann, Berlin.

Patentliste des Auslandes.

Abwasserreinigungsapparat. Adams. Engl. 8944/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Verfahren zum Behandeln von **Abwässern** und anderen Abfallprodukten. Cameron & Commin. Engl. 27 249/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Masse zum Reinigen von **Abwässern.** Swallow, Swallow & Filburn. Engl. 12 092/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Neuerungen an **Chloratsprengstoffen.** L. Thomas. Frankr. 359 562. (Ert. 25.—31./1.)

Quecksilbersalze der **Chlorsäure** und Verfahren zu ihrer Herstellung. Emil Wörner. Amer. 811 193. Übertr. I. D. Riedel, A.-G., Berlin. (Veröffentl. 13./1.)

Verfahren, um Abfallösungen, die **Cyan** und **Sulfocyanverbindungen** enthalten, unschädlich zu machen. Nördlinger & Nördlinger. Engl. 1764/1906. (Veröffentl. 22./2.)

Apparat zur Behandlung von **Baumwollsamenhülsen** oder ähnlichen, faseriges Material enthaltenden Abfallprodukten. Knopf & Bremer, Baumwollwerke, Carl Knopf & Co., Kommanditgesellschaft. Engl. 12 650/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Behandeln **bituminöser Stoffe,** Harze, Öle, Wachse und dgl. Braschler-Kurtz. Engl. 11 191/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Herstellung **blauer Farbstoffe** durch Oxydation auf der Faser. (M). Frankr. 359 637. (Ert. 25.—31./1.)

Herstellung von **Dialkylmalonylharnstoffen.** (M). Engl. 26 275/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Desinfektionsmasse. M. J. Manix, Kansas City, Mo. Amer. 811 074. (Veröffentl. 13./1.)

Apparate zur kontinuierlichen **Destillation** von Flüssigkeiten. J. Fischer. Frankr. 359 533. (Ert. 25.—31./1.)

Gewinnung von **Edelmetallen** aus Schwefelerzen. E. C. Pohlé, Reno, Nev. Amer. 811 085. (Veröffentl. 13./1.)

Verfahren zur Verzögerung des Aufwallens einer geblasenen Charge von geschmolzenem **Eisen.** Gebauer & Zenses. Engl. 13 626/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Sintern von zerkleinertem **Erz** oder Flugstaub. L. Davison. Amer. 811 040. Übertr. American Sintering Company, Chicago, Ill. (Veröffentl. 13./1.)

Verfahren und Apparat zum Schmelzen von **Erzen,** Eisensand und dgl. und darauffolgende Überführung in Stahl und andere Metalle oder Legierungen. Anderson. Engl. 6091/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Stampfmechanismus für **Erzzerkleinerer.** W. S. MacKinney, Chicago, Ill. Amer. 811 079. (Veröffentl. 13./1.)

Entfernung von **Farbe** und Firnis. C. Ellis. Amer. 811 044. Übertr. Chadeloid Chemical Company, New-York, N. Y. (Veröffentl. 13./1.)

Herstellung von **Fettsäuren** aus Fettsäureestern. Vereinigte Chemische Werke, A.-G. Engl. 25 680/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Filter. Méran frères. Frankr. 359 529. (Ert. 25.—31./1.)

Gaserzeuger. Bowman & Southworth. Engl. 5008/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Apparat zur ununterbrochenen Extraktion von **Gerbstoffen.** Bögel. Engl. 18 338/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Herstellung von **Glühmänteln.** Wiederhold, Jersey City, N. J. Amer. 811 017. (Veröffentl. 13./1.)

Glühkörper aus Tantaldraht für elektrische Glühlampen. Siemens & Halske, A.-G. Engl. 18 403/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Isolationsmaterial. G. Kelly, Hinsdale, Ill. Amer. 811 227. (Veröffentl. 13./1.)

Kautschukmasse. Marter. Engl. 16 691/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Apparat zur Erzeugung von **Keimung.** Kasho Tsuji, Tabaoka, Japan. Amer. 811 002. (Veröffentl. 13./1.)

Elektrischer Apparat zum Reinigen von **Korn**, Mehl, Reis und anderen Substanzen. Lawson. Engl. 13 909/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Extraktion von **Kornzucker** aus Ablaufsirupen des ersten Produktes. W. Raabe. Frankr. 359 744. (Ert. 25.—31./1.)

Behandlung von **Mais** für die Herstellung von Zelluloseprodukten. F. L. Stewart. Übertr. S. E. Gill, Pittsburg, Pa. Amer. 811 524. (Veröffentl. 13./1.)

Herstellung von Fasern aus **Maisstengeln** und analogen markigen Pflanzen. A. G. Manns. Amer. 811 419. Übertr. Food & Fiber Products Company, Chicago, Ill. (Veröffentl. 13./1.)

Herstellung von **Maiszucker.** L. Stewart. Amer. 811 523. Übertr. Samuel E. Gill, Pittsburg, Pa. (Veröffentl. 13./1.)

Apparat zum Behandeln von geschmolzenem **Metall.** J. S. Seaman, Pittsburg, Pa. Amer. 811 097 und 811 522. (Veröffentl. 13./1.)

Nähmasse. E. T. Williams, Boston, Mass. Amer. 811 466. (Veröffentl. 13./1.)

Herstellung von **Nickel-Kupferlegierungen.** Ambrose Monell, Neu-York. Amer. 811 239. (Veröffentl. 13./1.)

Herstellung von **Nitroglycerin.** Reese. Engl. 20 310/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Apparat zur automatischen Eintauchung von Baumwolle in **Nitrierturbinen.** H. Wolfshohl. Frankr. 359 625. (Ert. 25.—31./1.)

Herstellung und Oxydation von **Organomagnesiumverbindungen.** (Schering). Frankr. 359 547. (Ert. 25.—31./1.)

Ozongenerator. Charles F. Birtman, Chicago, Ill. Amer. 811 364. (Veröffentl. 13./1.)

Neuerungen bei der Herstellung runder **Papierfilter.** E. Lepage und L. Durieux und P. Nadal. Frankr. 359 620. (Ert. 25.—31./1.)

Umwandeln von Gräsern in **Papiermasse.** L. Echégut. Frankr. 359 550. (Ert. 25.—31./1.)

Photographischer Entwickler. (A). Engl. 9537/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Instrument zur **Prüfung** von **Benzin,** Petroleum und anderen flüssigen Kohlenstoffgemischen. Roth. Engl. 21 518/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Verfahren zur Erzeugung von **Salicylsäurementholäther.** Bibus & Scheuble. Engl. 8544/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Herstellung von **Santalolestern** aus Sandelholzöl. Albert Knoll, Max Däge und Hans Knoll. Engl. 17 511/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Apparat zum Zerkleinern von **Schlacke.** Hamfeldt. Engl. 22 932/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Verfahren zum Zerkleinern basischer **Schlacke.** Kalinowsky. Engl. 24 655/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Künstliche **Seide.** Dietl. Engl. 15 029/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Calcinieren von **Tonerdehydrat.** A. R. Pechiney. Amer. 811 433. Übertr. Compagnie de Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue, Lyon. (Veröffentl. 13./1.)

Trocknen verschiedener Stoffe wie **Ton** oder dgl. Stocker. Engl. 2097/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Trocken- und **Konditioniermaschine.** J. H. Lorimer, Philadelphia, Pa. Amer. 811 306 und 811 307. (Veröffentl. 13./1.)

Apparat zum Reinigen von **Wasser.** Zerbe. Engl. 9216/1905. (Veröffentl. 22./2.)

Verfahren, auf **Wolle violette** bis **blaue** lufteche Färbungen herzustellen. (Geigy). Frankr. 359 600. (Ert. 25.—31./1.)

Zelluloseprodukt. Société Française de la Viscose. Engl. 82/1906. (Veröffentl. 22./2.)

Apparat zur Erzeugung von **Zinkverbindungen.** Ch. E. Acker. Übertr. Acker Process Company, Neu-Jersey. Amer. 810 897. (Veröffentl. 13./1.)

Neuerungen beim Trocknen von **zuckerhaltigen** Früchten und Gemüsen. J. R. Hatmaker. Frankr. 359 689. (Ert. 25.—31./1.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Hamburg.

Hauptversammlung am 24./1. 1906 im großen Hörsaal des Staatslaboratoriums in der Jungiusstraße.

Nach Erstattung des Jahres- und Kassenberichts wurde dem Vorstande des Vereinsjahres 1905 und insbesondere dem Kassenwart Entlastung erteilt und sodann zur Neuwahl des Vorstandes für 1906 geschritten.

An Stelle des aus dem Verein ausgetretenen Schriftführers, Dr. Otto Benöhr, wurde Dr. Ludwig Doermer-Hamburg, zum Schriftführer erwählt, während die übrigen Vorstandsmitglieder wiedergewählt wurden.

Der neue Vorstand setzt sich also wie folgt zusammen: Prof. Dr. M. Dennstedt, Vorsitzender; Dir. Dr. Fr. Rothe, Stellvertreter; Dr. Ludwig Doermer, Schriftführer; Dr. Ad. Gilbert, Stellvertreter; Dr. E. Glinzer, Kassenwart.

In der darauf folgenden Sitzung sprach Herr Diplom-Ingenieur Richard Hansa über:

„Strom- und Kanalsysteme in ihrer geographisch-wirtschaftlichen Bedeutung".

Der Vortragende entwirft ein Bild, nach dem jedes Stromsystem vom geographischen sowie wirtschaftlichen Gesichtspunkte betrachtet werden muß. Ein anschaulicher Vergleich zwischen selbständigen Strömen, die in den offenen Ozean münden, und unselbständigen Wasseradern, die sich in Binnenseen ergießen, zwischen solchen der kalten und warmen Zonen, läßt mit geschichtlichen Beispielen den seit altersher erkannten Wert der Stromsysteme für Kultur und Wohlstand erkennen.

Eine genaue Darstellung der Beurteilung des Verkehrswertes der Ströme für die verschiedenen Länder der einzelnen Kontinente zeigt besonders den Unterschied zwischen Amerika mit seinen weit in das Innere führenden Wasserwegen, die eine rasche Aufschließung ermöglichten, und Afrika, dessen Erforschung großen Hindernissen begegnete.

Bei letzterem entspringen die Ströme auf Hochebenen, die weit bis gegen die Küste reichen und

Digitized by Google

erst dort gegen den Ozean abfallen. Durch den plötzlichen Gefällsbruch sind Ausuferungen bedingt, die die Uferlandschaften unter dem glühenden Sonnenbrande in einen bösartigen Fieberherd verwandeln.

Jede verkehrsfördernde Eigenschaft steigert die politische Bedeutung des Stromes, die aber wieder von den verschiedenen Wirtschaftsgebieten, die dem Ober-, Mittel- und Unterlauf eigen sind, besonders abhängig erscheint.

Redner schildert dann den Einfluß der Mündungsgebiete auf die Gründung großer Städte und bringt Beispiele aus der Geschichte, durch die in Friedensverträgen auf die politische Stellung der Mündungsgebiete besonders Rücksicht genommen wird. Weiter werden Kaiverbindungen hervorgehoben, die die Eisenbahntechnik als Ergänzung für Stromsysteme in den verschiedenen Ländern einfügte. Die weitere Betrachtung ging auf die Hindernisse ein, die die Ströme dem Verkehr entgegensetzen können, und erwähnt die früher vorhandenen natürlichen Grenzen zwischen den verschiedenen Ländern. Geschichtliche Tatsachen beweisen die Schwierigkeiten bei Überschreiten großer Ströme, durch die der Verlauf der Kriegsoperationen maßgebend beeinflußt wurde. Verschiedene Beispiele erläuterten das Gesagte.

Zum Schlusse besprach der Vortragende die deutschen Kanalsysteme und behandelte alle die Punkte, die auf die Kanalvorlage Bezug haben.

Lichtbilder trugen viel zum Verständnis des Gesagten bei.

Württembergischer Bezirksverein.

Sitzung vom 9./2. 1906. — Vorsitzender Dr. Bujard, Schriftführer Dr. Röhm. Anwesend 16 Mitglieder, 2 Gäste.

Der als erster auf der Tagesordnung stehende Vortrag von Prof. Dr. Philip über 1905er Württembergische Weine konnte leider wegen Verhinderung des Referenten nicht stattfinden.

Dr. Hugo Bauer gab im Anschluß an die neuerdings technisch durchgeführte Verwertung von Luftstickstoff zur Darstellung der Salpetersäure einen Überblick über das Leben des ersten Beobachters dieser Reaktion, Henry Cavendish. Der Vortragende skizzierte ferner kurz die verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten dieses englischen Chemikers und Physikers, welche zum Sturze der damals gültigen Phlogistontheorie wesentlich beitrugen.

Auf die Aufforderung des Vorsitzenden fanden sich noch verschiedene Herren, welche kleinere Mitteilungen aus ihrer Praxis machen konnten.

Dr. Seel berichtete über seine Erfahrungen, die er mit der von Bordas und Touplain[1]) empfohlenen Methode zur schnellen Analyse der Milch gemacht hat. Nach den Angaben der beiden französischen Chemiker sollte es möglich sein, die Hauptbestandteile der Milch mit nur 20 ccm Material bestimmen zu können, indem man aus 10 ccm den Gehalt an Kasein, Fett und Milchzucker und aus weiteren 10 ccm die Mineralbestandteile ermittelt, letztere werden nach den allgemein üblichen Methoden der analytischen Chemie bestimmt, während die Trennung von Kasein, Fett und Milchzucker auf der Abscheidung von Käse (Kasein + Fett) durch verdünnten, mit Essigsäure versetzten Alkohol und auf der Löslichkeit des Milchzuckers in diesem Alkohol beruht; das Fett soll dann noch durch Behandlung des Käseniederschlages mit Äther vom Kasein getrennt werden. Bezüglich der Details des Verfahrens wird auf das Original verwiesen.

Der Vortragende, der bei seinen vergleichenden Untersuchungen über physiologische und pathologische Milch, besonders euterkranker Kühe, häufig mit wenig Material eine möglichst vollständige Milchanalyse auszuführen hatte, wollte hierzu obige Methode verwenden, kam aber auf Grund zahlreicher Vergleichsanalysen zu dem Resultate, daß diese Methode für einwandsfreie Untersuchungen nicht brauchbar ist.

Dr. Dorn berichtete über einen Brandfall, der beim Destillieren von Rohpetroleum dadurch entstand, daß das für das abfließende Petroleum dienende Rohr durch einen Eispfropf verstopft war. Der hierdurch in der Destillierblase entstandene Druck schleuderte das Thermometer heraus, und durch diese Öffnung strömte der Petroleumdampf in den Arbeitsraum, wo er sich an der Feuerung entzündete. Ferner machte Dr. Dorn Mitteilung über eine Selbstentzündung von Putzwolle und wies besonders darauf hin, daß der verbrannte Vorrat aus neuer Putzwolle bestand, die mit wenig noch nicht ausgebrauchter vermischt war. Zum 1. Bericht des Dr. Dorn teilte Dr. Bujard ein ähnliches Vorkommnis mit, bei welchem die Verstopfung durch unzweckmäßig vor die Vorlage geschaltete Chemikalien verursacht war. Es entstand ebenfalls ein größerer Brand.

Fabrikant Hole berichtete über eine mit Explosion und Brand verbundene Ätherdestillation.

Dr. Bujard berichtete über Versuche, welche anläßlich gerichtlicher Erhebungen, Personengefährdung und Sachbeschädigung durch Anwendung von Sprengstoffen betreffend, von ihm gemacht worden sind. In einem Fall handelt es sich um einen mit Pulver geladenen Holzklotz, der unter das Brennholz gemischt wurde, im anderen Falle um eine mit großer Sachkenntnis durchgeführte Sprengung einer Dampflokomobile.

Dr. Söldner hat an Wasserdampf, welcher an einer defekt gewordenen Flanschendichtung ziemlich nahe hinter dem Dampfkessel ausströmte, starke Elektrizitätserscheinungen beobachtet.

Dr. Setzer berichtete ebenfalls über elektrische Erscheinungen, welche beim Spinnen von Baumwolle beobachtet werden, insbesondere bei solcher, die mit Metallsalzen vorbehandelt ist.

Röhm.

[1]) L'Industrie laitière, Paris 1905, Nr. 23, 27?. Ref. in: Milchwirtsch. Zentralbl. 1905, 382.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 10.** **9. März 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. **37—41**

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Peterstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Karl Goldschmidt: Der Diebstahl von Fabrikgeheimnissen 417.
A. Stutzer: Zur Begründung einer chemischen Reichsanstalt 419.
G. Schulze-Pillot: Versuche an Steinzeug-Zentrifugalpumpen der deutschen Ton- und Steinzeug-Werke A.-G. 420.

Referate:

Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien 430; — Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate 432.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York; — Boston; — Tsingtau; — Wien 451; — Berlin; — Braunschweig; — Dresden; — Stuttgart; — Handelsnotizen 452; — Dividenden 455; — Aus anderen Vereinen: Chemische Gesellschaft zu Heidelberg; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 456; — Patentlisten 457.

Verein deutscher Chemiker:

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom am 26./4. bis 3./5. 1906; — Bezirksverein Hannover: Dr. Kühn: Die Schwefelsäure und die chemische Düngerindustrie 461; — Dr. Laves: Verfeinerung analytischer Methoden in der Entwicklung der Nahrungsmittelchemie 463; — Bezirksverein Aachen; — Wilhelm Schroers †.

Der Diebstahl von Fabrikgeheimnissen.

Urteil des höchsten Gerichts in Neu-Jersey.

Von Dr. Karl Goldschmidt, Essen-Ruhr.

(Eingeg. d. 9. 2. 1906.)

Der „Court of equity" [1]) des Staates Neu-Jersey in den Vereinigten Staaten von Amerika hat am 15./1. 1906 in einem Fall von Verrat eines Fabrikgeheimnisses als höchster Gerichtshof ein Urteil gefällt, welches ein doppeltes Interesse verdient, erstens wegen der Auffassung von Treu und Glauben im Geschäftsverkehr, welche dem Urteil zugrunde liegt, und sodann, weil der Diebstahl des Fabrikgeheimnisses gar nicht in den Vereinigten Staaten, sondern bei uns in Deutschland stattgefunden und bereits vor zehn Jahren unsere deutschen Gerichte beschäftigt hat.

Da damals die Presse sich mit jenen Gerichtsverhandlungen vielfach beschäftigt hat, so bietet die Entscheidung des amerikanischen Gerichtshofes, die wir im folgenden im Auszug wiedergeben, ein erhöhtes Interesse.

Klägerin ist die Vulcan Detinning Co. mit ihrem Direktor Adolph Kern und Beklagte die American Can Co. mit ihrem (inzwischen zurückgetretenen) Direktor Aßmann.

[1]) Ein „Court of equity" ist in Amerika ein höchster Gerichtshof, der weniger buchstäblich nach dem Gesetz, als vielmehr nach billigem Ermessen unter Prüfung der besonderen Eigenart eines jeden Einzelfalles entscheidet.

Klägerin fordert in der Hauptsache, die Beklagte zu verurteilen, die Entzinnung von Weißblechabfällen einzustellen, mit der Begründung, daß das von der Beklagten angewandte Verfahren ein der Klägerin gehöriges und ihr entwendetes Geheimverfahren sei.

Der Spruch gibt zunächst einen geschichtlichen Überblick über den Tatbestand:

Die Firma Th. Goldschmidt in Essen hatte bereits vor 1894 ein Verfahren zur gewinnbringenden Entzinnung von Weißblechabfällen ausgearbeitet, das sie als ein Fabrikgeheimnis streng wahrte, indem sie es nur denjenigen ihrer Angestellten gegen das Versprechen der Geheimhaltung mitteilte, welche geschäftlich mit der Ausführung betraut waren. Das Verfahren erwies sich als ein gewinnbringendes und erforderte immer größere Mengen von Abfällen, die teils in England, teils in Neu-York gekauft wurden, in letzterer Stadt durch A. Kern & Co. Die englischen Abfälle wurden durch die Seeland-Gesellschaft in Vlissingen verschifft, deren Angestellte, darunter der Abteilungschef M. Laernos, dadurch von dem Wesen und der Bedeutung der Essener Firma Kenntnis erhielten.

Dieser Laernos gründete nun mit zwei anderen Angestellten der Seeland-Gesellschaft die Elektrotinfabrik in Vlissingen in Holland und erlangte durch Diebstahl und Betrug seitens zweier durch Zeitungsanzeigen herausgefundener Angestellten der Goldschmidtschen Fabrik das Geheimnis. Dieser Diebstahl wurde durch Verführung und Bestechung der dem Goldschmidt verpflichteten Arbeiter ausgeführt. Dieser Tatbestand ist in

Deutschland durch Zeugen unwiderleglich festgestellt.

Die Möglichkeit, eine Entzinnungsanlage in diesem Lande (Amerika) zu errichten, erregte die Aufmerksamkeit des Herrn Adolph Kern der Firma A. Kern & Co. bereits 1892. Er verhandelte, meistens schriftlich, zu diesem Zwecke mit Th. Goldschmidt, ohne bis Ende 1897 zu einem befriedigenden Resultate gekommen zu sein. Im Dezember dieses Jahres traten sieben Herren, darunter Kern und der Beklagte Aßmann, zusammen, um diese Angelegenheit zu fördern, und beschlossen, Herrn Adolph Kern nach Europa zu senden, um eines der dort in Gebrauch befindlichen Geheimverfahren zu erwerben. Th. Goldschmidt verhielt sich Kerns Anerbietungen gegenüber ablehnend, während Laernos, an den sich Kern sofort bei seiner Ankunft in Europa gewandt hatte, mit Kern einen Optionsvertrag schloß, der darauf zu einem definitiven wurde, und nach welchem gegen Übergabe eines Drittels des Kapitals der zu gründenden amerikanischen Entzinnungsgesellschaft die Elektrotinfabrik sich verpflichtete, den Entzinnungsprozeß mit allen notwendigen Plänen, Instruktionen usw. zu liefern. Zwei Anlagen wurden in den Vereinigten Staaten errichtet, die unter dem Namen „The Vulcan Detinning Co." später vereint wurden. Kern und Aßmann waren im Vorstand, und beide wurden dadurch mit dem Verfahren vertraut. 1901 wurde Aßmann Direktor der Vereinigung einer großen Anzahl Fabriken von Weißblechwaren, der American Can Co., er zog sich darauf von der Vulcan Detinning Co. zurück und verkaufte seine Aktien mit der Begründung, daß er nicht gleichzeitig für die American Can Co. Verkäufer und für die Vulcan Detinning Co. Käufer von Weißblechabfällen sein könne. Kurz darauf errichtete die American Can Co. zwei Entzinnungsanlagen und beschäftigte eine Anzahl Angestellter der Vulcan Detinning Co., die dieser vertraglich zur Geheimhaltung verpflichtet waren.

Nun klagt letztere darauf, daß der American Can Co. und Aßmann sowie den anderen früher in ihren, der Vulcan Detinning Co., Diensten gewesenen Angestellten durch Urteil untersagt würde, weiter zu entzinnen oder andere Fabriken zu errichten oder zu betreiben in Nachahmung des klägerischen Verfahrens, daß die betreffenden Angestellten der American Can Co. in dem Geheimverfahren keine weiteren Dienste leisten dürften, daß alle das Verfahren und die Apparate geheim zu halten hätten usw. Im Urteil heißt es ausdrücklich, daß kein Zweifel sein könne, daß die Verfahren der Beklagten, der Klägerin, des Laernos und das Goldschmidtsche praktisch identisch seien.

Es würde zu weit führen, die Auffassung der Beklagten, wie sie im Urteil enthalten ist, hier wiederzugeben, nur mag erwähnt werden, daß in erster Instanz die Klägerin ein ihr günstiges Urteil erstritt, da der Richter annahm, „daß das Verfahren von der Klägerin ehrlich erworben sei von einem Eigentümer, der es unehrlich von dem Erfinder erhalten."

Der Berufungsrichter fährt nun fort, daß diese Annahme des Vorderrichters eine irrtümliche sei, denn es sei kein Zweifel, daß Kern das Geheimnis für seine Teilhaber nicht ehrlich erworben hätte, da er volle Kenntnis der unehrlichen Art hatte, in der die Holländer das Geheimnis vom rechtmäßigen Eigentümer erlangt hatten, und daß diese Kenntnis auch seinen Teilhabern und den Beamten der Gesellschaft, für die er handelte, zur Last zu legen sei.

Der Richter begründet dann seinen Rechtssatz, daß eine Korporation für den Betrug ihrer Agenten, die innerhalb ihrer Vollmacht (authority) und im ordentlichen Verlauf des Geschäftes handeln, haftbar sei, und daß sie sich der Verantwortlichkeit nicht entziehen könne, indem sie anführe, daß der Agent auch in seiner Pflicht der Korporation gegenüber gefehlt habe.

Weiter werden dann im Urteil die Beweise angeführt, aus denen unzweideutig hervorgeht, daß Kern in voller Kenntnis des Tatbestandes von Laernos das gestohlene Geheimnis erworben habe. Das Urteil fährt dann wie folgt fort:

„Der allen Beiwerks entkleidete Sachverhalt ist folgender: Dr. Goldschmidt zu Essen arbeitet ein geheim gehaltenes Entzinnungsverfahren aus. Laernos verführt Zeyen[2]), einen Angestellten in Vertrauensstellung, seinen Prinzipal zu hintergehen, und erwirbt derart ein einem anderen gehöriges Geheimverfahren. Dieses Verfahren kauft die Klägerin unter Umständen, welche sie mit der Kenntnis des gegen Dr. Goldschmidt begangenen Unrechts belasten, und hilft dabei Laernos und Zeyen, ihr gestohlenes Eigentum zu verkaufen. Es ist einem Gerichtshofe nicht zuzumuten, seine Hände mit einer solchen ehrwidrigen Angelegenheit zu beschmutzen."

„Es wurde von der Klägerin sehr tapfer das Argument verfochten, daß ihre Beziehung zu Laernos bei Erwerb des Geheimnisses eine mit dem gegenwärtigen Streitfall gar nicht zusammenhängende Angelegenheit sei, und daß die Vorschrift, welche fordert, daß ein Kläger mit reinen Händen vor das Gericht käme, nicht fordert, daß alle seine Handlungen rein seien, und daß die Unsauberkeit, für welche diese Vorschrift angerufen wird, irgend eine Beziehung zur anderen Partei haben muß. Ich finde, daß diese Vorschrift auf diesen Fall paßt. Die Begründung des Rechts der Klägerin beruht auf der Übertragung des Rechts, dieses Geheimnis zu benutzen, durch Laernos, und wenn bei Festsetzung dieses Rechtstitels (denn ohne Rechtstitel wäre kein Eigentum zu schützen) es zum Vorschein kommt, daß der Titel wissentlich von jemand erworben war, welcher niemals den Schutz des Gerichtes gerechterweise anrufen kann, so erfordert das gute Gewissen, daß der Gerichtshof vom Einschreiten Abstand nimmt. Nicht nur Betrug oder unlauterer Wettbewerb hindern einen Kläger vom Beschreiten des Rechtsweges; jedes tatsächlich gewissenlose Benehmen im Zusammenhang mit dem Streit, indem er Partei ist, entzieht ihm das Forum, dessen eigentlicher Boden ein gutes Gewissen ist."

---

[2]) Einen der ehemals Goldschmidtschen, in Deutschland seinerzeit wegen Diebstahls bestraften, Arbeiter.

Digitized by Google

Diese Rechtsausführungen belegt das Urteil nun mit Rechtssätzen und Entscheidungen und fährt dann fort:

„In Fällen dieser Art beruht die Rechtsprechung des Gerichtshofes auf seiner Pflicht, Eigentum vor mutwilliger Zerstörung zu schützen, und er greift durch Zwischenbescheide ein, weil dies die einzig wirksame Art ist, durch welche Eigentum dieser Art dem Eigner bewahrt werden kann. Die Klägerin beansprucht, die wahre Eigentümerin eines Geheimverfahrens zu sein, eine anerkannte Art des Eigentums, aber wenn der Eigner die Hilfe des Gerichts fordert, die Beklagte an der Verletzung seines Eigentums zu hindern, so ist es notwendig, daß er nicht irgend eines Unrechtes in Verbindung mit dem Eigentum, für das er Schutz sucht, schuldig ist. Er kann dem Gericht nicht ausführen, daß er ehrlich zu einem Besitz kam, wenn das Gegenteil der Fall ist, und dann erfolgreich die Hilfe eines Gerichtes anrufen, denn er ist der falschen Ausführungen hinsichtlich des wahren Rechtes schuldig, welches er geschützt wissen will. Die Klägerin raubte in diesem Falle ein Goldschmidt gehöriges Geheimverfahren; die Beklagten sind, wenn wir der Klägerin Behauptungen gelten lassen, desselben Vergehens schuldig, einen Schritt weiter, und da jeder von ihnen dasselbe Geheimverfahren benutzt, das Eigentum eines Dritten, dem es, wie beide wissen, auf unehrliche Weise entwendet wurde, so sind beide in pari delicto."

Das Urteil führt dann weiter aus, wie Kläger und Beklagte (Kern und Aßmann) das Verfahren in voller Kenntnis des Diebstahls gemeinsam an sich brachten und nun darüber streiten, wem es gehört. Ein Gerichtshof könne nicht zugunsten eines Übeltäters gegen die Angriffe seiner Mitschuldigen einschreiten. Sarkastisch fährt es fort: „Der Mangel an Ehre unter Dieben bildet keinen Boden für einen Rechtsspruch."

Zum Schluß führt das Urteil dann aus, daß nach Einbringung der Klage die Beklagten von Goldschmidt in aller Form eine Lizenz erworben haben, das Geheimverfahren in den Vereinigten Staaten und Kanada zu benutzen und daß das so erworbene Recht allen Rechten der Klägerin überlegen ist.

Die Klägerin wird mit allen Kosten abgewiesen.

Zur Begründung einer chemischen Reichsanstalt.

Von Prof. Dr. A. Stutzer.

(Eingeg. den 20./2. 1906.)

Die Begründung einer chemisch-technischen Reichsanstalt, welche von verschiedenen Seiten angeregt ist, würde ohne Zweifel in vielfacher Hinsicht von großer Bedeutung für die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie sein, und verdient die Angelegenheit von allen Seiten aufs sorgfältigste geprüft zu werden.

In das bisher bekannt gegebene Programm gehört auch die Ausbildung der verschiedensten analytischen Methoden, die Ausführung von Entscheidungsanalysen in wichtigen Fällen, so daß die Anstalt als oberste Instanz bei Streitfällen von größerer Tragweite dienen kann (s. diese Z. **19**, 274 [1906]).

Ich glaube, gegen die Ausübung einer diesbezüglichen Tätigkeit einige Bedenken äußern zu müssen. Die Ausbildung der verschiedensten analytischen Methoden ist ohne Zweifel eine sehr wichtige Aufgabe, die in vielen Fällen durch die in Aussicht genommene Zentralstelle gelöst werden wird. Aber in sehr zahlreichen anderen Fällen wird die Auffindung geeigneter Methoden nur im engsten Anschluß an die Verhältnisse der Praxis dadurch möglich sein, daß in der Praxis stehende Chemiker die Ausarbeitung derselben übernehmen. Man gebe sich in dieser Hinsicht keiner Täuschung hin. Es liegen zahlreiche Beweise dafür vor, daß insbesondere Verbände von Chemikern bestimmter industrieller oder chemisch-technischer Zweige die geeignetsten Personen sind, um für die Praxis brauchbare analytische Methoden aufzufinden und solche als Norm festzusetzen.

Man überlasse solchen Vereinigungen auch die Bestimmung über diejenigen Personen welche Entscheidungsanalysen auszuführen haben. Es ist keineswegs gesagt, daß stets die Abteilungsvorsteher einer zu gründenden chemischen Reichsanstalt Analysen, die häufig auf konventionellen Methoden beruhen, und zu deren Ausführung eine gewisse, besondere Übung erforderlich ist, solche am zuverlässigsten vornehmen würden, bzw. durch die in der Reichsanstalt anzustellenden Hilfschemiker diese Analysen besser wie durch solche Personen ausgeführt werden könnten, die täglich mit den gleichen konventionellen Methoden sich beschäftigen.

Nach meiner Ansicht würden unter Umständen hieraus Differenzen entstehen, welche das Ansehen der Zentralbehörde im hohen Grade zu schädigen geeignet sind.

Bezüglich der Ausführung von entscheidenden Analysen für die chemische Praxis ist eine weitgehende Dezentralisation in dem Sinne nötig, daß die einzelnen Zweige der Industrie und der Gewerbe für die Wahl einer Schiedsinstanz selbst Sorge tragen. Nach meiner Ansicht würde es nicht zulässig sein, daß eine oberste, bürokratisch zu organisierende Reichsanstalt in dieser Hinsicht als unfehlbar gelten soll.

Der Schreiber dieser Zeilen befand sich mehrere Jahrzehnte hindurch in einer Stellung, in welcher er, neben der Lösung wissenschaftlicher Fragen, eine sehr umfassende analytische Tätigkeit im Interesse der Praxis auszuüben hatte, er steht jetzt seit längerer Zeit als Universitätsprofessor dieser Angelegenheit vollkommen neutral gegenüber. Weil er die Bedürfnisse der Praxis kennt, glaubt er, in der bezeichneten Richtung vor zu weit gehenden Befugnissen einer zu schaffenden Zentralstelle warnen zu müssen.

Im übrigen würde die Begründung einer chemischen Reichsanstalt allerseits freudig begrüßt werden können, trotzdem die fortschreitende Zentralisierung der naturwissenschaftlichen Institute in

Preußen bereits zu großen Mißständen geführt hat, indem die Ausgestaltung der Provinzialanstalten fortdauernd sehr oft eine äußerst dürftige bleibt[1]).

Versuche an Steinzeug-Zentrifugalpumpen

der deutschen Ton- & Steinzeug-Werke, A.-G.

Von Professor G. Schulze-Pillot.

(Eingeg. d. 14./12. 1905.)

Seit einer Reihe von Jahren finden in der chemischen Industrie Zentrifugalpumpen aus Steinzeug zur Förderung von Säuren weitgehende Anwendung. Als diese Pumpen Ende 1901 von der Firma Ernst March Söhne in Charlottenburg zuerst in den Handel gebracht wurden, war die brennende Frage, ob das neue Material billigen Anforderungen an einen sicheren und regelmäßigen Betrieb genügen würde. Als in dieser Hinsicht keine Zweifel mehr bestanden, ging man in den Ansprüchen weiter und begann die Pumpen auf ihre Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Fördermenge und der Förderhöhe zu prüfen; auch in dieser Hinsicht ist man schon seit Jahren zu völliger Klarheit gelangt, so daß die Erbauerin der in diesem Aufsatz behandelten Pumpen, die Deutschen Ton u. Steinzeugwerke A.-G. in Charlottenburg, in die seit 1901 die Firma Ernst March Söhne aufgegangen war, bereits anfangs des Jahres 1903 sich auf Grund gelegentlicher überschlägiger Versuche in der Lage sah, für die versprochenen Lieferungsmengen und Förderhöhen von Fall zu Fall verbindliche Gewähr zu übernehmen. Naturgemäß spornten die erfreulichen Erfolge alsbald zur Nacheiferung an und ein bemerkenswertes Zeichen für das wachsende Vertrauen in diese neue Maschinenart kann darin erblickt werden, daß man begann, die Leistungen der Steinzeugpumpen in unmittelbaren Vergleich zu den an eisernen Zentrifugalpumpen gewonnenen Ergebnissen zu stellen.

Interessant sind in dieser Hinsicht die Versuche, die Prof. Lindner Ende des Jahres 1903 und im Juni des Jahres 1904 an den seither bekannt gewordenen Steinzeugzentrifugalpumpen der Deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld angestellt hat, und die zuerst in dieser Zeitschrift, später auch in der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure veröffentlicht sind.

Diese Versuche wurden nach den für die Messungen an Zentrifugalpumpen eingebürgerten Verfahren angestellt, und die Ergebnisse sind in der üblichen Weise in einem Schaubilde verwertet. Dasselbe zeigt, daß der Zusammenhang zwischen Fördermenge und Förderhöhe, wie zu erwarten war, keine grundsätzlichen Verschiedenheiten gegenüber den für eiserne Pumpen vorliegenden Erfahrungen aufweist. Auch darüber, in wie fern die größte mögliche Förderhöhe mit zunehmender Umdrehungszahl wächst, enthalten die Schaubilder Angaben, die allerdings wohl nicht für das ganze dargestellte Gebiet von 1000 Umdrehungen herunter gemessen, vielmehr aus einem wesentlich kleineren Messungsbereich heraus extrapoliert sein dürften und demgemäß für das nicht gemessene Gebiet, das eine praktische Bedeutung übrigens ja auch nicht besitzt, nur mit entsprechendem Vorbehalt aufzufassen wären.

Die genannten Versuche konnten leider über einen weiteren wichtigen Punkt keinen Aufschluß geben, nämlich über den Kraftbedarf

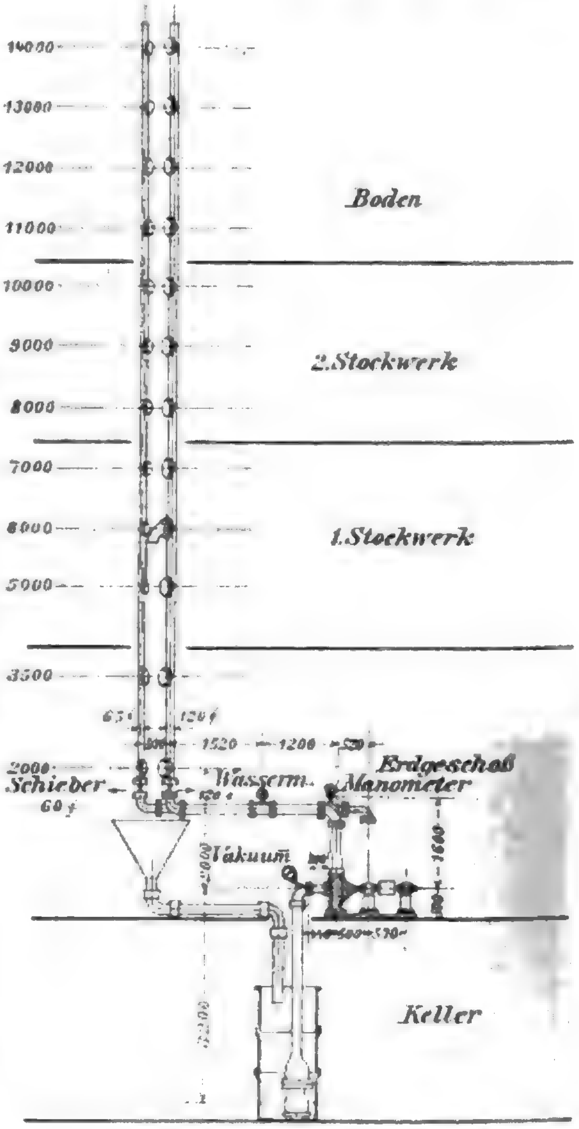


Abb. 1. Maßstab 1:50.

Prüfstand für Steinzeug-Zentrifugalpumpen der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G. Charlottenburg.

jener Steinzeugzentrifugalpumpen, da der zum Antrieb verwendete Elektromotor gleichzeitig eine Anzahl anderer Maschinen betreiben mußte. Daher war es nicht möglich, das Verhältnis dieses Kraftbedarfes zur Nutzleistung der Pumpe, also den Wirkungsgrad festzustellen. Der Kraftbedarf ist daher nur schätzungsweise in das Schaubild eingetragen und mit diesem geschätzten Wert ist ein Wirkungsgrad gebildet.

Bei den Versuchen, welche der Verf. mit den Pumpen der Deutschen Ton- u. Steinzeugwerke A.-G. Charlottenburg anzustellenden Gelegenheit hatte

[1]) Anm. d. Red. Da von autoritativer Seite (vgl. diese Z. **19**, 409) die gutachtliche Tätigkeit der neuen Anstalt für nebensächlich erklärt wurde, dürften wohl die Bedenken des Herrn Verf. schwinden.

war von vornherein darauf Rücksicht genommen, alle in Betracht kommenden Größen vor allen Dingen auch den Kraftbedarf, in möglichst einwandsfreier Weise an Ort und Stelle zu messen. Die Veranstalterin ging dabei von dem Bestreben aus, unter genauer Beobachtung der praktischen Bedürfnisse der chemischen Industrie und auf wissenschaftlicher Grundlage alle diejenigen Werte in Form geschlossener Versuchsreihen festzustellen, die für die Käufer ihrer Pumpen innerhalb des gesamten Betriebsgebietes von Wichtigkeit sind. Die nachfolgenden Angaben werden daher dazu dienen können, auch die bisher nicht geklärten Punkte, wenigstens für die untersuchten Pumpen,

Ort, Zeit und Umfang der Versuche.

Die Versuche fanden vom 15.—20. September 1905 in dem neuen Fabrikationsgebäude für Montage und Armaturen der Deutschen Ton- und Steinzeug-Werke A.-G. in Westend bei Charlottenburg statt und wurden mit drei Größen der D. T. S.-Pumpen vorgenommen.

Die Hauptabmessungen und Betriebsangaben sind die folgenden:

Größe	Flügelraddurchm.	Umdreh.	Rohranschl.
1. Nr. 0	200 mm	1500	50 mm Φ
2. Nr. I	270 mm	1200	65 mm Φ
3. Nr. II	360 mm	1000	120 mm Φ

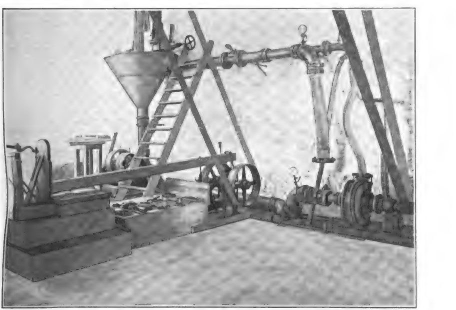


Abb. 2.

welche die Erbauerin unter der Bezeichnung D. T. S. Pumpen in den Handel bringt, festzustellen.

Es sollen nun im nachstehenden die Art und der Umfang der Versuche im einzelnen beschrieben werden, um ein Urteil über den Geltungsbereich und die Zuverlässigkeit der gewonnenen Zahlen zu ermöglichen. Ferner aber schien es erwünscht, einige Ausführungen über das generelle Verhalten von Zentrifugalpumpen zu machen, insbesondere nachzuweisen, welchen Einfluß die Rohrleitungsanlage auf die Liefermenge und die tatsächliche Förderhöhe einer Zentrifugalpumpe ausübt. Fragen die für Kolbenpumpen außerordentlich einfach liegen, während für Zentrifugalpumpen Klarheit hierüber in den weiteren Kreisen der Benutzer nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden kann.

Es sollte an diesen Pumpen festgestellt werden:

1. die bei verschiedenen Druckhöhen gelieferte Wassermenge und zwar außer für die normale Umlaufzahl auch für höhere und niedrigere Geschwindigkeiten.
2. der hierbei auftretende Kraftbedarf.
3. die in normalen Rohrleitungen zu erwartenden Bewegungswiderstände.

Versuchsanordnung.

Zu diesem Zweck war eine besondere Versuchsanlage geschaffen, die gestattete, die Pumpen von einem Drehstrommotor aus unter Vorschaltung eines Riemenvorgeleges mit Stufenscheiben bei verschiedenen Umlaufzahlen zu betreiben.

Die Pumpen saugten dabei aus einem im Keller aufgestellten Tonbottich. Die Saugleitung war, den tatsächlichen Betriebsverhält-

Digitized by Google

nissen entsprechend, mit Saugkorb und Fußventil ausgerüstet. Die Saughöhe ließ sich zwischen den Grenzen 1—2,5 m verändern.

Am höchsten Punkt des Saugstutzens der Pumpe war ein Vakuummeter angeschlossen. Die Pumpen

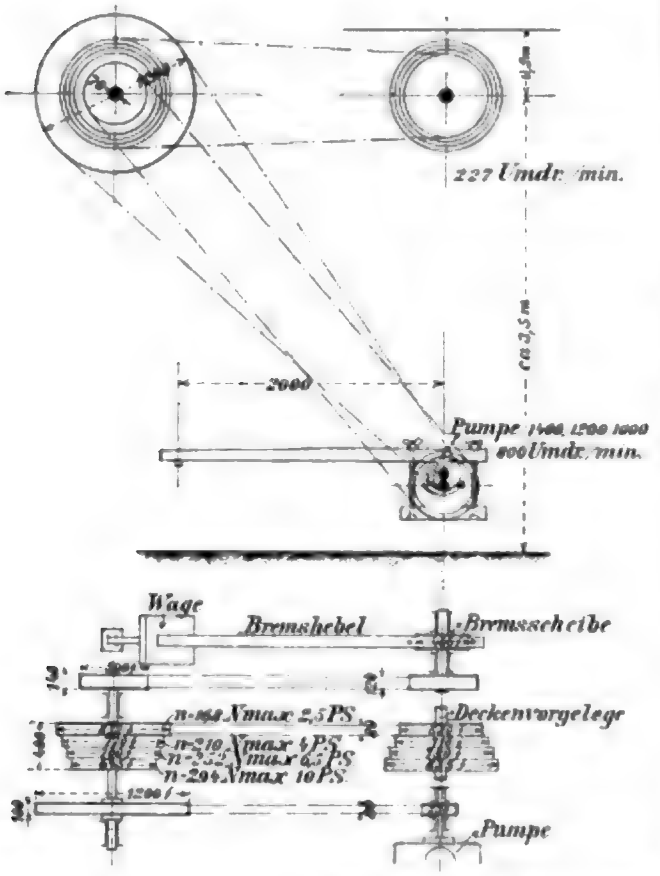


Abb. 3. Maßstab 1:20.
Vorgelegeskizze.

waren mit armierten Gummischläuchen an eine horizontale eiserne Rohrleitung angeschlossen, in die ein Wassermesser, ein Manometer und zwei Absperrschieber von 120 und 60 mm Φ eingebaut waren. An das Ende der horizontalen Rohrleitung schlossen sich zwei vertikale Steigleitungen von 120 mm Φ und 65 mm Φ an, in denen sich in bestimmten Abständen Abzweigungen befanden. An diese Abzweigungen konnten knieförmige Ausgußrohre angeschlossen werden. Von diesen wurde das Wasser in weiten, gefirnißten Leinenschläuchen zu einem Ausgußtrichter geführt und floß alsdann in den Saugbottich zurück. Die Leinenschläuche waren so an die Ausgußrohre angehängt, daß die Luft von oben freien Zutritt hatte und jede Heberwirkung ausgeschlossen war. Somit war die Möglichkeit gegeben, die erwünschten Druckhöhen entweder durch Einschaltung einer entsprechenden Länge der Steigleitung oder vom untersten Anschluß derselben aus durch Drosselung mittels der Auslaßschieber herzustellen.

Die einzelnen Abmessungen der Versuchsanlage sind aus der beifolgenden Abbild. 1, die Ansicht derselben aus Abbild. 2 ersichtlich.

Messinstrumente und Messungen.

Zur Messung der Leistung des Antriebsmotors diente ein Präzisionswattmetter der Firma Hartmann & Braun. Da der Motor mittels Vorgeleges auf die Pumpenwelle arbeitete, wurde zunächst zur genauen Bestimmung der an die Pumpe abgegebenen Leistung ein Bremsversuch angestellt. Zu diesem Zweck war hinter dem Stufenvorgelege auf der Welle, von welcher aus die Riemscheibe der Pumpe angetrieben wurde, eine zweite Riemscheibe aufgesetzt, von der ein Riemen auf ein Bremsvorgelege mit Pronyschem Zaum und Wagschale arbeitete (Abbild. 2 u. 3). Demnach war es nicht nötig, für die Ermittlung der Nutzleistung irgend einen Wirkungsgrad des Riemenvorgeleges einzuführen, da höchstens der Unterschied der Riemenübertragung einmal auf die Bremswelle, das andere Mal auf die Pumpenwelle in Frage kam. An dem Bremsvorgelege wurden in bestimmten Zwischenräumen, von Null anfangend, wachsende Belastungen hergestellt und die sich ergebende Energieaufnahme des Motors am Wattmesser abgelesen. Diese Bremsung wurde auf den verschiedenen Stufen des Vorgeleges wiederholt. Natürlich war an den Motor und das Vorgelege außer der Bremse beziehungsweise außer der zu untersuchenden Pumpe nichts angeschlossen.

Durch vergleichende Auftragung der Ablesungen an der Bremse und am Wattmesser wurde die zu jedem abgelesenen Werte der aufgewendeten elektrischen Energie gehörige, an die Pumpenwelle abgegebene Nutzleistung erhalten. Hierbei konnten Ablesungen bis zur Genauigkeit von 0,25 P. S. mit Sicherheit gemacht werden. Während der Versuche wurde zu Anfang und zu Ende einer jeden Reihe die Leerlaufarbeit notiert, um festzustellen, daß dieselbe innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Versuche keine Veränderung erfahren hatte.

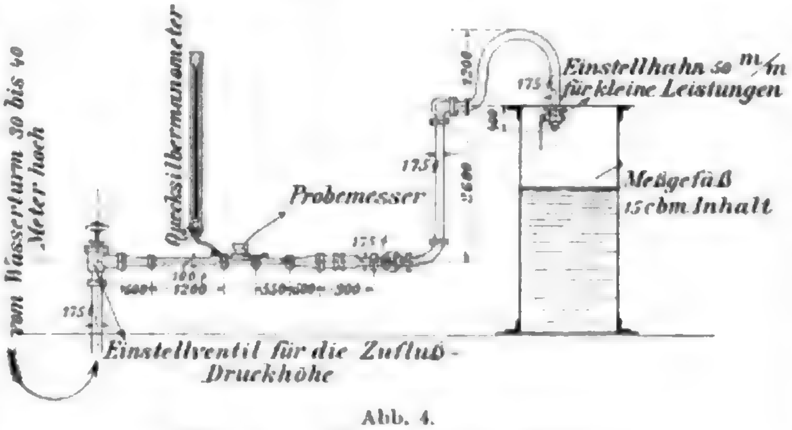


Abb. 4.
Einbau des Woltmannschen Messers
während der Prüfung.

Die Wassermessung geschah mittels eines Wassermessers der Firma Meinecke, Breslau. Derselbe war für die Versuche auf dem Prüffeld der Erbauerin zwischen den Grenzen 5 m Wassersäule bis 30 m Wassersäule und 20 l/sec. bis 1,3 l/sec. besonders geeicht und zwar durch unmittelbaren Vergleich der Ablesungen mit der tatsächlichen Ausflußmenge eines Hochbehälters. Die Anordnung der Eichungsanlage zeigt Abbild. 4. Dabei hatten von 33 Ablesungen eine eine Abweichung von 1%, zwei eine solche von 3%, drei eine solche von 4%, die andern weniger als 1% ergeben. Genaueren Auf-

Digitized by Google

schluß hierüber geben die in Abbild. 5 aufgetragenen Werte der Eichung.

Der Druck und die Luftleere wurden durch Metallmanometer der Firma Schäffer & Budenberg gemessen. Diese konnten mit Hilfe der vorhandenen Rohrleitungen unmittelbar bis auf Druckhöhen von 14 m und Saughöhen von 2,2 m geprüft werden und ergaben hierbei Übereinstimmung innerhalb der Genauigkeit der Skala, d. h. bis auf 0,1 m Druck- und 0,05 m Saughöhe. Wie aus Abbild. 3 ersichtlich ist, war das Druckmanometer an den Beginn der horizontalen Druckleitung angeschlossen, um es nicht beim Wechseln der Pumpe jedesmal abnehmen zu müssen. Es zeigte also einen Druck, der um so viel kleiner als der im Druckgehäuse der Pumpe herrschende war als der Höhenunterschied zwischen Pumpe und Mitte der horizontalen Rohrleitung, vermehrt um die Reibungswiderstände dieser Strecke betrug; um keinesfalls zu günstig zu messen, wurde indessen nur der erste Teil dieses Unterschiedes, also die statische Druckdifferenz zu den Manometerablesungen zugeschlagen.

Die Umdrehungszahlen an der Pumpenwelle wurden mit einem Tachoskop gemessen, dessen Ablesungen mit einem Umlaufzähler mit Stechuhr geprüft wurden. Hierbei ergaben sich Abweichungen bis auf etwa 2,5 %. In gleicher Höhe schwankte aber auch die Umdrehungszahl des Vorgeleges während der Versuche, infolge ungleicher Riemenspannungen bei veränderlichen Belastungen und Umlaufzahlen, so daß keine Berichtigung der Tachoskopablesungen versucht wurde.

Genauigkeit der Versuche.

Aus dem Vorstehenden dürfte sich ergeben, daß die Messungen zwar nicht die bei Laboratoriumsversuchen mögliche Feinheit erreichten, hingegen den bei Betriebsversuchen im allgemeinen herzustellenden Grad von Genauigkeit übertrafen.

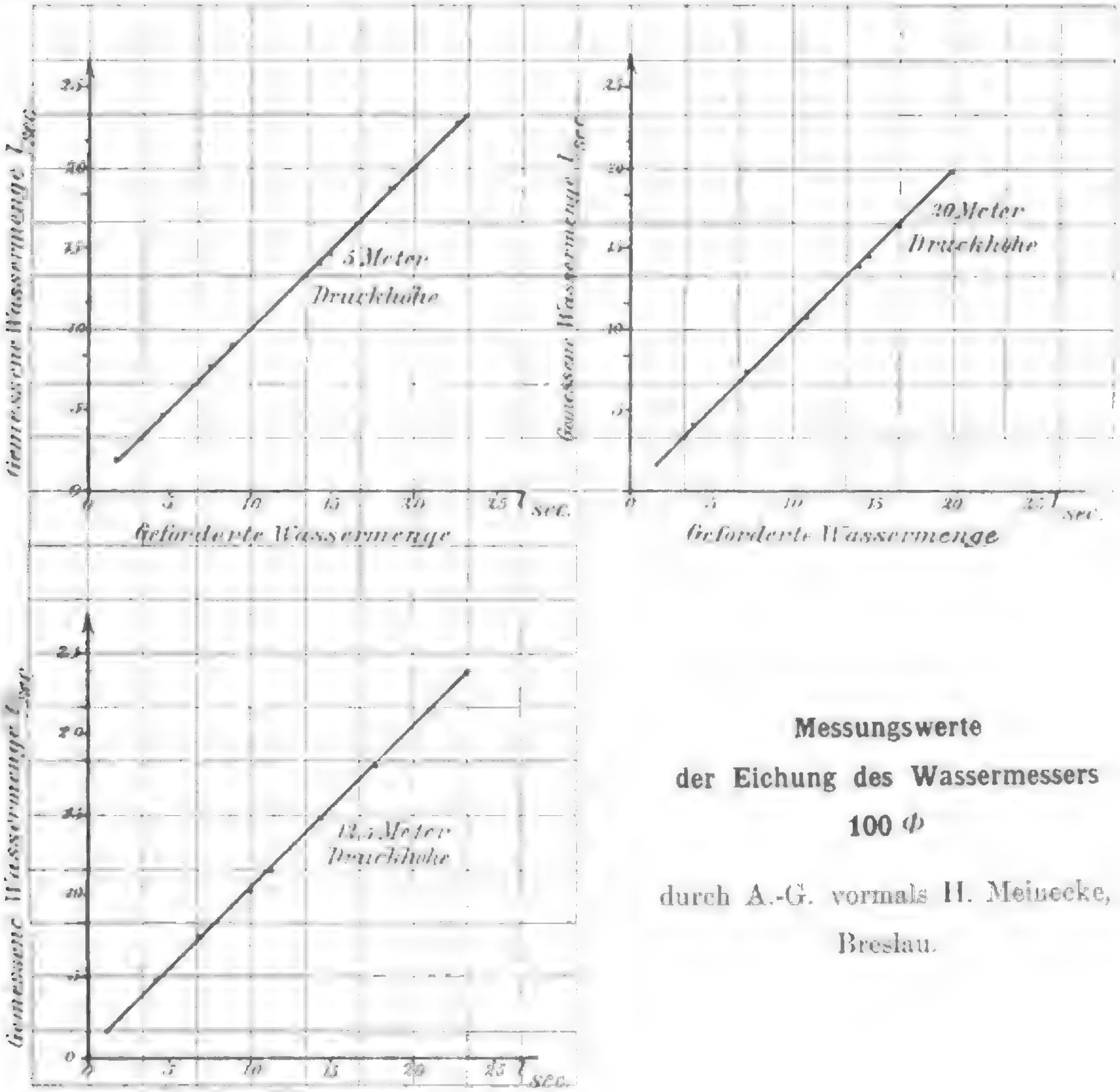


Abb. 5.

Durchführung der Versuche.

1. Bremsversuche. Es bestand die Absicht, den Motor, der eine normale Leistung von 20 P.S. hatte, annähernd voll zu belasten. Indessen erwies sich hierzu das zur Bremse führende Vorgelege als nicht ausreichend, so daß die Versuche bei einer Gesamtbelastung des Motors von 14,2 P.S. ungenau zu werden begannen. Die Ergebnisse der Bremsung sind in Abbild. 6 aufgetragen; dieselbe enthält die Zusammenstellung der an der Bremswelle abgelesenen mechanischen Nutzleistung, die

d by Google

dem Kraftbedarf der Pumpe entspricht und die zugehörigen Ablesungen am Wattmeter in elektrischen Pferdestärken. Da die Absicht bestand, in keinem Falle zu günstig zu messen, so sind den Auswertungen der Versuche die der oberen strichpunktierten Linie entsprechenden höheren Werte des Kraftbedarfes zugrunde gelegt.

2. Versuche an den Pumpen.

Die Versuche an den Pumpen wurden in der Weise angestellt, daß zunächst für eine Umdrehungszahl der im Steigrohr herrschende Druck stufenweise gesteigert wurde, und zwar einmal durch Drosselung des Auslaßschiebers, das andere Mal durch Einschaltung einer entsprechenden Länge der Steigleitung. Hierfür wurden die auftretenden Drucke am Manometer und Vakuummeter abgelesen und ihre Summe ergab die gesamte Förderhöhe.

Für eine jede solche Förderhöhe wurde nun die geförderte Wassermenge Q in Liter/Sekunde am Wassermesser abgelesen, und es ergab sich die Förderleistung in gehobenem Wasser

$$Q\,\text{kg/sec.} \times H\text{m} = A\,\text{mkg/sec.}$$

Gleichzeitig wurde am Wattmeter die elektrische Leistung gemessen und aus der bereits erwähnten Bremskurve der entsprechende Kraftbedarf der Pumpe entnommen. Der Vergleich $\frac{\text{Förderleistung}}{\text{Kraftbedarf}}$ ergab alsdann den Wirkungsgrad der Pumpe.

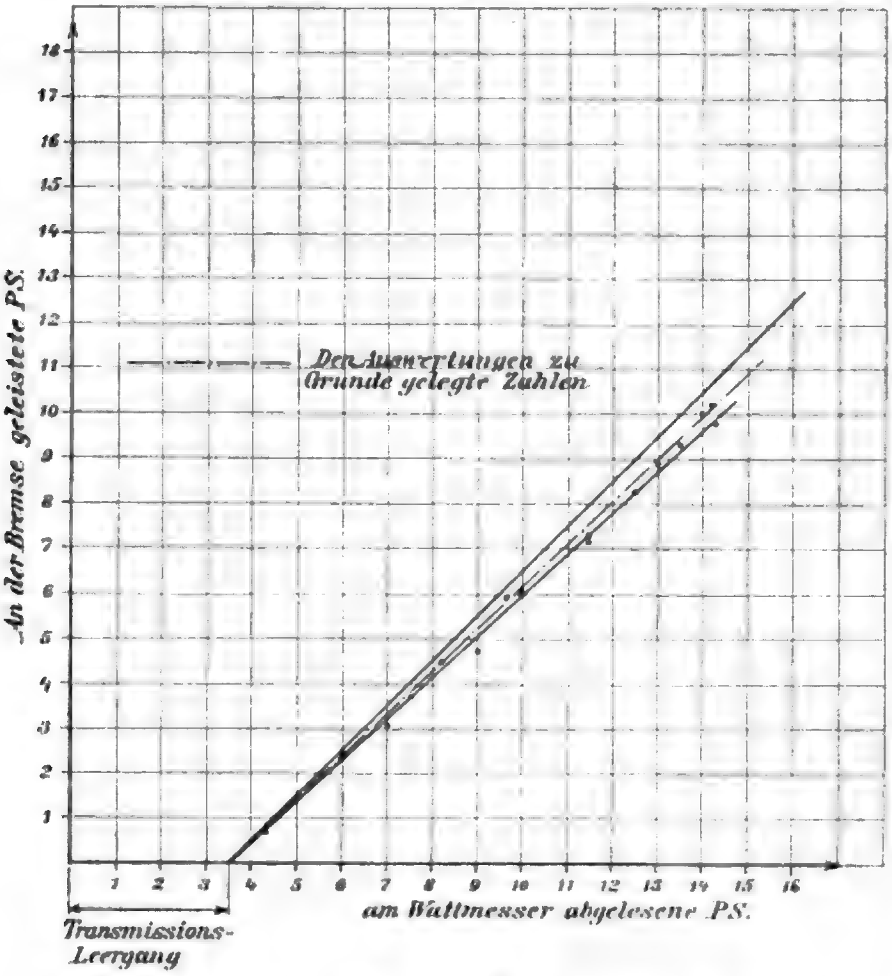


Abb. 6.
Bremsung des Elektromotors der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Charlottenburg.

Solche umfangreichen Versuchsreihen wurden nun mit jeder einzelnen Pumpe für mehrere Umdrehungszahlen durchgeführt und die Druckhöhe dabei jedesmal so lange gesteigert, bis die Pumpe aufhörte, Wasser zu fördern.

Während es gelang, an den Pumpen D. T. S. Nr. 0 einwandsfreie Versuchsreihen für 1030, 1300, 1500 und 1700 Umdrehungen, und für D. T. S. Nr. I solche für 900, 1120 und 1325 zu erhalten, erwies sich für die große Pumpe D. T. S. Nr. II das vorhandene Vorgelege zwar für den Betrieb als ausreichend, dagegen bei höheren Geschwindigkeiten für die Genauigkeit, die für die übrigen Versuche verlangt und erreicht wurde, insofern als zu schwach, als an einem Vorgelegeriemen, der nicht für die Versuche besonders aufgelegt war, sondern dauernd benutzt wird, merklicher Riemenrutsch eintrat. Da sich dieser Übelstand innerhalb der dem Verf. zu Gebote stehenden Zeit nicht beheben ließ, wurden die Versuche an dieser Pumpe auf 820 Umdrehungen beschränkt. Dieselben werden infolgedessen für höhere Geschwindigkeiten demnächst wiederholt werden.

Versuche an der Rohrleitung.

Mit den Versuchen an den Pumpen wurde gleichzeitig der Zweck verbunden, wenigstens annähernd die Widerstände festzustellen, die die Leitungsrohre dem durchfließenden Wasser entgegensetzen.

Sowohl für die Saugleitung als auch für die beiden verwendeten Steigleitungen von 65 mm und 120 mm Φ konnten außer den vorerwähnten Ablesungen am Vakuummeter und Manometer die wirklichen überwundenen statischen Saug- und Druckhöhen deren Summe die Nutzhöhe bildet, unmittelbar gemessen werden. Durch Vergleich der statischen Höhen $H_s + H_d$ mit den manometrisch gemessenen Förderhöhen H ergaben sich die Widerstandshöhen H_s' und H_d' entsprechend dem verschiedenen Durchmesser der beiden Steigleitungen; natürlich wies für die gleiche statische Höhe die engere Leitung eine größere Widerstandshöhe auf als die weitere.

Es gelang, für die verwendete Saugleitung von von 120 Φ mit Fußkorb einheitliche Zahlenwerte zu gewinnen; ebenso ergab sich ein gutes Bild der Widerstände in der horizontalen Versuchsleitung, in der der Wassermesser eingebaut war. Für die Widerstände in der Steigleitung die naturgemäß sehr gering im Vergleich zu den bereits erwähnten ausfielen, geben die gewonnenen Zahlen unter Hinzunahme der eingebürgerten Weißbachschen Koeffizienten für gerade Rohre Anhalts-

Digitized by Google

punkte für die praktische Führung und Bemessung von Leitungen.

Ergebnisse der Versuche.

Auf den Abbild. 7, 8 und 9 sind die an den Pumpen gewonnenen Zahlenwerte aufgetragen. Auf der Grundlinie sind die ganzen Druckhöhen in Metern Wassersäule als Summe der am Manometer und Vakuummeter abgelesenen Werte aufgetragen. Darüber geben die Höhen die zugehörigen Wassermengen in Litern i. d. Sekunde. Ferner ist der zugehörige Kraftbedarf, die Förderleistung und gemäß der oben angegebenen Beziehung der Wirkungsgrad eingetragen.

Die Betrachtung des Diagramms der Pumpe D. T. S. Nr. II (Abbild. 7) zeigt, daß dieselbe für

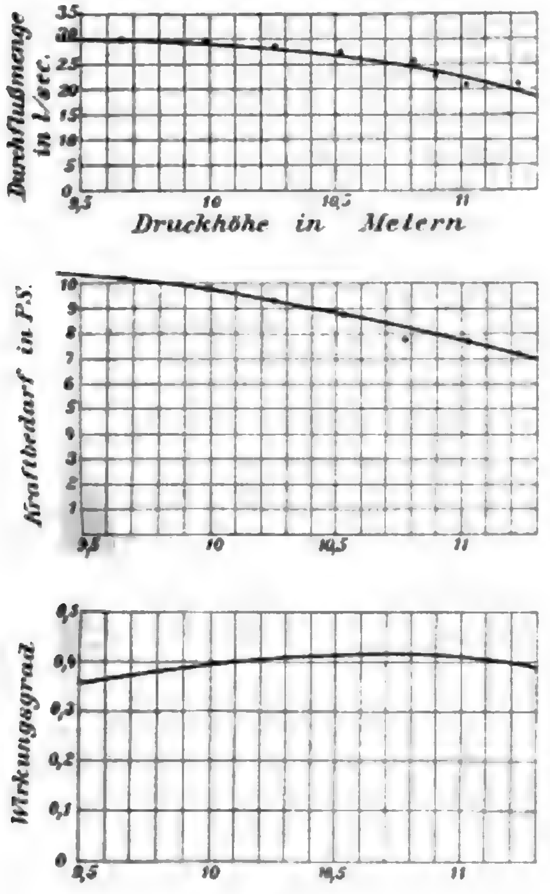


Abb. 7.
Nr. 820.
Messungen an der D. T. S. Steinzeug-Zentrifugalpumpe Nr. II.

820 Umdrehungen sich bei 10,6 m Druckhöhe im Gebiete ihres besten Wirkungsgrades und zwar mit einem Wert von 0,42 befand.

Über die Leistungen bei höheren Umlaufzahlen geben die Versuche aus den oben angeführten Gründen keinen genügenden Aufschluß. Doch ist an Hand eines Vergleichs mit den Ergebnissen der anderen Pumpen zu folgern, daß der Wirkungsgrad mit steigender Umdrehungszahl zugenommen haben würde.

Die Pumpe D. T. S. Nr. I (Abbild. 8) zeigte sich in weiten Grenzen verwendbar. Wenn man einen Wirkungsgrad von 0,3 als untere Grenze zuläßt, so ergab sich für die drei angewendeten Umlaufzahlen

n Umdr. i. d. M.	Q l/sec.	H Druckhöhe m	N Kraftb. PS.
900	15—4	5,2— 9,2	3,7—9
1120	21—6,5	6,5—13,9	5,9—4,2
1325	24,4—16,3	9,2—20	10,2—5,1

An dieser Stelle mögen einige Bemerkungen über den Zusammenhang von Umlaufzahl, Wassermenge, Förderhöhe und Kraftbedarf bei Zentrifugalpumpen eingeschaltet werden.

Bei Kolbenpumpen liegen die Verhältnisse äußerst einfach. Die Umlaufzahl hat eine obere Grenze, die durch den Gang der Ventile und des Triebwerkes gegeben ist; die Förderhöhe ist begrenzt durch den höchsten Druck, dem das Triebwerk, die Ventile, und der Pumpenkörper zu widerstehen vermögen. Die Wassermenge für jeden Hub

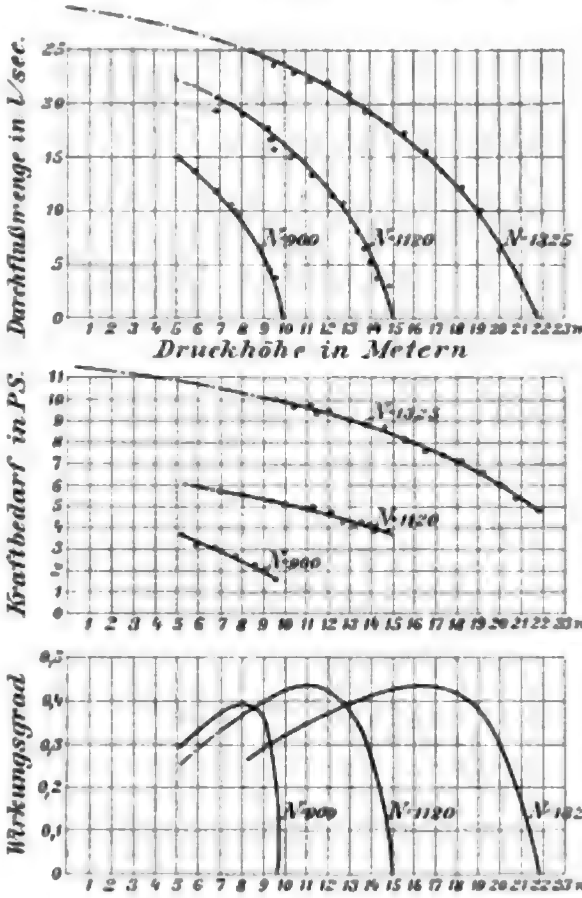


Abb. 8.
Messungen an der D. T. S. Steinzeug-Zentrifugalpumpe Nr. I.

ist durch die Kohlenverdrängung gegeben und wächst dementsprechend im einfachen Verhältnis der Hubzahl. Der Kraftbedarf wächst alsdann mit wachsender Umlaufzahl und der Förderhöhe und zwar annähernd im geraden Verhältnis.

Bei den Zentrifugalpumpen ist zunächst der Umdrehungszahl eine obere Grenze in der Festigkeit der Laufräder gezogen, da die zulässige Umfangsgeschwindigkeit durch die Zugfestigkeit des Materials bestimmt wird. Hierdurch ist alsdann auch die höchste Druckhöhe gegeben, bei der die Pumpe gerade dem Druck der über ihr stehenden Wassersäule das Gleichgewicht hält, ohne aber Wasser zu fördern. Dieser Zustand ist von Zenner sehr anschaulich als „Gleichgewichtsgang" der Pumpe bezeichnet. Wird der auf der

Digitized by Google

Pumpe lastende Druck nur um ein weniges vermindert, so beginnt dieselbe Wasser zu fördern. Die Fördermenge steigt, je mehr die Förderhöhe verringert wird. Für eine gegebene Umdrehungszahl gehört also zu jeder einzelnen Förderhöhe ein unveränderliches Maß an gehobenem Wasser; gleichgültig wie sich diese Förderhöhe aus Nutzhöhe und Widerstandshöhe zusammensetzt. So beträgt z. B. bei der Pumpe I (Abbild. 8) für n rund 1325 die größte Druckhöhe bei Gleichgewichtsgang 21,8 m; dabei ist die Wasserförderung 0. Nimmt die Druckhöhe auf 17 m ab, so fördert die Pumpe 14,8 l/sec.; wird weiterhin der Druck auf 8 m verringert, erhöht sich die Wassermenge auf 25,1 l/sec.

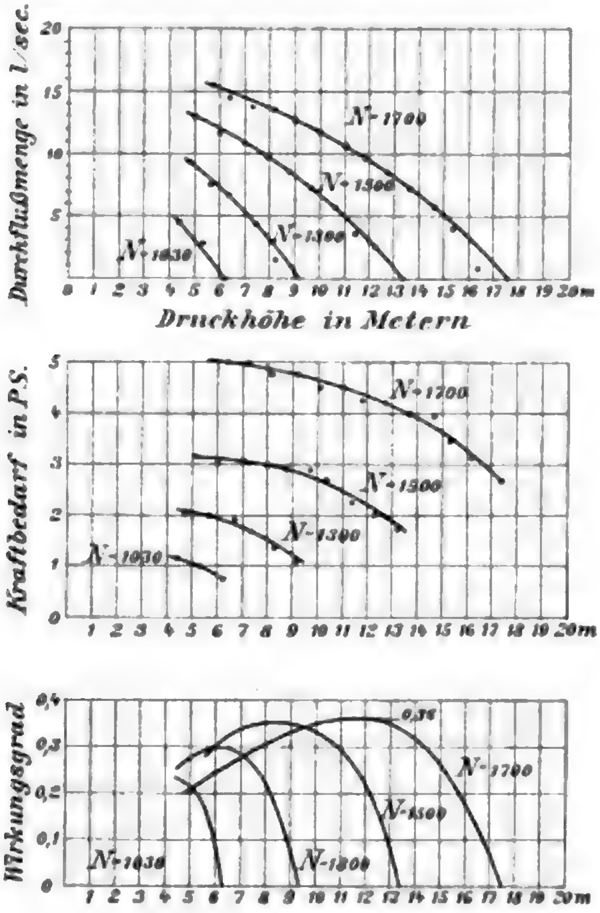


Abb. 11.

Messungen an der D. T. S. Steinzeug-Zentrifugalpumpe Nr. 0.

Beim Gleichgewichtsgang ist der Kraftbedarf 5 PS. bei 17 m, 7,7 PS. bei 8 m, 10,3 PS. Die entsprechenden Nutzleistungen sind

$$21{,}2\ \text{m} \qquad \frac{0\ \text{kg/sec}\ 21{,}2\ \text{m}}{75} = 0\ \text{PS.}$$

$$17\ \text{m} \qquad \frac{14{,}8\ \text{kg/sec}\ .\ 17\ \text{m}}{75} = 3{,}36\ \text{PS.}$$

$$8\ \text{m} \qquad \frac{25{,}1\ \text{kg/sec}\ 8\ \text{m}}{75} = 2{,}68\ \text{PS.}$$

Durch Division der Nutzleistung durch den zugehörigen Kraftbedarf ergeben sich die Wirkungsgrade zu

21,2 m = 0
17 m = 0,44
8 m = 0,26

Der Wirkungsgrad folgt also für veränderliche Förderhöhen einer Kurve, die, von Null beginnend, einen Höchstwert aufweist und dann allmählich wieder auf Null zurückgeht.

Verlängert man die Kurve, die die Wassermenge angibt, schätzungsweise bis zur Druckhöhe Null und gleichzeitig die Kurve des Kraftbedarfs ebenfalls, so ergibt sich etwa eine Wassermenge von 29 l/sec., die die Pumpe noch gerade durchfließen würde, wenn das Wasser frei zuliefe und abflösse. Dabei würde der Kraftbedarf etwa 11,5 P.S. betragen, und da die Nutzarbeit Null ist, würde auch der Wirkungsgrad Null sein. Um eine klare Unterscheidung zwischen den gemessenen und den extrapolierten Werten zu treffen, sind die Kurven innerhalb des Meßgebietes in ausgezogenen Linien eingetragen, darüber hinaus strichpunktiert verlängert.

Ähnliche Kurven sind nun auch für die Umlaufzahlen 1120 und 900 eingetragen. Aus ihnen ergibt sich, daß eine Pumpe für jede Umdrehungszahl ein Gebiet hat, in welchem sie wirtschaftlich am günstigsten arbeitet. Hierauf ist bei Auswahl einer Pumpe Rücksicht zu nehmen.

Auf Grund der vorstehenden Erörterungen genügt es, für die Pumpe D. T. S. Nr. 0 darauf hinzuweisen, daß dieselbe durchweg einen etwas schlechteren Wirkungsgrad aufweist, als die größeren; dies ist an sich unvermeidlich und hat unter anderem schon in den relativ höheren Beträgen der Leerlaufarbeit seinen Grund, d. h. derjenigen Arbeit, die verbraucht wird, um das Laufrad im Wasser herumzudrehen und die Lager- und Stopfbüchsenreibung zu überwinden.

Zusammenfassend ist über die Ergebnisse an den Pumpen zu sagen, daß dieselben sehr wohl einen Vergleich mit den marktgängigen Pumpen gleicher Größe aus Eisen oder Rotguß aushalten. Die Wirkungsgrade sind zwar bei den letzteren ein wenig höher, im allgemeinen übersteigen sie aber auch nur selten 55%; überdies rechtfertigt sich der bestehende Unterschied, wenn man berücksichtigt, daß bei Ausführung in widerstandsfähigem Metall die Spalte zwischen Laufrad und Gehäuse natürlich noch kleiner gehalten werden können, als bei Verwendung von Steinzeug; dementsprechend fallen dann auch die Spaltverluste geringer aus. Doch muß hervorgehoben werden, daß die Technik des Schleifens der Steinzeugteile in Charlottenburg hoch entwickelt ist und eine Genauigkeit der Ausführung gestattet, die jedenfalls bei bildsamen Materialien, wie z. B. wirklich säurefestem Hartblei, im Interesse eines sicheren Betriebes nicht erreicht werden kann.

Bildet man noch nach dem Vorgange Rateaus den Wert

$$H = x \cdot u^2,$$

worin H die gemessene Förderhöhe, u die Umfangsgeschwindigkeit in Metern i. d. Sek. und x einen Faktor bedeutet, der von der Bauart der Pumpe abhängt, so ergeben die Messungen für die D. T. S.-Pumpen für x die folgenden Werte:

	n	x
0	1030	0,052
	1300	0,050
	1510	0,053
	1750	0,050

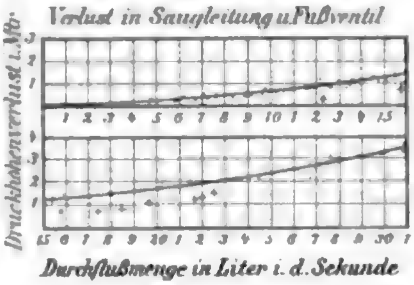
Digitized by Google

	n	x
I	910	0,058
	1160	0,056
	1350	0,058
II	820	0,047

Derselbe Wert wurde von L i n d n e r für die von ihm untersuchten Pumpen im Mittel zu 0,045 gefunden; Beachtung verdient er, insofern er angibt, welche Druckhöhe sich mit einer Pumpe bestimmter Bauart erreichen läßt bei einem f e s t g e s e t z t e n o b e r e n W e r t d e r U m f a n g s g e s c h w i n d i g k e i t des Laufrades. D i e U m f a n g s g e s c h w i n d i g k e i t d e s L a u f r a d e s b e d i n g t a b e r i n h o h e m M a ß e d i e B e t r i e b s s i c h e r h e i t d e r P u m p e, zumal bei Verwendung von Steinzeug, bei dem die Zugfestigkeit an sich geringer ist, als bei den anderen im Maschinenbau üblichen Materialien.

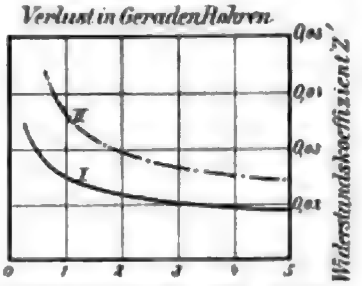
Abbild. 10.

Verlust in Saugleitung u. Fußventil



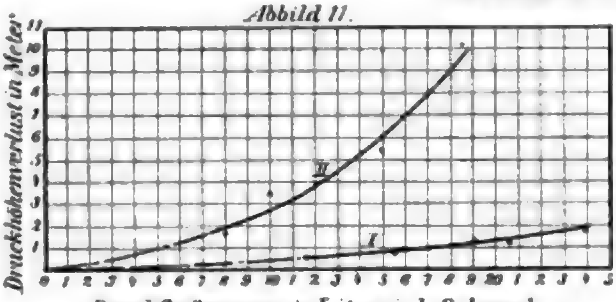
Abbild. 12.

Verlust in Geraden Rohren.



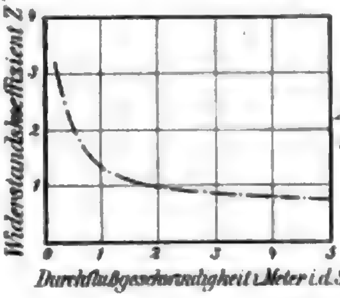
I Waßbuchsche Koeffizienten
II Erhöhte Koeffizienten

Abbild 11.

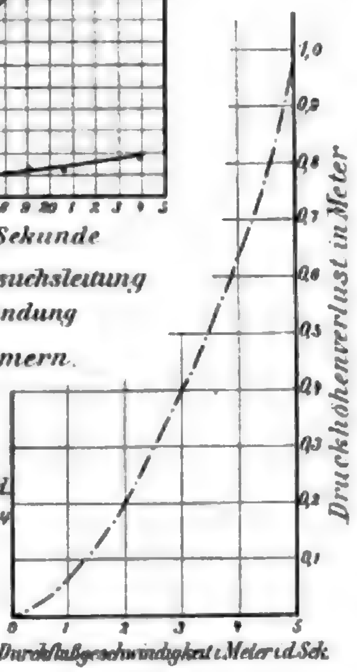


Verlust in der Horizontalen Versuchsleitung
I. Weite Mündung II. Enge Mündung

Verluste in Krümmern.



Abbild. 13 u. 14



Die Ergebnisse der Versuche an der Rohrleitung besitzen insofern nur einen qualitativen Wert, als neue Aufschlüsse gegenüber den zahlreichen bereits vorliegenden Erfahrungswerten über die Bewegung von Wasser in Rohrleitungen nicht erwartet werden konnten, zumal das Material, aus dem die Rohrleitung besteht, auf die Größe der Bewegungswiderstände ohne wesentlichen Einfluß ist. Immerhin ist es interessant, aus ihnen die Bestätigung einiger an sich bekannten Gesetze über die Anlage von Rohrleitungen zu entnehmen, die bei der Ausführung nicht immer gebührend gewürdigt werden.

Betrachtet man z. B. die Abbild. 10, die die Druckhöhenverluste in der Saugleitung gibt, so zeigt sich mit Zunahme der Durchflußmenge in der Sekunde ein stetiges Anwachsen der Widerstandshöhe bis zum Werte von 3,5 m bei einer Durchflußmenge von 31 l/sec. Natürlich müßte bei einer praktischen Ausführung ein derartiger Wert als unzulässig bezeichnet werden, d. h. es wäre ein größeres Fußventil zu wählen. Bei den Versuchen wurde absichtlich ein und dasselbe Fußventil für alle Versuche benutzt, einmal aus Bequemlichkeit, ferner aber um zu zeigen, daß bei Verwendung enger Zuleitungen tatsächlich Druckverluste auftreten, die gelegentlich viel größer sind, als die zu überwindende Nutzhöhe.

Die Abbild. 11 zeigt ferner die gemessenen Widerstandshöhen bei Verwendung der horizontalen Druckleitung bis zum untersten Ausgußpunkt und bei völlig geöffnetem Schieber, und zwar erstens für die Leitung 120 Φ, zweitens für die Leitung 65 Φ. Hier fällt die u n g e h e u e r e S t e i g e r u n g d e r W i d e r s t a n d s h ö h e bei Verwendung der engeren Leitung in die Augen, die z. B. bei einer Durchflußmenge von 15 l/sec 6 m beträgt. Dieselbe ist zum kleinsten Teil der Drosselung durch den Schieber, der nur 60 mm Durchgang hatte, zuzuschreiben. Der weitaus größere Betrag ist auf Rechnung der p l ö t z l i c h e n Q u e r s c h n i t t s v e r e n g u n g bei dem Übergang von der weiten in die enge Leitung (Abbild. 1) zu setzen. Derartige Übergänge sind in der Praxis allgemein üblich; die damit verbundenen Verluste werden aber sehr häufig einfach der Pumpe zur Last gelegt und bilden daher eine Quelle für Meinungsverschiedenheiten zwischen Abnehmer und Lieferanten.

Die Verluste, die in geraden Rohrleitungen auftreten, sind bei weitem geringer, wenigstens, wenn nicht übertriebene Geschwindigkeiten angewendet werden. Indessen dürfen sie für längere Rohrleitungen niemals vernachlässigt werden. Bekanntlich berechnet man den Widerstand einer geraden Rohrleitung aus der Beziehung

$$h' = z' . \frac{l . v^2}{d\ 2g}$$

worin bedeutet
- h den Verlust an Druckhöhe in Metern Wassersäule
- l die Länge der Leitung in Meter,
- d den Durchmesser der Leitung in Meter,
- v die Durchflußgeschwindigkeit in Meter in der Sekunde,

Digitized by Google

g die Fallbeschleunigung = 9,81 m in der Sekunde,

z eine Erfahrungszahl, den Widerstandskoeffizienten, der von Weißbach an Hand eines reichen Versuchsmaterials bereits vor etwa 50 Jahren für alle praktisch verwendeten Geschwindigkeiten ermittelt ist.

Da die Steigleitungen für die Versuche so kurz als möglich gehalten waren, trat zwar das Wachsen der Widerstände mit zunehmender Durchflußgeschwindigkeit deutlich hervor, indessen war die Genauigkeit des verwendeten Manometers natürlich nicht ausreichend, um für den Faktor z stetig steigende Werte zu gewinnen. Doch zeigte sich in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, daß bei der Berechnung von Widerständen in Rohrleitungen die Weißbachschen Widerstandskoeffizienten nicht ohne weiteres verwendet werden dürfen. Dieselben sind ausdrücklich nur für den Fall gültig, daß die innere Oberfläche der Rohre keine Unregelmäßigkeiten besitzt. Dieselben lassen sich aber beim Zusammenflanschen von Rohrstücken nie vermeiden, und deshalb ist es geraten, zu den Weißbachschen Zahlen einen Zuschlag zu machen. Da es bei der Vorausberechnung von Druckverlusten nur darauf ankommt, sicher zu gehen, so können etwa die in Abbild. 12 neben den Weißbachschen Zahlen gegebenen Werte Verwendung finden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Rohrkrümmern; dieselben werden gewöhnlich der bequemen Unterbringung wegen sehr scharf gehalten und verursachen daher ebenfalls erhebliche Druckverluste; daher sollte man bei Anlage einer Rohrleitung ihre Zahl möglichst einschränken und wo irgend tunlich an Stelle der kurzen Krümmer schlanke Übergänge wählen.

Die Vorausberechnung des Druckverlustes in Krümmern ist zur Zeit noch durchaus unsicher; als Anhalt für kurze rechtwinklige Krümmer mögen die in Abbild. 13 gegebenen Werte gelten. Mit ihnen bestimmt sich die auftretende Widerstandshöhe in Metern Wassersäule.

$$h'' = \frac{z'' v^2}{2g},$$

wobei z'' den Widerstandskoeffizienten nach Abbildung 13, v die Durchflußgeschwindigkeit in Metern in der Sekunde, g die Fallbeschleunigung = 9,81 qm/sec. bedeutet; der größeren Bequemlichkeit halber sind mit diesen Koeffizienten die Widerstandshöhen ausgerechnet, so daß sie aus Abbild. 14 unmittelbar abgelesen werden können.

Mit den gegebenen Anhaltspunkten läßt sich nun der Widerstand einer Rohrleitung annähernd voraus berechnen.

Es soll z. B. eine Pumpe für 1,4 m Saughöhe und 4 m Druckhöhe bei 17 l/sec. = 61 cbm/Stunde verlangt sein. Die Länge der Saugleitung, die ein Fußventil und einen Krümmer aufweist, sei 3 m, die der Druckleitung 14 m bei 3 Krümmern, Absperrhahn und Ausgußstutzen. Die Geschwindigkeit in der Saugleitung sei 1,5 m/sec., also der Querschnitt $\frac{17 \text{ cdm/sec.}}{15 \text{ dm/sec.}} = 1{,}13$ qdm entsprechend rund 120 mm Φ.

Dann ist der Widerstand der Saugleitung die mit der bei den Versuchen benutzten übereinstimmt (Abbild. 10)

$$h_s = 1{,}5 \text{ m}.$$

Die Geschwindigkeit in der Druckleitung sei 2—2,5 m, also der Querschnitt

$$\frac{17 \text{ cdm/sec.}}{20 \text{ dm/sec.}} = 0{,}85 \text{ qdm}.$$

entsprechend rund 100 mm Φ, also = 2,2 m/sec.

Demnach wird der Widerstand der Druckleitung

3 Krümmer (s. Abbild. 14) $3 \times 0{,}22$ m	= 0,66 m
14 m Leitung (s. Abb. 12) $\frac{0{,}028 \cdot 15}{0{,}1} \cdot \frac{5{,}28}{19{,}62}$	= 1,05 m
Hahn und Ausgußstutzen geschätzt	= 0,5 m
ha	= 2,21 m

Das Wasser verläßt die Leitung mit einer Geschwindigkeit von 2,3 m. Zu ihrer Erzeugung bedurfte es gemäß der Beziehung $v = \sqrt{2gh}$ einer Druckhöhe

$$hg = \frac{v^2}{2g} \quad \frac{1{,}2^2}{19{,}62} = 0{,}25 \text{ m}.$$

Mithin ist die gesamte Förderhöhe

Widerstandshöhe der Saugleitung . . .	1,50 m
Widerstandshöhe der Druckleitung . .	2,21 m
Geschwindigkeitshöhe	0,25 m
Saughöhe	1,40 m
Druckhöhe	4,00 m
	H = 9,36 m

Die Pumpe D. T. S. No. I leistete bei 1120 Umdrehungen und 9,4 m Druckhöhe 17,3 l/sec. entspr. 62,25 cbm/Stunde mit einem Kraftbedarf von 5,3 P.S. Der Wirkungsgrad der Pumpe ist dabei 0,41. Der Wirkungsgrad der ganzen Anlage, also der Pumpe einschließlich der Rohrleitung ist gegeben, wenn die verlangte Leistung in gehobenem Wasser

$$\frac{17 \text{ l/sec.} \cdot 5{,}5 \text{ m}}{75} = 1{,}25 \text{ PS.}$$

dividiert wird durch den Kraftbedarf, also

$$\frac{1{,}25}{5{,}3} = 0{,}236.$$

Man sieht, daß der Wirkungsgrad der ganzen Anlage um so schlechter ausfallen muß, je länger die Leitungen, und je geringer ihr Durchmesser gemacht wird.

Ließe man dieselbe Pumpe für den vorliegenden Fall fälschlicherweise mit 1325 Umdrehungen laufen, so könnte sie bei 9,4 m Förderhöhe (s. Abbild. 8) 34 l/sec. fördern. Werden nur 17 l gebraucht, so muß der Auslaß gedrosselt werden, bis die zu 17 l/sec. und 1325 Umdrehungen gehörige gesamte Förderhöhe von 15,7 m erreicht ist. Der Kraftbedarf der Pumpe beträgt dann 8,2 P.S., und der Wirkungsgrad der Pumpe ist auf 0,44 gestiegen. Dagegen ist der Wirkungsgrad der ganzen Anlage, da die Nutzleistung dieselbe geblieben ist, infolge zu hoher Umlaufzahl auf

$$\frac{1{,}25}{8{,}2} = 0{,}153$$

gesunken. Für die wirtschaftliche Arbeitsweise einer Pumpenanlage ist es also von größter Wichtigkeit, daß die erforderliche Umdrehungszahl nicht überschritten wird.

Wenn bei Aufstellung einer Pumpe die beiden vorerwähnten Punkte — genügend weite möglichst kurze Rohrleitungen mit schlanken Übergängen und Innehaltung der richtigen Umdrehungszahl — stets beachtet werden, so lassen sich eine Fülle von Streitigkeiten zwischen Lieferanten und Abnehmern über die Leistungen einer Pumpe vermeiden.

Aus den vorstehenden Betrachtungen ergibt sich kein grundsätzlicher Gegensatz zwischen Saug- und Druckhöhe. Beim praktischen Betriebe ergibt sich indessen, daß große Saughöhen, auch weit unterhalb der theoretischen Grenze von 10 m viel eher zu Störungen Veranlassung geben, als gleich große Druckhöhen. Der Grund liegt einfach in der Schwierigkeit, Stopfbüchsen und Rohrleitungen völlig abzudichten. Stehen dieselben unter Druck, so ergeben sie nur denjenigen Verlust, der der austretenden Flüssigkeitsmenge entspricht. Handelt es sich nun um saure oder gar giftige Flüssigkeiten, so kann allerdings auch die geringste Sickermenge unerträglich wirken. Ein Eindringen von Luft in den Saugraum der Pumpe setzt ferner sofort die Leistung erheblich herab und kann die Förderung vollständig versiegen lassen. In dieser Hinsicht mag auf Abbild. 8 und 10 verwiesen werden, in denen einige Beobachtungen mit Kreuzen eingetragen sind. Dieselben wurden gemacht als während der Versuche zufällig einmal die Saugleitung beschädigt war. Die Messungen fallen sofort aus der Reihe der normalen heraus; dabei scheint die Saugleitung einen sehr günstigen geringen Widerstand aufzuweisen, während in der Leistung die überaus schädliche Wirkung der Undichtheiten grell zutage tritt. Nach Beseitigung der Störung wurden sofort wieder normale Werte erhalten.

Abb. 15.

Übrigens muß festgestellt werden, daß in dieser Hinsicht die von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken zur Untersuchung gestellten Fabrikate eine sehr sorgfältige und zweckentsprechende Durchbildung aufweisen. Gegenüber Eisenrohren besteht bei einem relativ spröden Material, wie Steinzeug, natürlichdie Gefahr, daß bei zu starkem Anziehen die Rohrflanschen gesprengt oder zerdrückt werden. Dem ist nun dadurch in wirkungsvoller Weise vorgebeugt, daß die Steinzeugflanschen (s. Abbild. 15) an der hinteren Fläche konisch nach außen verjüngt sind. Darüber liegt eine ebenfalls konische, zweiteilige Rohrschelle (Abb. 16 und 17), die auf einer Gummizwischenlage aufliegt. Beim Anziehen der Schrauben wird hierdurch nicht nur eine gleichmäßige Druckverteilung über die ganze Flanschfläche herbeigeführt, sondern es tritt auch eine nach der Rohrachse hin wirkende Druckkraft auf, die den Flansch innerhalb der Grenzen sachgemäßer Behandlung vor dem Zersprengen schützt.

Als Verpackungsmaterial für Flansche und Stopfbüchsen dienen einfache Asbest- oder Gummischeiben.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß alle Messungen und Rechnungen zunächst nur für Wasser volle Gültigkeit haben.

Für Flüssigkeiten, deren spez. Gew. von 1 abweicht, ändert sich die Nutzhöhe in gleichem Verhältnis. Unterscheiden sich dieselben auch hinsichtlich ihrer Tropfbarkeit von Wasser, sind sie z. B. dickflüssig oder breiig, so verlieren alle gegebenen Zahlenwerte ihre Gültigkeit, ohne daß es auf Grund des zur Zeit vorliegenden Versuchsmaterials möglich wäre, andere von allgemeiner Anwendbarkeit an ihre Stelle zu setzen.

Es mag noch auf die Bauart der D. T. S.-Pumpen hingewiesen sein.

Das Gehäuse ist mit zweiteiliger, die ganze Gehäusehälfte bedeckender fester Eisenpanzerung versehen, die gesetzlich geschützt ist[1]). Gleichzeitig stellt diese Panzerung den für einen guten Betrieb nötigen, starren Verband der Pumpe mit Grundplatte und Lagern her. Die letzteren sind mit Schmierringen und Bünden zur Aufnahme etwa auftretenden Seitenschubes versehen. Die Laufräder, die auch während der Versuche ohne Anstand erheblich über ihrer normalen Umdrehungszahl liefen, werden vor der Montage stets mit der $1^1/_2$fachen Umfangsgeschwindigkeit probiert, so daß weitgehende Gewähr gegen Zerspringen im Betriebe geboten ist.

Abb. 16.

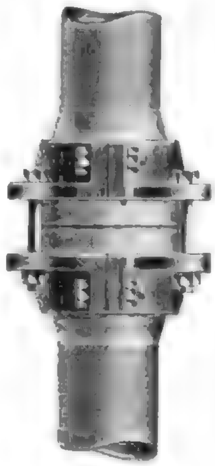


Abb. 17.

Die maschinellen Einzelheiten der Pumpen, wie Lager und Stopfbüchsen, zeigten sich den gegenüber normalem Betrieb erheblich gesteigerten Anforderungen der Versuche in erfreulicher Weise gewachsen, obwohl die Pumpen noch wenig eingelaufen waren. Man ist daher zu dem Urteil berechtigt, daß die untersuchten Steinzeugzentrifugalpumpen bei sachgemäßer Behandlung ein durchaus zuverlässiges Hilfsmittel der chemischen Industrie bilden und auch recht weitgehenden Ansprüchen an einen wirtschaftlichen Betrieb genügen.

Zum Schluß verdient hervorgehoben zu werden, daß die Deutschen Ton- und Steinzeugwerke zur

---

[1]) D. R. G. 231 723.

ed by Google

Anstellung dieser Versuche keine Kosten gescheut haben, um den Grundsätzen wissenschaftlicher Untersuchungsmethoden sowohl, als auch den Betriebsanforderungen der beteiligten Industrien in gleicher Weise gerecht zu werden. Die letzteren werden jedenfalls der rückhaltlosen Veröffentlichung des gesamten Versuchsmaterials ihre Anerkennung nicht versagen.

Referate.

II. 4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien.

Max Simonis. Physikalische Definition der Tone und Magerungsmittel. (Sprechsaal **38**, 1625.)
Man kann Tone untereinander vergleichen durch Messung der Kohäsion von Gemischen des betreffenden Tons mit Wasser. Aus dem Einfluß der Magerungsmittel resp. Tone auf die Zähigkeit solcher Tonbreie leitet Verf. folgende Definition ab. „Tone sind Gesteine, die, zerkleinert und mit gleichen oder größeren Gewichtsteilen Wasser in Suspension gebracht, die Kohäsion des Wassers meßbar erhöhen. Den Magerungsmitteln geht diese Eigenschaft ab". Im keramischen Sinne plastisch sind alle Materialien, welche die eben definierte, den Tonen charakteristische Eigenschaft besitzen. *Mü.*

Frank F. Grout. Über die Plastizität der Tone. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1037—1049. 20./6. 1905.)
Verf. mißt die Plastizität eines Tones, indem er dessen Widerstandsfähigkeit gegen Kompression ermittelt und außerdem den Deformationsbetrag bestimmt, welche aus dem Ton geformte Zylinder zu erleiden vermögen, bevor sie zerbröckeln. Das Produkt aus beiden Größen betrachtet er als Maß der Plastizität bei dem betreffenden Feuchtigkeitsgehalte. Er hat nach diesem Verfahren eine Reihe von Versuchen mit Ton unter verschiedenen Zusätzen ausgeführt, die ihn zu den folgenden Schlüssen führen. Sandzusatz ändert die Plastizität eines Tones nur wenig, solange die Menge des Sandes unter einer gewissen Grenze bleibt. Jedes Sandkorn muß noch vollkommen von der Tonmasse umhüllt sein, damit die molekulare Attraktion nicht gehindert ist. Eine Erhöhung der Plastizität wird durch die Feinheit der Mahlung erreicht; auch gewisse Zusätze von Kolloiden und Kristalloiden in Lösung vermögen die molekulare Anziehung und somit die Plastizität zu steigern. *Mü.*

Hermann Lienau. Eine Methode zur Untersuchung des Bauxits. (Chem.-Ztg. **29**, 584—585. 31./5. 1905.)
Auf diese Methode kann hier nur verwiesen werden; dieselbe hat sich seit vier Jahren in französischen Gruben bei den verschiedensten Bauxitarten bestens bewährt und nimmt besonders auch auf die Bestimmung der Titansäure Rücksicht. *V.*

Percy H. Walker. Glaswaren für chemische Zwecke. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 865 [1905].)
Verf. untersuchte eine Anzahl von Glassorten, böhmischen, Wiener, Thüringer und Jenaer Ursprungs. Zunächst wurde die chemische Zusammensetzung festgestellt, dann Bestimmungen der mechanischen Angreifbarkeit und der Löslichkeit ausgeführt (Einzelheiten s. Original).

Die chemische Analyse kann an sich nicht sonderlich Aufklärung über die Brauchbarkeit geben; sie scheidet die Gebrauchsgläser in zwei Hauptsorten: Alkalikalksilikate und Borosilikate, in denen ein Teil des Kalks durch Zink ersetzt ist. Sie allein tragen eine eingebrannte Marke, und nur sie und Kavaliers' böhmisches Glas halten die einzige neue Probe des Verf. aus: Eindampfen einer 10%igen Kochsalzlösung in ihnen, Wiederauflösen des Rückstands und dreimaliges Wiederholen dieser Operation, danach 6stündiges Trockenstehenlassen auf dem Wasserbad. Es dürfen sich dann keine kleinen Sprünge im Glase zeigen.

Ein und dasselbe Glas scheint in Form von Bechergläsern widerstandsfähiger zu sein, als in Form von Flaschen, was vielleicht am Ausglühen der verschiedenen Formen liegt. Von den Borosilikatgläsern ist das Wiener Normalglas nach Verf. das am wenigsten widerstandsfähige. Alle anderen unterscheiden sich so wenig, daß ihre Wahl nur eine Preisfrage ist. Verf. rät den Fabrikanten guter Gläser von böhmischem Typus, zur Erleichterung und Orientierung für den Konsumenten, ihre Ware ebenfalls mit einer eingebrannten Marke zu versehen. *Herrmann.*

P. Rohland. Die Candiotsche Reaktion und die Verwendung des Portlandzementes bei Meerwasserbauten. (Tonind.-Ztg. **29**, 1487—1488. 1905.)
Auf Grund theoretischer Erwägungen schlägt Verf. vor, bei Verwendung von Portlandzement im Meerwasser einen passenden negativen Katalysator oder ein Gemisch zweier zuzusetzen, und außerdem Zement- und Betonblöcke in nicht zu magerer Mischung, solange die hydrolysierende Wirkung des Wassers auf sie in starkem Maße zum Ausdruck kommt, in Süßwasser erhärten zu lassen und erst, nachdem eine Abnahme der Konzentration der Hydroxylionen festgestellt worden ist, zu Bauten im Meerwasser zu verwenden. *Mü.*

Druckpaste für keramisches Unterglasurdruckverfahren. (Nr. 165 844. Kl. 80*b*. Vom 24./9. 1902 ab. Richard Marzin in Eichwald b. Teplitz (Böhmen). Zusatz zum Patente 160 345 vom 24./9. 1902; s. diese Z. **18**, 1237 [1905].)
Patentanspruch: Druckpaste für keramisches Unterglasurdruckverfahren nach Patent 160 345, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch von Aloeextrakt, Sirup und Glycerin mit Farbpulver pulverisierte Soda zugesetzt ist. —

Die vorliegende Glasur dringt leichter und gleichmäßiger als die nach dem Hauptpatent ein, auch wird ein Verwischen der Druckkonturen mehr als bei jener vermieden. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung künstlicher Mineralzähne. (Nr. 163 816. Kl. 30*h*. Vom 4./2. 1904 ab. Wilhelm Abel in Hamburg.)
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Mineralzähne durch Aufpressen der außer-

Digitized by Google

halb der zu verwendenden Formen in geschmolzenen Zustand versetzten Mineralmasse auf die Stifte bzw. Schutzplatten. —

Durch das Formen der Masse für künstliche Mineralzähne in feuchtem Zustande und Einsetzen von Metallstiften war man genötigt, um eine feste Verbindung zu erhalten, Platinstifte oder mindestens platinhaltige Stifte zu benutzen und außerdem bei Luftabschluß zu arbeiten. Nach vorliegendem Verfahren wird die Mineralmasse im Tiegel erst zum Fluß gebracht, dann in geschmolzenem Zustande in die Form eingeführt, gepreßt und geformt. Durch Löcher in der Form werden die Stifte z. T. in die Masse hineingesteckt. Es entsteht beim Zusammenpressen eine unlösbare Verbindung von Stift und Masse. Da aber auch die Temperatur der Masse schnell sinkt, so ist ein Schmelzen des Stiftes nicht mehr möglich, und es können unechte Stifte verwendet werden. *Wiegand.*

Verfahren zum Färben von Glasartikeln. (Nr. 165 410 Kl. 32*g*. Vom 30./4. 1905 ab. R. Keßler in Neuhaus a. Rennweg i. Thür.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Glasartikeln, z. B. Hohlglasperlen, Glasfrüchten und dergl., dadurch gekennzeichnet, daß man fein gemahlenes Aluminium mit gekochter Gelatine als Bindemittel eventuell unter Zusatz von Anilinfarben als Nuanciermittel verwendet. —

Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Perlen u. dgl. sollen denselben natürlichen Glanz und die Farbe echter Perlen erhalten. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse für Zementwandungen. (Nr. 165 142. Kl. 22*i*. Vom 10./6. 1903. ab. Sylvain Levy in Mutzig i. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse aus Braunstein, Mennige, Bleiglätte, Leinöl, Terpentin und Guttapercha für Zementwandungen, darin bestehend, daß man die Stoffe außer Guttapercha zuerst für sich allein verkocht und hierauf dieser Masse unter Wärmezufuhr die Guttapercha zusetzt. —

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse, welche sich so wohl mit der Oberfläche von Zement, als auch mit der Oberfläche von Metall verbindet und nach der Verbindung elastisch bleibt, um Fugen in Zementarbeiten vollständig gegen Wasser abzudichten. Die schwarze, zähe, elastische Masse muß vor jedesmaligem Gebrauch über starkem Feuer erhitzt werden, geht dabei in einen dünnflüssigen Zustand über und kann in die Fugen von Zementwandungen eingegossen werden. *Wiegand.*

Verfahren, fertigen Zementbeton ohne Beeinträchtigung seiner Bindefähigkeit aufzubewahren. (Nr. 163 501. Kl. 80*b*. Vom 4./9. 1903 ab. Jürgen Hinrich Magens in Hamburg. Zusatz zum Patente 146 243 vom 10./1. 1903.)

Patentanspruch: Verfahren, fertigen Zementbeton ohne Beeinträchtigung seiner Bindefähigkeit aufzubewahren, gemäß Patent 146 243, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung des Zementbetons zu verwendenden Rohmaterialien vor der Mischung unter die vorhandene Lufttemperatur abgekühlt werden und der Zementbeton nach der Herstellung im abgekühlten Zustande erhalten wird. —

Dem Hauptpatent gegenüber, nach dem der fertige Zementbeton durch Abkühlen unter oder auf die Gefriertemperatur haltbar gemacht werden soll, bietet die vorliegende Erfindung den Vorteil der Vermeidung der kostspieligen Einrichtung zum Gefrieren der Betonmasse usw. Zweckmäßig wird zur Kühlung des Betons in der Weise verfahren, daß man den mit dem Zement zu mischenden Kies- und Steinschlag vor der Mischung längere Zeit ausgiebig mit recht kaltem Wasser besprengt und den Zement bis zur Verwendung in einem kalten Raume aufbewahrt oder auch vor der Verwendung stark abkühlt. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines glasigen, als Kittmittel verwendbaren Zementes. (Nr. 162 671. Kl. 30*h*. Vom 30./10. 1903 ab. Paul Steenbock in Dt.-Wilmersdorf.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines glasigen, als Kittmittel verwendbaren Zementes, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorsäuren oder deren saure Salze mit durch sie zerlegbaren oder mit ihnen reagierenden Berylliumverbindungen gemischt werden. —

Der vorliegende Zement ist besonders als Zahnfüllung verwendbar. Der Vorgang bei der Erhärtung ist so aufzufassen, daß die saure Flüssigkeit dem basischen Berylliumsilikat Berylliumoxyd unter Zurücklassung eines hydratisierten Silikates und unter Phosphatbildung entzieht. Borate, basische Phosphate und das Oxyd eignen sich ebenfalls zur Ausführung des Verfahrens. Ein geeignetes Phosphat erzielt man durch Fällung einer Lösung von $Be(NO_3)_2 \cdot Be(OH)_2$ mit neutralem Natriumphosphat. Das geeignete Oxyd wird durch ein schwaches Glühen frisch gefällten Hydrates gewonnen. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung marmorartiger Gips- oder Zementgegenstände. (Nr. 165 262. Kl. 80*b*. Vom 14./7. 1903 ab. Dr. Robert Hülsberg in Sonneberg, S.-M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung marmorartiger Gips- oder Zementgegenstände, dadurch gekennzeichnet, daß die letzteren, nachdem sie aus der Form herausgenommen sind, der Einwirkung einer konz. Ammoniaklösung etwa 24 Stunden lang ausgesetzt und sodann gereinigt und getrocknet werden, zu dem Zweck, sie zu entfetten, zu härten und das harte, kalte Aussehen des Gipses zu beseitigen. — *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines zementartigen hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke. (Nr. 164 536. Kl. 80*b*. Vom 21./9. 1902 ab. Walther Mathesius in Hörde i. W.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines zementartigen, hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke, dadurch gekennzeichnet, daß die erstarrte Hochofenschlacke in geschlossenen Gefäßen der Einwirkung von gespanntem Wasserdampf bis zum Zerfall in Pulverform ausgesetzt wird. —

Das Verfahren wird in einem Apparat ausgeführt, der ähnlich dem bei der Kalksandsteinfabrikation gebräuchlichen ist. Die Schlacke wird vorzugsweise in der bei der Wassergranulation erhaltenen Form mit der ihr anhaftenden Feuchtigkeit in

einem Wagen in den Dämpfkessel gefahren und dort der Einwirkung des gespannten Wasserdampfes ausgesetzt. Das sich an den Wänden des Kessels ansetzende Kondenswasser sammelt sich in dem unteren Teile des Dämpfkessels und fließt ab, saugt sich also nicht in die Schlacke ein, so daß das Produkt ein trockenes, zerfallendes, zementartig abbindendes Pulver ist. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Ziegelsteinen und ähnlichen keramischen Waren. (Nr. 164 276. Kl. 80*b*. Vom 10./7. 1904 ab. Louis Emile Muller dit Louis D'Emile Muller in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Ziegelsteinen und ähnlichen keramischen Waren mit Überzugs- oder Verblendmasse, insonderheit aus Carborund o. dgl., mittels der Presse, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verblendmasse zunächst in Form von Platten unter mäßigem Druck vorformt, sie dann längs der Innenwand einer Preßform aufstellt, in welche auch die Tonmasse eingebracht wird, worauf man unter Anwendung eines beträchtlichen Druckes, der zu einer Formveränderung der Verblendplatte führt, die Tonmasse in Ausschnitte der Verblendplatte hineintreibt, während Rippen der Platte ihrerseits in die Masse eindringen, wodurch die Verblendmasse mechanisch festgehalten wird. —

Die Verblendmassen müssen einen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, der ähnlich dem des Ziegelsteins usw. ist, damit nicht infolge ungleichmäßiger Erhitzung und Abkühlung die Masse wieder absprengen kann. Geeignet hierzu ist eine Masse aus Carborund oder Siliciumkohlenstoffverbindungen, welche den Steinen eine hohe Beständigkeit gegen Feuer, chemische und physikalische Einflüsse verleiht. Nach dem Verfahren wird zuerst aus 92 T. Carborund und 8 T. feuerfestem Ton eine plastische Masse gebildet und diese durch schwaches Pressen in die Form von Platten mit Rippen u. dgl. an der Rückseite gebracht. Gegen diese Carborundplatte wird nun die Tonmasse durch starken Druck gepreßt, so daß wie im Anspruch ausgeführt, eine innige Verbindung von Verblendmasse und Körper entsteht. Es ist so möglich, ein gleichmäßiges Produkt herzustellen, bei dem die Verblendmasse äußerst sicher und fest haftet, bei welchem außerdem die sonst leicht eintretenden Mischungen zwischen Verblendmasse und Körper, die einen Verlust an Verblendmasse bedeuten, fortfallen. *Wiegand.*

Verfahren zum Färben natürlicher Steine durch Bildung von Niederschlägen in ihnen. (Nr. 162 560 Kl. 75*d*. Vom 2./10. 1902 ab. Chemisch-Technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H. in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben natürlicher Steine durch Bildung von Niederschlägen in ihnen in der Weise, daß nacheinander Verbindungen, welche sich unter Bildung färbender Stoffe umsetzen, in den Stein unter Anwendung von Vakuum und Druck gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß solche Lösungsmittel benutzt werden, welche nur den einen, nicht aber den anderen einzubringenden Stoff lösen, die Lösungsmittel verdunstet werden, und schließlich eine Flüssigkeit in den Stein gebracht wird welche beide Stoffe löst und so die Bildung des Niederschlages veranlaßt. —

Man tränkt den Stein beispielsweise mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchromat unter Benutzung von Vakuum und Druck und entfernt das Wasser wiederum durch Vakuum oder Erwärmung. Hierauf wird der Stein mit einer Lösung von Bleiacetat mit Alkohol getränkt, und auch der Alkohol wieder entfernt. Der Stein enthält also in diesem Stadium Kaliumchromat und Bleiacetat, jedes trocken für sich durch den ganzen Stein gleichmäßig verteilt, ohne daß beide in Reaktion treten können. Hierauf wird der Stein im Vakuum mit Wasser imprägniert; beide Salze lösen sich innerhalb der Poren und treten sofort in Wechselwirkung. Das entstandene chromsaure Blei bildet den gewünschten Farbstoff. Würde man in bekannter Weise hintereinander die wässerigen Lösungen der beiden Bestandteile anwenden, so würde die Umsetzung schon an der Oberfläche des Steins erfolgen, die äußeren Poren des Steins würden verschlossen, und die Farbe kann infolgedessen nicht weiter in das Innere eindringen. *Wiegand.*

Anstrichsmasse zur Erzeugung wetterbeständiger und gleichzeitig gas- bzw. dampfdurchlässiger Überzüge auf Mauerwerk u. dgl. (Nr. 161 585. Kl. 22*g*. Vom 21./6. 1903 ab. Heinrich Gärtner in Pribram und Franz Kremen in Königliche Weinberge [Böhmen].)

Patentanspruch: Anstrichsmasse zur Erzeugung wetterbeständiger und gas- bzw. dampfdurchlässiger Überzüge auf Mauerwerk, Sandstein und ähnlichen porösen Materialien, bestehend aus einer innigen Mischung oder Emulsion von Karnaubawachs und Olivenölseife mit wässeriger Natriumsilikat(Wasserglas-)lösung. —

Die bisher üblichen Mischungen zeigen Übelstände, indem z. B. Bienenwachs sich ausscheidet und den Anstrich verschmiert, der alsdann außerdem nach dem Trocknen beim Behandeln mit Wasser sich leicht ablöst. Paraffin gibt keine gute Emulsion. Im Gegensatz hierzu wird mittels Karnaubawachs eine dauernde Emulsion erhalten, die sich auch nicht in Flüssigkeit und festen Körper zerlegt, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Man erhält so glatte Anstriche, die gegen Wasser widerstandsfähig sind. Das Auftragen kann mit Zerstäubungsapparaten geschehen. Die Oberfläche wird wasserundurchlässig und wetterbeständig, bleibt aber porös, so daß Gase und Dämpfe in den hygienischen Ansprüchen genügender Weise durchdringen können. Das Präparat kann auch als Bindemittel für neutrale pulverförmige Farben zur Herstellung von Anstrichfarben und in der Freskomalerei Verwendung finden. *Karsten.*

II. 13. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Brodtmann. Verhinderung der Entzündlichkeit des Benzins. (Pharm. Ztg. **50**, 706. 23./9. 1905. Berlin.)

Verf. teilt mit, daß entgegen einer früher ausge-

d by Google

sprochenen Ansicht[1]) eine Mischung zu 7 Vol. Tetrachlorkohlenstoff + 3 Vol. Benzin beim Nähern eines brennenden Streichholzes doch noch entflammbar ist. Ein solches Gemisch verbrennt unter HCl-Entwicklung mit rußender Flamme. Erst bei einem Mischungsverhältnis von 9 : 1 hört die Entflammbarkeit unter gleichen Bedingungen auf. *Fritzsche.*

Ed. Schaer. Über den Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation. (Ar. d. Pharmacie **243**, 198—217. 6./5. [7./3.] Straßburg i. E.)

An Lösungen von Gallusgerbsäure, Pyrogallol, Chinon (p-Benzochinon), Aloin (Isobarbaloin von Léger) Chrysarobin und Brasilin, Vertretern jener zahlreichen phenol- oder auch chinonartigen Benzol-, Anthracen- und Pyronderivate, denen in der Pflanzenwelt eine große Verbreitung zukommt, zeigte Verf., daß schon 1—5 mg alkalischer Substanzen (Pflanzenbasen, Ammoniakderivate, alkalisch reagierender Stoffe) eine spontane Oxydation herbeiführen; erkennbar am Auftreten mehr oder weniger lebhafter Färbungen. Hierbei verhielt sich interessanter Weise Ammonium nitrit ähnlich wie -acetat und andere dissoziierbare Ammoniumsalze. Es ist also der die Oxydation befördernde Einfluß keineswegs an die Gegenwart stärkerer Alkalien oder an konzentriertere Lösungen alkalischer Stoffe gebunden, sondern erstreckt sich auf ein ungeahnt weites Gebiet der heterogensten Substanzen mit höchst verschieden ausgeprägter, alkalischer Reaktion, wie er sich auch in großen Verdünnungen gelöster alkalischer Stoffe konstatieren läßt. *Fritzsche.*

Giacomo Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. (Berl. Berichte **38**, 1176—1184. 25./3. [13./3.] Bologna.)

Vor einigen Jahren haben Verff. gefunden, daß der o-Nitrobenzaldehyd sich unter Einwirkung des Lichtes zu o-Nitrosobenzoësäure umlagert. In der vorliegenden Untersuchung beschäftigen sie sich mit den chemischen Wirkungen des Lichtes auf eine Mischung von Nitrobenzol und Benzaldehyd. Auch hier findet eine ähnliche Reaktion statt, die jedoch im einzelnen sich sehr verwickelt gestaltet. Es entsteht eine große Reihe von Verbindungen, unter denen (neben den in erster Linie zu erwartenden, nämlich Nitrosobenzol und Benzoësäure) noch das Dibenzoylphenylhydroxylamin

$$\left(C_6H_5 \cdot N \Big< {CO \cdot C_6H_5 \atop O \cdot CO \cdot C_6H_5}\right),$$

Benzoylphenylhydroxylamin

$$\left(C_6H_5 \cdot N \Big< {OH \atop CO \cdot C_6H_5}\right),$$

Dibenzoyl-p-aminophenol, Benzoyl-o-aminophenol, Benzanilid, Azoxybenzol und o-Oxyazobenzol isoliert werden konnten. *Bucherer.*

J. G. Holty. Über die Löslichkeit und das spezifische Drehvermögen von Kohlenwasserstoffen und verschiedenen organischen Säuren und Basen in Pyridin und anderen Lösungsmitteln. (Science **22**, 76—77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Verf. berichtet über Lösungsversuche, hauptsächlich mit Pyridin, das die meisten der untersuchten Stoffe mit Ausnahme von Stärke und einigen Dextrinen auflöst; ferner über den Einfluß von Pyridin auf das Drehvermögen, welches bei den einen erhöht und bei anderen vermindert wird. *D.*

O. Hinsberg und J. Keßler. Über die Trennung der primären und sekundären Aminbasen. (Berl. Berichte **38**, 906—911. 11./3. [15./2.] 1905. Freiburg. i. Br.)

Verff. haben die früher von Hinsberg angegebene Methode der Trennung von primären und sekundären Aminen mittels Benzolsulfochlorid zu verbessern gesucht. Die primären Amide bilden alkalilösliche Benzolsulfamide, $C_6H_5.SO_2.NH.R$, während die aus sekundären Aminen entstehenden Sulfamide

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N \Big< {R \atop R_1}$$

unlöslich sind. Fehler bei der Trennung können aber leicht dadurch entstehen, daß 1. das primäre Amin mit zwei Mol. Benzolsulfochlorid reagiert, wodurch das Reaktionsprodukt gleichfalls alkaliunlöslich wird, 2. die Benzolsulfamide der höheren primären fetten und der hydrierten zyklischen Basen mit Alkali völlig unlösliche, mit H_2O dissoziierende Salze liefern. Die genannten Fehler lassen sich vermeiden dadurch, daß man die Sulfamide der Formel $(C_6H_5.SO_2)_2N.R$ durch Erwärmen mit alkoholischem Na-Äthylat in die normalen Sulfamide $C_6H_5.SO_2.NH.R$ überführt, und andererseits die unter 2. erwähnten Benzolsulfamide durch Behandeln mit Na in absolut ätherischer Lösung in ätherunlösliche Na-Salze verwandelt. *Bucherer.*

H. Decker. Über einige Ammoniumverbindungen. Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze der inerten Basen. (Berl. Berichte **38**, 1144 bis 1155. 25./3. [28./2.] 1905. Genf.)

Als inerte Basen bezeichnet Verf. solche tertiäre Basen, die, wie man annimmt, infolge sterischer Hindernisse, kein Jodmethylat liefern. Es hat sich später gezeigt, daß Dimethyl- und Diäthylsulfat imstande sind, auch in solchen Fällen quartäre Salze zu bilden, wo die gebräuchlichen Alkylierungsmittel bisher versagten. Doch fanden sich auch solche tertiären Amine, die, wie 6-Bromdimethylamino-2,4-Xylol, N-Methylcarbazol, Phenyldinaphtakridin, mit Dimethylsulfat nicht reagierten. Andererseits ließen sich die mittels Dimethylsulfat hergestellten Verbindungen durch Umsetzung mit KJ in die schwerlöslichen, aber beim Erwärmen leicht zerfallenden Ammoniumjodide überführen. Verschiedene, aus substituierten Chinolinen erhaltene quartäre Salze wurden durch Oxydation (mittels FeK_3Cy_6) in N-Alkylchinolone übergeführt, die mit den O-Äthern des Carbostyrils isomer sind. *Bucherer.*

Luc. Baumann, G. Thesmar und Jos. Frossard. (Manufactur Emil Zündel - Moskau.) **Über Formaldehydhydrosulfit.** (Veröff. d. ind. Ges. Mülh. i. E. **74**, 348—360. [Sitzung vom 30./11. 1904.] Dezember 1904. Moskau.)

Für das Formaldehydhydrosulfit, das in neuester Zeit für die Färberei große Bedeutung erlangt hat, und dessen Darstellung Verff. beschreiben, kommen vorwiegend 2 Formeln in Betracht: $Na_2S_2O_4 + 2CH_2O$ und $NaHSO_2 + CH_2O$. Verff.

[1]) Pharm. Ztg. **49**, 1003.

haben, um eine Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, das Verhalten des Formaldehydhydrosulfits zunächst gegen ammoniakalische Cu-Lösung untersucht und dabei gefunden, daß durch Umkristallisieren der Reduktionswert des Formaldehydhydrosulfits nahezu auf das Doppelte des ursprünglichen steigt. Nach Ansicht der Verff. findet beim Umkristallisieren eine Zerlegung der Doppelverbindung $[NaHSO_3 + CH_2O] + [NaHSO_2 + CH_2O]$ statt. Während diese nach dem Schema: $Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + 2CuO \rightarrow Na_2S_2O_5 + 2CH_2O + Cu_2O$ reagiert, gestaltet sich der Reduktionsprozeß mittels der in Wasser schwerer löslichen Komponente nach dem Schema: $NaHSO_2 + CH_2O (+2H_2O) + 2CuO \rightarrow NaHSO_3 + CH_2O + Cu_2O$. Die Verbindung $NaHSO_2 + CH_2O + 2H_2O$ sehen Verff. als das eigentliche Formaldehydhydrosulfit an und schreiben demgemäß dem Na-Hydrosulfit und der hypothetischen hydroschwefligen Säure die von Schützenberger aufgestellten Formeln

$$NaHSO_2 \text{ und } H_2SO_2$$

zu. Verff., die übrigens eine quantitative Analyse des reinen Formaldehydhydrosulfits durchgeführt haben, konnten ihre oben dargelegten Ergebnisse durch Titrieren mit $^1/_{10}$-n. Jodlösung, sowie vor allem durch synthetische Darstellung der Doppelverbindung aus den beiden Komponenten bestätigen.

Unter den von den Verff. mitgeteilten Eigenschaften des Formaldehydhydrosulfits sind die Reduktionswirkungen gegenüber Nitro- und Azoverbindungen von besonderem Interesse. Die sehr bemerkenswerten Einzelheiten der von den Verff. angewandten analytischen Methoden im Original nachzulesen, sei dringend empfohlen. *Bucherer.*

A. Michaelis. Über die Nitroso- und Azoverbindungen der 3-Pyrazolone. (Berl. Berichte **38**, 154 f., 22./1. 1905 [20./12. 1904]. Rostock.)

Aus der vorläufigen Mitteilung des Verf. ergibt sich, daß in den 3-Pyrazolonen,

$$\begin{matrix} CO - NH \\ CH = CH \end{matrix} \Big\rangle N \cdot C_6H_5,$$

das in 4 befindliche H-Atom sehr leicht beweglich ist, da es durch Cl oder Br in Halogen-, durch HNO_2 in Nitroso- und durch Diazoverbindungen in Azoderivate übergeführt werden kann. Letztere sind nach der Meinung des Verf. als wirkliche Azokörper, nicht als Hydrazone aufzufassen, da in 4-Stellung nur 1 H vorhanden ist. *Bucherer.*

Otto Stillich. Die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid. (Berl. Berichte **38**, 1241—1246. 25./3. [15./2.] 1905. Berlin.)

Verf. geht aus von der durch Franchimont festgestellten Tatsache, daß die Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid durch konz. H_2SO_4 wesentlich befördert wird. Die von Franchimont ausgesprochene Vermutung, daß sich hierbei zunächst Acetylschwefelsäure, $CH_3.CO.O.SO_2.OH$, und aus dieser Sulfoessigsäure, $HO_3S.CH_2.CO_2H$, bilde, konnte bisher nicht mit Sicherheit erwiesen werden. Verf. hat bei der Anwendung der Franchimontschen Methode behufs Darstellung eines Chinazolinderivates die Entstehung zweier Salze beobachtet, von denen das eine sich als ein acetylschwefelsaures, das andere als ein sulfoessigsaures erwies. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß durch die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Essigsäureanhydrid tatsächlich die Acethylschwefelsäure entsteht, die bei höheren Temperaturen (bei genügend langer Zeit auch schon bei 60° und noch niedrigeren Temperaturen) in Sulfoessigsäure übergeht. *Bucherer.*

A. Bistrzycki und Eugen Reintke. Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren mittels konz. Schwefelsäure II. (Berl. Berichte **38**, 839—848. 25./2. [11./2.] 1905. Freiburg [Schweiz].)

Bistrzycki hatte in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern festgestellt, daß verschiedene Triarylessigsäuren beim Lösen in konz. H_2SO_4 quantitativ CO abspalten und in Triarylcarbinole übergehen. Verff. haben die Reaktion auf weitere Essigsäurederivate ausgedehnt, zunächst auf die Diarylmethylessigsäuren, die nach Böttinger und Haiß durch Kondensation von Brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (insbesondere Toluol) entstehen. Bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf diese Säuren findet neben dem Austritt von CO gleichzeitig auch eine Abspaltung von H_2O statt, und es bilden sich diarylierte Äthylene, z. B. $(CH_3.C_6H_4)_2C=CH_2$. Abweichend hiervon verläuft die Reaktion beim p-Xylol. Es entsteht nämlich bei der Kondensation mit Brenztraubensäure unmittelbar ein Derivat der Atropasäure

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C \Big\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO_2H \end{matrix} .$$

Bucherer.

C. Schwalbe. Über den Schwefelgehalt der reinen Benzole. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 113—118. 1./3. 1905. Darmstadt.)

Verf. hat seine Untersuchungen über den Gehalt der Benzole an Schwefel und dessen quantitative Bestimmung (s. diese Z. **17**, 1252, Ref.) fortgesetzt und dabei die auffallende Tatsache festgestellt, daß selbst die reinsten in der Technik verwendeten Benzole noch 0,010—0,039% S enthalten, und zwar sowohl in der Form von CS_2 als von Thiophen. Letzteres läßt sich, wie Liebermann und Pleus fanden (s. diese Z. **18**, 1067, Ref.), mittels der Liebermannschen Nitrosoreaktion nur dann nachweisen, wenn es in einem Betrag von $>$0,12% vorhanden ist. Sinkt der Gehalt, wie dies infolge der verbesserten Reinigungsmethoden heute meist der Fall ist, unter diesen Betrag, so muß die Isatinprobe Anwendung finden, die trotz der in letzter Zeit mehrfach geäußerten Bedenken bei richtiger Ausführung zuverlässige Resultate ergibt. Verf. hat eine sehr exakte Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels ausgearbeitet, die im Original nachzulesen ist. Zur quantitativen Bestimmung des CS_2 empfiehlt er die etwas modifizierte Goldbergsche Methode (Überführung in $CS=NH.NH_3$), während die genaue Ermittlung des Thiophengehalts weder mittels der Denigèsschen noch mittels der Dimrothschen Methode (Fällung des Thiophens mittels Hg-Acetat in Form von

$$C_4H_2S \Big\langle \begin{matrix} HgOH \\ Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} \Big)$$

möglich ist. *Bucherer.*

1. **Hugo Kauffmann** und **Alfred Beißwenger. a) Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. b) Zu Kehrmanns Deutung des Fluoreszenzwechsels. 2. Hugo Kauffmann** und **Adolf Grombach. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.** (Berl. Berichte **38**, 789 bis 801. 25./2. [4./2.] 1905. Stuttgart.)

Die Untersuchungen der Verff. sind vorwiegend physiko-chemischer Natur und beschäftigen sich mit der Frage nach der Entstehung der Fluoreszenz. Verff. vertreten die Ansicht, daß in fluoreszenzfähigen Benzolderivaten leuchtfähige Benzolringe mit sogenannten „fluorogenen" Gruppen verkettet sind, d. h. solchen Gruppen, die die Eigenschaft besitzen, Fluoreszenz hervorzurufen. Als solche fluorogene Gruppen werden von den Verff. die Carbäthoxylgruppe, ferner aber auch, bei der Einführung in den Hydrochinondimethyläther, die Acetyl- und Vinylgruppe erkannt, während die Benzoylgruppe, in denselben Benzolring eingeführt, wohl das Leuchtvermögen (unter der Einwirkung von Teslaströmen und Radiumstrahlen) zu steigern, aber nicht die Fluoreszenz zu erregen vermag. Dem Benzoylderivat analog verhielten sich die aus ihm mittels der G r i g n a r d schen Methode hergestellten Carbinole und Stilbenabkömmlinge. Im Gegensatz zu K e h r m a n n führen Verff. den Wechsel der Fluoreszenzfarbe nicht auf Tautomerie, sondern auf Änderungen im Zustande des Benzolrings zurück. *Bucherer.*

Jakob Meisenheimer und **Friedrich Heim. Über das Verhalten des Phenylnitroäthylens gegen Alkali.** (Berl. Berichte **38**, 466—473. 11./2. [11./1.] 1905. Berlin.)

Gewisse aromatische Nitrokörper (Nitroanthracen, β-Nitronaphtalin, 1-Nitrocumaron) werden durch alkoholisches Kali in die isomeren Chinonoxime umgewandelt:

$$-CH=C\left\langle{}^{NO_2}\right. \rightarrow -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{NOH}{\overset{\|}{C}}- .$$

Verff. haben ihre Versuche auf ungesättigte Verbindungen mit aliphatisch gebundenen Nitrogruppen ausgedehnt, z. B. auf das Nitrophenyläthylen $C_6H_5.CH:CH.NO_2$ (aus $C_6H_5.CHO + H_3C.NO_2$). Dieses addiert in methylalkoholischer Lösung $Na.O.CH_3$ und bildet den Körper

$$C_6H_5\cdot\overset{O\cdot CH_3}{CH}-CH=\overset{O}{N}-ONa .$$

Durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur geht dieser unter starker Verharzung über in ein neues Produkt, dem Verff. die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH(OCH_3)\cdot CH\cdot NO_2 \\ \qquad\qquad\quad / \\ \qquad\qquad C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot NO_2 \end{array}$$

zuschreiben. Es nimmt also im vorliegenden Falle die Reaktion einen anderen Verlauf wie oben. Im Gegensatz dazu konnten Verff. das Phenylderivat, nämlich das 7-Nitrostilben, in normaler Weise in das Benzilmonoxim umwandeln:

$$C_6H_5\cdot CH:C\left\langle{}^{NO_2}_{C_6H_5}\right. \rightarrow C_6H_5-CO-C\left\langle{}^{NOH}_{C_6H_5}\right. ,$$

was Verff. auf den schützenden Einfluß der zweiten Phenylgruppe zurückführen. *Bucherer.*

O. Hinsberg. Über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin. (Berl. Berichte **38**, 1130—1137. 25./3. [1./3.] 1905. Freiburg i. Br.)

Verf. hat sich mit den im Jahre 1894 veröffentlichten Versuchen von K. A. H o f m a n n über Thioanilin näher beschäftigt und gefunden, daß in der Schmelze aus Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel mindestens 4 kristallisierte Körper entstehen: Diphenylamin, Dithioanilin = $H_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH_2$ (F. 76—77°), das von M e r z und W e i t h beschriebene Thioanilin = $H_2N.C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2$ (F. 108°) und ein neues Thioanilin vom F. 58°. Verf. ist geneigt, in Übereinstimmung mit N i e t z k i und B o t h o f das M e r z sche Produkt als Di-p-Verbindung anzusehen, während für das H o f m a n n sche Thioanilin die Konstitution einer o-, p-Verbindung in Betracht zu ziehen ist. *Bucherer.*

Maurice Prud'homme. Über die Einwirkung von Formaldehyd und Bisulfit auf Diamine. Pli cacheté Nr. 1004 vom 24./11. 1897. Bericht dazu von E. N ö l t i n g. (Veröff. d. ind. Ges. Mülh. **75**, 43—45. [Sitzung vom 23./12. 1904.] Januar 1905. Mülhausen i. Els.)

Verf. hat gefunden, daß bei der Einwirkung von $CH_2O + NaHSO_3$ bzw. SO_2 auf p-Diamine, wie Benzidin, Tolidin, Azoxytoluidin, p-Phenylendiamin usw., eigenartige Substanzen entstehen, die infolge ihres Gehaltes einer Sulfogruppe eine erhöhte Wasserlöslichkeit besitzen. Besonders wichtig ist aber ihre Diazotierbarkeit, so daß sie sich also zur Darstellung von Azofarbstoffen eignen, die, obwohl nur Monoazofarbstoffe, dennoch die Eigenschaft besitzen, auf Baumwolle direkt zu färben. Auch für Wolle eignen sie sich nach Ansicht des Verf. besser als die gewöhnlichen sogenannten Benzidinfarbstoffe. Den neuen Sulfonsäuren, z. B. aus Benzidin, schreibt Verf. die Formel

$$\begin{array}{l} H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CH_2\cdot SO_3Na \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > CH_2 \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CH_2\cdot SO_3Na \end{array}$$

zu, die aber auf Grund neuerer Untersuchungen als fraglich anzusehen ist. *Bucherer.*

W. Vaubel und **O. Scheuer. Zur Kenntnis des Benzyläthylanilins und des Benzylidenanilins.** (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 88 f. 15./2. 1905. Darmstadt.)

Verff. haben das Benzyläthylanilin in einer Lösung von Eisessig in Gegenwart von HCl und KBr mit $KBrO_3$ titriert und gefunden, daß entgegen den Erwartungen 3 Atome Br in das Mol. eintreten, wobei der Benzylrest aber in Form von $C_6H_5.CH_2.Br$ abgespalten wird. Abweichend verhielt sich die Base auch insofern, als sie sich mit HCl, unter Verwendung von Kongo als Indikator, nicht titrieren ließ, da ebenso wie auch beim Benzylanilin schon bei den ersten Tropfen Salzsäure eine Bläuung des Kongos eintritt. *Bucherer.*

Henry A Torrey. Die Wirkung von Äthylenbromid auf p-Nitrosodialkylaniline II. (Science **22**, 77—78. 22./6. 1905. Buffalo.)

Werden Äthylenbromid und p-Nitrosodimethylanilin zusammen auf 80—90° erhitzt, so tritt folgende Reaktion ein.

Digitized by Google

$$4\,C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + C_2H_4Br_2 = [C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_2C_2H_2 + 2\,C_6H_4(NO)N(CH_3)_2HBr\,,$$

d. h. es bilden sich Nitrosodimethylanilinhydrobromid und eine Base, die sich aus 2 Molekeln von Dimethylanilin und der Acetylengruppe zusammensetzt. Die Base ist Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther:

Die Reaktion läßt sich am besten durch Annahme der Bildung eines Zwischenproduktes erklären, aus welchem Bromwasserstoffsäure leicht abgespalten wird. Diäthylanilin reagiert analog. *D.*

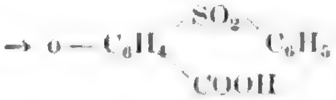
1. F. Ullmann und L. Frentzel. Über die Einwirkung von Cuprochlorid auf Aryldiazoniumsalze. 2. F. Ullmann und Alfred Lehner. Über Benzophenonsulfone. (Berl. Berichte **38**, 725—742. 25./2. [27./1.] 1905. Genf.)

Zu **1.** Verff. haben die von Ullmann und Forgan aufgefundene Reaktion, wonach bei der Einwirkung einer salzsauren Cu_2Cl_2-Lösung auf o-Nitrophenyldiazoniumsalze neben den entsprechenden Halogen- und Azoderivaten auch Biphenylabkömmlinge entstehen, auf andere aromatische Amine ausgedehnt. Die besten Ausbeuten an Diphenylderivaten scheinen die nitrierten Amine (o-, m-, p-Nitranilin, o-Nitranilin-p-sulfonsäure, die isomeren Nitrotoluidine usw.) zu liefern, während die einfachen Amine wie Anilin, o- und p-Toluidin, für die neue Reaktion nicht geeignet sind.

Zu **2.** Die Versuche der Verff. bezweckten, einen neuen Weg zu finden für die Darstellung der Diphenylsulfon-o-carbonsäure und ihrer Derivate, die sich durch innere Kondensation leicht in Benzophenonsulfone überführen lassen. Sie haben ihr Ziel auf zweierlei Weise erreicht: 1.) o-Toluidin → o-Toluolsulfinsäure → o-Toluolsulfochlorid. Dies kondensiert sich mit Benzol + $AlCl_3$ zum 2-Methyldiphenylsulfon, das durch $KMnO_4$ zur 2-Carbonsäure oxydiert wird. Durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 180—190° entsteht daraus das gewünschte Sulfon.

2.) $o - C_6H_4 \langle {Cl \atop CO_2K} + HO_2S \cdot C_6H_5$

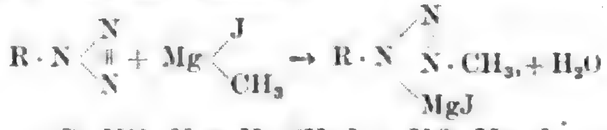
in Gegenwart von Cu-Pulver bei höherer Temperatur:



usw. In beiden Fällen läßt sich die Reaktion auch auf die Homologen sowie die Halogen- und Nitroderivate ausdehnen. *Bucherer.*

Otto Dimroth. Über eine neue Synthese von Diazoaminoverbindungen. 4. Mitteilung über Synthesen mit Aziden. (Berl. Berichte **38**, 670 bis 688. 11./2. [28./1.] 1905. Tübingen.)

Von den Diazoaminoverbindungen, $R.N = N.NH.R_1$, sind solche mit beiderseits aliphatischen Resten noch nicht bekannt geworden. Verf. hat dieselben dargestellt durch Übertragung der Grignardschen Reaktion auf die Alkyl- und Arylderivate der Stickstoffwasserstoffsäure. Die Synthese verläuft z. B. nach dem Schema:



$$\rightarrow R \cdot NH \cdot N = N \cdot CH_3 (I) + HO \cdot Mg \cdot J\,.$$

Neben der Formel I kommt die isomere $R.N = N.NH.CH_3$ (II) in Betracht. Da der Körper tautomer reagiert, so ist eine Entscheidung zwischen beiden Formeln schwer. Bei der Säurespaltung entsteht $R.NH_2$ (z. B. Anilin), was für I spricht; bei der Einwirkung von $C_6H_5.N = CO$ dagegen $R.N = N—N(CH_3).CO.NHC_6H_5$, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Acetylderivat $R.N = N.N(CH_3).CO.CH_3$, und bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung $R.N = N.N(CH_3).N = N.C_6H_5$, Tatsachen, die für II sprechen. Die Reduktion des Triazens $C_6H_5.N_3H.CH_3$ führt je nach den Bedingungen zu viel Phenylhydrazin neben wenig Anilin oder zu viel Anilin neben Hydrazin. *Bucherer.*

M. Busch und Ed. Bergmann. Zur Kenntnis der o-Aminoazofarbstoffe. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 105—113. 1./3. 1905. Erlangen.)

Für die o-Aminoazofarbstoffe kommt neben der normalen Formel

$$\begin{matrix} —NH_2 \\ —N = N.R, \end{matrix}$$

auch die der Hydrazone

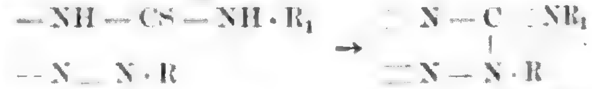
$$\begin{matrix} = NH \\ = N—NH.R, \end{matrix}$$

in Betracht. Verff. führen verschiedene Versuche aus, die zeigen, daß die o-Verbindungen in vielen Fällen in normaler Weise wie die p-Amidoazofarbstoffe reagieren. So entstehen z. B. mit Benzolsulfochlorid die entsprechenden substituierten Benzolsulfamide

$$\begin{matrix} —NH.SO_2.C_6H_5 \\ —N = N.R \end{matrix}$$

Allerdings ist zum Gelingen der Reaktion die Anwendung von Pyridin als Lösungs- und säurebindendes Mittel erforderlich. Mit Benzylchlorid entsteht das Benzylderivat, das sich nitrosieren und durch Oxydation, mittels $KMnO_4$ in Acetonlösung, in die Benzylidenverbindung überführen läßt. Letztere lagert sich durch Erwärmen mit Eisessig in das entsprechende Triazin um:

Bei der Einwirkung von Senfölen entstehen die normaler Weise zu erwartenden Thioureidoazokörper, die durch Abspaltung von H_2S gleichfalls in Triazine übergehen.



Bucherer.

Heinrich Goldschmidt und Oskar Löw-Beer. Zur Kenntnis der o-Oxyazokörper. (Berl. Berichte **38**, 1098—1112. 25./3. [16./2.] 1905. Christiania.)

Goldschmidt hatte früher versucht, die viel erörterte Frage nach der Konstitution der o-Oxy-

d by Google

azokörper durch die Anwendung des Phenylisocyanats, des spezifischen Reagens auf Hydroxylgruppen, zu entscheiden. Bei einem wirklichen Oxyazokörper mußte die Anlagerung von C_6H_5NCO und die nachfolgende Reduktion zu einem in Alkali unlöslichen Körper führen, gemäß dem Schema: $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH \rightarrow C_6H_5.N:N.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.CO.NH\,C_6H_5$, während ein chinonartiger Körper, demselben Verfahren unterworfen, einen alkalilöslichen substituierten Harnstoff ergeben sollte:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$$

$$\rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} O \\ N \cdot N \end{matrix} \right. \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ -C_6H_5 \end{matrix}$$

$$\rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ NH \cdot N \end{matrix} \right. \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ -C_6H_5 \end{matrix}$$

Neuere Versuche, bei denen die entstandenen Hydrazokörper auch weiter zu Benzidinderivaten umgelagert wurden, sowie insbesondere die Berücksichtigung der in jüngster Zeit von A u w e r s (s. diese Z. **18**, 1069, Ref.) studierten Umlagerungen von O-Acyl- in N-Acylverbindungen führten die Verf. zu wesentlich anderen Ergebnissen wie die früheren. Während sie vordem der Ansicht zuneigten, daß die o-Oxyazofarbstoffe im Gegensatz zu den isomeren p-Verbindungen als Chinonderivate anzusehen wären, hat nunmehr die Zugehörigkeit der o-Oxy- und ebenso auch der Amidoazokörper zu den Hydrazonen sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. *Bucherer.*

Raymond Vidal. Die Konstitution der Nitrosophenole und die aus dem Studium dieser Verbindungen hervorgehende Auffassung der o-, m- und p-Stellung. (Moniteur Scient. **62**, 277—279. April 1905.)

Verf. weist hin auf die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden isomeren und leicht ineinander überführbaren Verbindungen, des Chinonoxims und des Nitrosophenols, von denen ersteres in Form rötlich gelber Schuppen, letzteres als weißliches Pulver kristallisiert. Während aus Chinonoxim bei der Reduktion (mittels Fe oder Fe + Säure) nur in sehr geringen Mengen p-Amidophenol entsteht (neben einer dunkelbraunen amorphen Verbindung), liefert Nitrosophenol sehr gute Ausbeuten. Verf. untersucht dann weiterhin den besonderen Einfluß, den in den Homologen des Phenols, insbesondere den Kresolen, die Methylgruppe ausübt. Auffällig ist z. B., daß bei d i r e k t e r Nitrosierung des Phenols und m-Kresols ein C h i n o n o x i m, aus o-Kresol dagegen ein N i t r o s o p h e n o l entsteht. Aus diesen und ähnlichen Erscheinungen zieht Verf. Schlüsse auf die Natur der o-, m- und p-Verbindungen. Obwohl die vorwiegend theoretischen und auch stark hypothetischen Darlegungen, wenn sie von einem Manne wie V i d a l herrühren, des wissenschaftlichen Interesses nicht entbehren, dürfte ihre Richtigkeit durch das vorliegende Material noch nicht als bewiesen erachtet werden. *Bucherer.*

Hartwig Franzen. Über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe. (Berl. Berichte **38**, 266—270. 22./1. [9./1.] 1905. Heidelberg.)

Die Versuche des Verf. stellen eine weitere Ausbildung der B u c h e r e r schen Sulfitreaktion (vgl. Referat diese Z. **17**, 1251) dar, indem an Stelle des NH_3 das $NH_2.NH_2$ durch die Beihilfe schwefliger Säure bzw. schwefligsaurer Salze mit Naphtolen (β-Naphtol, 1,3-, 1,5-, 2,3- und 2,7-Dioxynaphtalin) kondensiert wurde. Beim 2,3-Dioxynaphtalin erfolgte die Kondensation auch ohne Mitwirkung der SO_2 schon bei Wasserbadtemperatur, und aus den α- und β-Oxynaphtoesäuren entstand beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Abspaltung von CO_2 das α- und β-Naphtylhydrazin. Das 2, 3-Naphtylendihydrazin aus 2, 3-Dioxynaphtalin bildet mit 2 Mol. Benzaldehyd die Verbindung

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} NH \cdot N = CH \cdot C_6H_5\ (2) \\ NH \cdot N = CH \cdot C_6H_5\ (3) \end{matrix} \right. ,$$

mit einem 3. Mol. des Aldehyds dagegen ein Glyoxalin von der Konstitution

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} N \cdot N = CH \cdot C_6H_5\ (2) \\ \\ N \cdot N = CH \cdot C_6H_5\ (3) \end{matrix} \right\rangle CH \cdot C_6H_5 .$$

Bucherer.

Frédéric Reverdin und Auguste Dresel. Über Mononitroprodukte des p-Aminophenols. (Berl. Berichte **37**, 4452—4456. 10./12. [3./11.] **1904**. Genf.)

Von Mononitroderivaten des p-Aminophenols sind der Theorie nach nur zwei möglich, während nach Angaben von H ü b n e r durch Nitrieren von N-Benzoyl-p-aminophenol noch ein drittes entstehen soll. Verff. fanden, daß das wirkliche N-Benzoyl-p-aminophenol sich beim Nitrieren zersetzt, und daß das von H ü b n e r nitrierte Produkt ein Dibenzoylderivat ist. Dieses liefert beim Eintragen in HNO_3 vom spez. Gew. 1,52 bei Temperaturen unter 25° ein Dinitrodibenzoyldinitro-p-aminophenol, das durch Verseifen mit H_2SO_4 in ein Dinitro-p-aminophenol (F. 230—231°) übergeht. Das gleiche Produkt wurde erhalten aus dem Diacetyl-p-aminophenol. Mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,48 entsteht aus dem Dibenzoyl-(und Diacetyl-)p-aminophenol nach dem Verseifen das m-Nitro-p-aminophenol vom F. 154°. Nach den Versuchen der Verff. empfiehlt es sich, bei der Darstellung von Nitroprodukten die b e i d e r s e i t s substituierten Derivate des p-Aminophenols zu verwenden. *Bucherer.*

Franz Sachs und Ludwig Sachs. 1. Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. III. Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen. 2. Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignardschen Reaktion. (Berl. Berichte **38**, 510—526. 11./2. [9./1.] 1905. Berlin.)

Zu **1**. Bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen (Alkyl- und Aryl-Mg-Halogen) auf den p-Dimethylaminobenzaldehyd erhielten Verff. Additionsprodukte, z. B.

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} OMgBr \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. ,$$

die nach der Zersetzung mit Wasser sekundäre Alkohole liefern, z. B.

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} OH \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. .$$

Diese gehen unter Abspaltung von Wasser mehr

oder minder leicht in Styrol- bzw. Stilbenderivate über, z. B. $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C_2H_4$. Nur beim Carbinol $(CH_3)_2N.C_6H_4.CHOH.CH_3$ konnte eine Wasserabspaltung nicht erzielt werden.

Zu 2. Verff. beobachteten bei dem Versuch, aus dem letztgenannten Carbinol durch überschüssiges $CH_3.Mg.J$ Wasser abzuspalten, daß der Rest $CHOH.CH_3$ in den Rest

$$—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

übergeht. Es läßt sich demnach der Aldehydsauerstoff durch zwei Alkyle ersetzen. Ähnlich gestaltet sich das Verfahren zur Darstellung der Verbindung $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$. Bei dem Versuch, die Reaktion auf andere Aldehyde, wie z. B. Benz-, Anis- und p-Oxybenzaldehyd, auszudehnen, ergaben sich Schwierigkeiten, die das gewünschte Ziel vorläufig nicht erreichen ließen. *Bucherer.*

Th. Zincke und **G. Mühlhausen. Über die Anlagerung von Bromwasserstoff an aromatische Carbonylverbindungen.** (Berl. Berichte **38**, 752 bis 760. 25./2. [2./2.] 1905. Marburg.)

Die Untersuchungen der Verff. über die Einwirkung von trocknem, gasförmigem HBr auf aromatische Carbonylverbindungen (vor allem Derivate des Benzophenons und Dibenzalacetons), wobei zum Teil intensiv gefärbte Additionsprodukte entstehen, sind von großem Interesse für die Theorie der organischen Farbstoffe. Es seien die Ergebnisse hier nur kurz angedeutet. Verff. gelangen zu dem Schluß, daß weder die Hydroxylgruppe, noch die Carbonylgruppe, noch die doppelte Bindung (z. B. im Diphenylbutadiën), wenn sie allein vorhanden sind, die Addition von HBr herbeiführen können. Addition findet dagegen statt, wenn die CO-Gruppe und eine Doppelbindung vorhanden sind, oder CO- und Hydroxyl- (bzw. Oxalkyl-)Gruppe (Benzalaceton und p-Oxybenzaldehyd). Eine zweite Doppelbindung (Dibenzalaceton) befördert ebenso wie die Hydroxylgruppe (p-Oxybenzalaceton) die Addition. Im übrigen ist das Additionsvermögen nach Ansicht der Verff. eine Funktion des gesamten Moleküls und nicht einzelner Bestandteile desselben. *Bucherer.*

Wilhelm Wislicenus und **Henry Wren. Synthese von Arylnitromethanen und symmetrischen Stilbenderivaten.** (Berl. Berichte **38**, 502—510. 11./2. [17./1.] 1905. Tübingen.)

Wie von Wislicenus und Endres bereits früher gezeigt wurde, entsteht durch Kondensation von Benzylcyanid mit Äthylnitrat + Na-Äthylat die Na-Verbindung des Phenylisonitroacetonitrils,

$$C_6H_5\cdot C<\begin{matrix}CN\\NOONa\end{matrix}\cdot$$

Dieses geht beim bloßen Kochen mit Alkali in Na-Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH:NOONa$, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, 180—200°, in Gegenwart stärkerer Laugen dagegen in Stilben über. Da die hier erwähnten Reaktionen teilweise ziemlich glatt verlaufen, so lassen sie sich allgemein zur Darstellung von Körpern der genannten Art verwenden; durchgeführt wurde die Methode neuerdings von den Verff. am o-, m-, und p-Xylylcyanid, sowie dem α- und β-Naphtylacetonitril. *Bucherer.*

M. Jaffé. Über die p-Methylaminobenzoësäure. (Berl. Berichte **38**, 1208—1211. 25./3. [16./3.] 1905. Königsberg.)

Verf. erhielt aus p-Dimethylaminobenzaldehyd durch Verfütterung an Kaninchen eine Säure, die auf Grund ihrer Zusammensetzung und der Eigenschaften als p-Methylaminobenzoësäure anzusehen war. Der niedrige F., 154—156°, veranlaßten ihn zur Synthese der Verbindung aus p-Aminobenzoësäure und Jodmethyl, wobei tatsächlich eine Säure von gleichen Eigenschaften erhalten wurde. Jedoch ist dieselbe wesentlich verschieden von demjenigen Produkt, das Houben kürzlich durch die Einwirkung von CO_2 auf die Mg-Verbindung des Monomethylanilins,

$$C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_3\\MgJ\end{matrix},$$

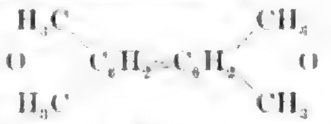
erhalten und als Monomethyl-p-aminobenzoësäure angesprochen hat (vgl. diese Z. **18**, 1786, Ref.). *Bucherer.*

Henry A. Torrey und **W. H. Hunter. Über die Einwirkung von Jodkalium auf Bromanil und Chloranil.** (Berl. Berichte **38**, 555 f. 11./2. [3./1.] 1905. Cambridge U. S. A. 23./12. 1904.)

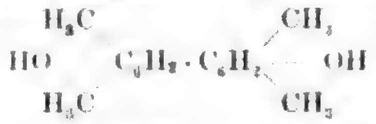
Die Untersuchungen der Verff. beschäftigen sich mit dem Ersatz der Halogene untereinander, insbesondere mit dem Ersatz des Broms und Chlors im Brom- und Chloranil durch Jod infolge der Einwirkung von Jodkalium auf die in Aceton gelösten Verbindungen. Aus Bromanil wurde Dibromdijodbenzochinon erhalten, das mit aromatischen Aminen, z. B. Diphenylamin, Additionsprodukte und, nach der Reduktion, mit Phenolnatrium sowie Anilin Kondensationsprodukte lieferte. Durch Reduktion entsteht anscheinend ein Hydrochinonderivat. Die durch Umsetzen von Chloranil mit KJ entstehende Verbindung ist noch nicht näher untersucht. *Bucherer.*

K. Auwers und **Th. v. Markovitz. Über vic. m-Xylenol und ein Tetramethyldiphenochinon.** (Berl. Berichte **38**, 226—237. 22./1. [4./1.] 1905. Greifswald.)

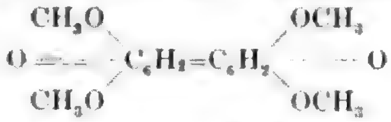
Verff. haben zunächst bei der Nitrierung, später aber mit wesentlich besseren Ausbeuten durch Oxydation des vic. m-Xylenols ein Produkt erhalten, das sie als Tetramethyldiphenochinon bezeichnen, und dem sie die Konstitution



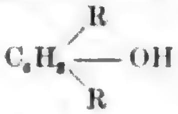
zuschreiben. Durch Reduktion geht dasselbe nicht wieder in das Ausgangsmaterial, sondern in das dem Dichinon entsprechende Hydrochinon



über. Auch bildet sich aus beiden das entsprechende Chinhydron. Bei der Einwirkung von HCl auf das Chinon entsteht ein Monochlorderivat des obigen Hydrochinons. Von besonderem Interesse sind diese Verbindungen wegen ihrer nahen Beziehungen zum Cörolignon oder Cedriret, das als ein Tetramethoxydiphenochinon



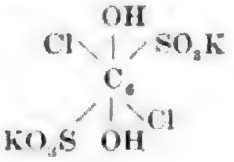
aufzufassen ist. Verff. ziehen aus ihren Versuchen und einer Reihe schon bekannter Tatsachen den Schluß, daß die Oxydierbarkeit zu Diphenochinonen eine besondere Eigenschaft der Phenole vom Typus



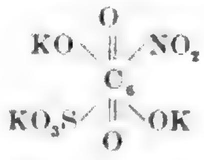
ist. Zum Schluß weisen Verff. hin auf die nahen Beziehungen der Diphenochinone zu den Methylenchinonen $O : C_6H_4 : CH_2$, welch letztere als die Stammkörper vieler Farbstoffe von Bedeutung sind. *Bucherer.*

R. Nietzki und **Alfred Humann. Über Nitro-Dioxychinonsulfonsäure.** (Berl. Berichte **38**, 453 f. 11./2. [19./1.] 1905. Basel.)

Durch die Einwirkung von KNO_2 auf das dichlorhydrochinondisulfonsaure Kalium (I) erhielten Verff. eine neue Verbindung, der sie die Formel II zuschreiben. Durch Reduktion geht dieselbe in die Amidodioxyhydrochinonsulfonsäure über, die, auch in Form ihres Chlorhydrats, an der Luft wenig beständig ist. Versuche der Verff., eine Ringspaltung vorzunehmen, schlugen fehl.



I.



II.

Bucherer.

C. Loring Jackson und **F. W. Ruße. Über das Verhalten des Tetrabrombenzochinons gegen Ketone und Aldehyde.** (Berl. Berichte **38**, 419—421. 11./2. 1905. [12./12. 1904.] Cambridge, U.S.A.)

Verff. haben im Anschluß an frühere Untersuchungen die Einwirkung von Ketonen und Aldehyden auf das Tetrabrom-o-benzochinon

$$C_6Br_4\left\langle{O \atop O}\right.,$$

studiert und dabei festgestellt, daß außer dem schon bekannten Hexabrom-o-chinonbrenzcatechinäther (I),

$$C_6Br_4\left\langle{O \atop O}\right\rangle C_6Br_2\left\langle{O \atop O}\right.,$$

und dem Hexabromdioxybrenzcatechinäther (II),

$$C_6Br_4\left\langle{O \atop O}\right\rangle C_6Br_2\left\langle{OH \atop OH}\right.,$$

noch ein dritter Körper, der Heptabrom-o-Chinonbrenzkatechinhemiäther (III),

$$C_6Br_4\left\langle{O \atop OHBr}\right\rangle C_6Br_2\left\langle{O \atop O}\right.$$

entsteht. Man erhält ihn am besten, wenn man eine Mischung aus 1 g Tetrabromchinon, $^1/_2$ ccm Aceton und 5 ccm trockenem Benzol zwei Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Der Hemiäther III geht beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung oder unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder beim Behandeln mit Aceton in den Äther I über. Reduktionsmittel wie Zn-Staub + Essigsäure oder Phenylhydrazin reduzieren ihn zum Äther II. Die angewandten Ketone, wie Aceton und Acetophenon, erleiden bei der Darstellung des Äthers III eine teilweise Bromierung. *Bucherer.*

St. v. Niementowski und **M. Seifert. Neue Dichinoyle.** (Berl. Berichte **38**, 762—766. 25./2. [8./2.] 1905. Krakau.)

Verf. haben nach der S k r a u p schen Methode neue Dichinoyle dargestellt, und zwar das 8, 8'-Derivat aus dem 2.2'-Diaminodiphenyl und das 5.5'-Dimethyl-8.8'-Dichinoyl aus dem 6.6'-Dimethyl-2.2'-Diaminodiphenyl. Als eine die Ausbeuten günstig beeinflussende Modifikation der S k r a u p-schen Synthese erwies sich die Anwendung von Arsensäure (gemäß D. R. P. 87 334 von Chr. A. K n u e p p e l) als Oxydationsmittel statt des Nitrobenzols oder statt der den oben genannten Diaminoverbindungen entsprechenden Nitrokörper. *Bucherer.*

Richard Willstätter und **Ludwig Kalb. Über chinoide Derivate des Diphenyls. II.** (Berl. Berichte **38**, 1232—1241. 25./3. [13./3.] 1905. München.)

Im Anschluß an ihre früheren Untersuchungen über die chinoiden Derivate aus alkylierten Benzidinen (s. diese Z. **18**, 1072, Ref.) haben Verff. die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf p,p-Diphenol, $HO.C_6H_4.C_6H_4.OH$, studiert und dabei das braunrot gefärbte Diphenochinon, $O : C_6H_4 : C_6H_4 : O$, die Muttersubstanz des Cörulignons (= Tetramethoxydiphenochinon) erhalten. Dasselbe bildet mit dem Diphenol ein Diphenochinhydron, das sich in konz. Schwefelsäure mit der kornblumenblauen Farbe des Cörulignons löst. Das Chinon ist gegen Alkalien, Säuren und selbst gegen Wasser ziemlich unbeständig. Seine Oxydationswirkungen sind ebenso energisch wie beim Benzochinon. Durch Reduktion wird Diphenol zurückgebildet. Die Bindung zwischen den beiden Benzolkernen ist sehr fest, woraus Verff. schließen, daß das G o m b e r g sche Triphenylmethyl nicht in der von H e i n t s c h e l angenommenen Weise chinoid konstituiert sein kann.

In analoger Weise wie Diphenol haben Verff. auch Benzidin in Chloroformlösung mit PbO_2 oxydiert und dabei ein rötlichbraun gefärbtes Produkt erhalten, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit erkannt ist, und das bei der Reduktion Benzidin zurückbildet. In Betracht kommen daher die Formeln $NH : C_6H_4 : C_6H_4 : NH$ und $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.N : N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. *Bucherer.*

J. Bishop Tingle und **William E. Hoffman jun. Kampferoxalsäurederivate.** (Science **22**, 79. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die zusammengezogenen Formeln $AgHC_4O_4C_8H_{14}$, $CuC_4O_4C_8H_{14}$ und $Fe(HC_4O_4C_8H_{14})_3$ repräsentieren 3 Arten von den Verff. dargestellter Salze. Mit Aminen sind 4 Verbindungstypen dargestellt und ihre Zusammensetzung und Eigenschaften geprüft worden. Die Zusammensetzung einer 5. Klasse ist noch unbestimmt. Die Amine, aus welchen die vorerwähnten Verbindungen erhalten wurden, sind: α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Toluidin, m-Toluidin, Benzylamin, Diäthylamin, Dimethylamin, Methylamin, o-Phenylendiamin, Benzidin, Nitrotoluidin, Semicarbazin, Benzamidin, Phenylhydrazin. Gewisse andere Amine lieferten negative oder nicht zufriedenstellende Ergebnisse. *D.*

A. E. Tschitschibabin. Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls. (Berl. Berichte **38**, 771—773. 25./2. [2./2.] 1905. Petrowskoje Rasumowskoje.)

Verf., der für das sogenannte Triphenylmethyl von Gomberg die Formel $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ vorgeschlagen hatte (s. diese Z. **18**, 1790, Ref.), beschäftigt sich mit den Ausführungen von Jacobsen (s. diese Z. **18**, 1790, Ref.), der die monochinoide Formel

$$(C_6H_5)_2C = C_6H_4 < \begin{matrix} H \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

empfohlen hatte, und ist der Meinung, daß eine endgültige Entscheidung zurzeit noch nicht getroffen werden kann. *Bucherer.*

Adolf Baeyer. Dibenzalaceton und Triphenylmethan. (Berl. Berichte **38**, 569—590 u. 1156—1164. 11./2. [9./1.] u. 25./3. [9./3.] 1905. München.)

Veranlassung zu den Versuchen des Verf. gaben Betrachtungen über die Konstitution der Salze des Trianisylcarbinols, $(CH_3.O.C_6H_4)_3 \equiv C.OH$, die nach der chinoiden Formel

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 = O < \begin{matrix} CH_3 \\ O \cdot SO_3H \end{matrix}$$

oder nach der Formel $(CH_3.O.C_6H_4)_3 \equiv C.O.SO_3H$ zusammengesetzt sein könnten. Verf. hoffte, die Entscheidung treffen zu können durch die Untersuchung der Abkömmlinge des p-Trihalogencarbinols, für welche z. B. die beiden Formeln

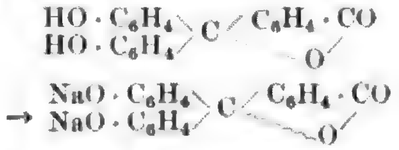
$$(Cl \cdot C_6H_4)_3 \equiv C \cdot O \cdot SO_3H \text{ und}$$

$$(Cl \cdot C_6H_4)_2 = C = C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ O \cdot SO_3H \end{matrix}$$

in Betracht zu ziehen wären; falls sie chinoid konstituiert wären, müßten die Verbindungen ihr Halogen leicht in einer durch Silber nachweisbaren Form abspalten. Der Versuch entschied im negativen Sinne, woraus Verf. auf die Richtigkeit der ersterwähnten Formel schließt. Die Sulfate sind ausgezeichnet durch ihre intensive Färbung. Das Trichlorderivat ist im gelösten Zustande (Chloral) tief orange, im kristallisierten braun gefärbt, das Trijodderivat sieht dem Fuchsin zum Verwechseln ähnlich. Beim Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat bildet sich aus beiden Halogenverbindungen Anilinblau. Mit $SnCl_4$ bilden die Carbinolchloride gefärbte Doppelsalze, die aber durch Wasser leicht zerlegt werden. Verf. hat der Beschreibung seiner Experimentaluntersuchungen eine eingehende theoretische Betrachtung vorausgeschickt, durch welche die bisherigen Anschauungen eine sehr starke Änderung erfahren, und die bei ihrer fundamentalen Bedeutung im Original nachgelesen werden muß. Es seien aus den beiden letzten Mitteilungen des Verf. (VII. u. VIII.) nur die allerwichtigsten Sätze angeführt. Aus dem Umstande, daß Triphenylmethylchlorid sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe löst und die Elektrizität leitet, schließt Verf., daß ein und dieselbe Verbindung in zwei Zuständen existieren kann, einem farblosen, nicht ionisierten und einem gefärbten, ionisierten („Ionoisomerie"). Zur Erklärung dieser Tatsache nimmt Verf. eine „Carboniumvalenz" an, die er durch einen $\sim$ Strich bezeichnet. Den Übergang vom einen in den anderen Zustand deutet er durch folgende Gleichungen an:

$$(C_6H_5)_3 \equiv C \cdot Cl + SnCl_4$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_3 \equiv C \sim Cl \cdot SnCl_4 \text{ oder}$$
$$(C_6H_5)_3 \equiv C \cdot OH + SO_4H_2$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_3 \equiv C \sim O \cdot SO_3H .$$

Den Übergang des farblosen Phenolphtaleins in das gefärbte Na-Salz verdeutlicht er folgendermaßen:

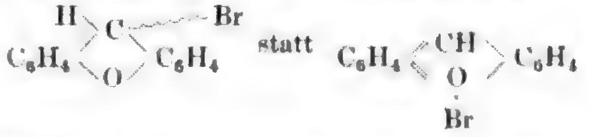


Ähnliches gilt für den Dimethyläther des Phenolphtaleins, das Hydrochinonphtalein, den Diäthyläther des Fluoresceins, dessen gelbes Chlorhydrat die Gruppierung

enthält. Der Übergang des p-Oxytriphenylcarbinols in Fuchson verläuft nach dem Verf. gemäß dem Schema:

$$>C < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow >C < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ \sim OH \end{matrix}$$
$$\rightarrow >C = C_6H_4 = O + H_2O .$$

Die zwischen dem Methan-C und dem chinoiden Ring vorhandene Doppelbindung, die er als „Carboniumdoppelbindung" bezeichnet, sieht Verf. als den eigentlichen Grund der Färbung an. Der Formel des Fuchsons entspricht die des Aurins und der Homolkaschen Base, während die Farbbase des Fuchsins $(H_2N.C_6H_4)_3 \equiv C \sim OH$ und das Fuchsin selbst $(H_2N.C_6H_4)_3 \equiv C \sim Cl$ zu schreiben ist. Im Zusammenhang damit bevorzugt Verf. für die Carboniumsalze Werners die Formel



und für die Kehrmannschen Phenoxazoniumsalze die Formel

$$\text{Azobenzol} = C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5 .$$

In der VIII. Mitteilung teilt Verf. näheres über die Zusammensetzung einiger Trihalogenderivate mit, die sehr labiler Natur sind und mit Wasser oder Alkohol sofort zerfallen. Nach Ansicht des Verf. kann man die gefärbten Kohlenstoffverbindungen in 2 Klassen einteilen, nämlich in halochrome, bei denen die Färbung durch Salzbildung erzeugt wird, z. B. bei den Salzen des Triphenylcarbinols und seiner Derivate, und in idiochrome, die an sich schon gefärbt sind, wie das Fuchson, Aurin, Homolkas Base usw. *Bucherer.*

Georg v. Georgievics. Zur Kenntnis der Ketonspaltung bei den Carbinolen. (Berl. Berichte **38**, 884—886. 11./3. [14./2.] 1905. Prag.)

Veranlaßt durch die Veröffentlichung von O. Fischer und W. Heß (s. S. 443, Ref.), teilt Verf. ein ähnliches von ihm aufgefundenes Verfahren mit. Verf. hat bemerkt, daß beim Fällen von p-Fuchsin mit Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Umfange eine Spal-

Digitized by Google

tung eintritt. Bei Gegenwart von H_2O_2 ist dieselbe beinahe vollkommen. Statt Alkali kann auch (weniger gut) Ammoniak angewandt werden. Noch bessere Ausbeuten an Benzophenonabkömmlingen als p-Fuchsin liefert das Kristallviolett.

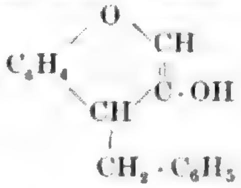
Bucherer.

1. C. Funk und **St. v. Kostanecki. Über das 2-Methoxystilben. 2. St. v. Kostanecki** und **J. Sulser. Über einige Stilbenderivate. 3. St. v. Kostanecki, A. Rost** und **W. Szabranski. Über das 2-Oxydibenzyl.** (Berl. Berichte **38**, 939—944. 11./3. [21. u. 22./2.] Bern.)

Zu **1.** Da nach der Ansicht von Feuerstein und v. Kostanecki das Brasilin als ein Derivat des o-Oxydibenzyls anzusehen ist, so haben Verff. versucht, die letztere Verbindung synthetisch darzustellen, um sie zum Aufbau des Rufenols (I), der Muttersubstanz des Brasilins, zu verwenden. Bei dem Versuche, aus der 2-Methoxystilben-β-carbonsäure (aus Salicylaldehydmethyläther + Phenylessigsäure nach Oglialoro) das 2-Methoxystilben zu erhalten, bildete sich jedoch Phenylkumarin. Zum Ziel gelangten Verff. mittels der von Fittig und Binder angegebenen Methode: Behandeln der obigen β-Carbonsäure mit starker HJ-Säure und Eingießen des mit Wasser ausgefällten Reaktionsproduktes in siedende Sodalösung. Analog reagierte die p-, jedoch nicht die m-Methoxyverbindung.

Zu **2.** Verff. haben die unter 1. erwähnte Kondensation von der Phenylessigsäure auf die Homopiperonylsäure (II) übertragen und durch nachträgliche Abspaltung von CO_2 (wobei die p-Verbindung gut, die o-Verbindung schlecht und die m-Verbindung überhaupt nicht reagiert) die entsprechenden Methylendioxymethoxystilbenderivate erhalten. Schließlich haben Verff. sowohl die Phenylessigsäure als auch die Homopiperonylsäure mit Resorcinaldehydmethyläther zu den entsprechenden Carbonsäuren von Stilbenderivaten kondensiert.

Zu **3.** Verff. haben das o-Methoxystilben durch Alkohol und metallisches Na zum o-Methoxydibenzyl reduziert, dieses mittels konz. HJ entmethyliert und mit Bromessigsäureester zum 2-Dibenzylglykolsäureester kondensiert. Die daraus durch Verseifen leicht entstehende Carbonsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.COOH$ steht, wie man sieht, in naher Beziehung zu dem unter 1. genannten Rufenol (I).



I.

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

II.

Bucherer.

P. Julius. Über die angeblichen Azofarbstoffe aus β,β-Dinaphtol. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 12. 1./1. 1905. Ludwigshafen a. Rh.)

Verf. wendet sich gegen die von Emm. Pozzi-Escot aufgestellte Behauptung, daß das β,β-Dinaphtol befähigt sei, mit Diazo- und Tetrazoverbindungen Farbstoffe zu liefern, woraus zu folgern sei, daß die Verkettung der beiden Naphtalinkerne in der β_2-Stellung stattfinde. Da Verf. auf Grund früherer Untersuchungen zu einem wesentlich anderen Ergebnis gelangt war, so hat er die Angabe von Pozzi-Escot einer erneuten Nachprüfung unterzogen. Dabei wurde gefunden, daß das β,β-Dinaphtol nicht kombinationsfähig ist und daß ihm daher, wie auch aus einer Reihe anderer Reaktionen zu schließen ist, die Konstitution eines $\beta_1\beta_1$-Dioxy-α,α-dinaphtyls zukommt. *Bucherer.*

V. Vesely. Über das 2,2-Dinaphto-1,1-imin. (Berl. Berichte **38**, 136—139. 22./1. 1905 [27./12. 1904]. Prag.)

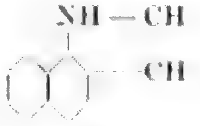
Verf. hat das 1-Nitro-β-naphtylamin in das entsprechende 1-Nitro-2-Jod-(bzw. Brom- und Chlor-)naphtalin übergeführt und daraus durch Behandeln mit Cu-Bronze das 1,1-Dinitro-2,2-dinaphtyl erhalten. Bei der Reduktion mit Zn-Staub in Eisessiglösung bildete sich unmittelbar ein Dinaphtoimin vom F. 216°, das Verf. als identisch ansieht mit dem von Nietzki und Goll aus α-Hydrazonaphtalin (durch Umlagerung) bzw. aus „Dinaphtylin" erhaltenen Dinaphtoimin. Verf. schließt daraus, daß das „Dinaphtokarbazol" aus Dinaphtylin kein 1,1-Dinaphtylabkömmling ist, wie Nietzki und Goll angenommen hatten, sondern ein 2,2-Dinaphto-1,1-imin. *Bucherer.*

R. Pschorr und **E. Kuhtz. Über die Konstitution des α-Naphtindols.** (Berl. Berichte **38**, 217—219. 22./1. [3./1.] 1905. Berlin.)

Beim Erhitzen des aus α-Naphtylhydrazin und Brenztraubensäureester gebildeten Hydrazons erhielt Schlieper das α-Naphtindol; andererseits stellte Hinsberg aus α-Naphtylamin und Glyoxalnatriumbisulfit eine α-Naphtindolsulfonsäure dar. Verff. führten letztere durch Destillation mit Zn-Staub in das Schliepersche α-Naphtindol über. Es handelte sich aber noch darum, zu entscheiden, ob diesem Indol die Formel I oder II zukommt. Verff. haben die Konstitution nach I dadurch erwiesen, daß sie einerseits das 2-Äthoxy-α-naphtylamin

$$C_{10}H_6\langle{}^{NH_2}_{OC_2H_5},$$

andererseits die 1, 8-Naphtylaminsulfonsäure nach der Methode von Hinsberg mit Glyoxalnatriumbisulfit kondensierten. Im ersteren Falle erhielten sie kein Indol, im letzteren dagegen eine Naphtindoldisulfonsäure, die sich durch Erhitzen mit Zn-Staub leicht in das bekannte α-Naphtindol überführen ließ.



I.

II.

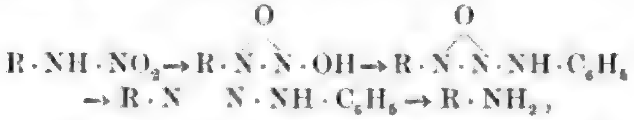
Bucherer.

R. Scholl und **A. Krieger. 1. Konstitution des Dibrom-1, 5-diamidoanthrachinons. 2. Über das Verhalten der Nitramingruppe, bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon.** (Berl. Berichte **37**, 4681—4692. 29./12. [2./12.] 1904. Karlsruhe i. B.)

d by Google

Zu 1. Für das beim Bromieren von 1, 5-Diamidoanthrachinon entstehende Dibromderivat war die Entscheidung zwischen den Formeln I und II zu treffen. Verff. haben die Konstitutionsbestimmung in der Weise durchgeführt, daß sie das Dibromderivat mittels farbloser HNO_3 (spez. Gew. 1,5 bis 1,52) bei einer Temperatur unter 0° nitrierten, das entstehende Dibromdinitrodinitraminoanthrachinon (III) (das sich in NH_3 löst) mittels Phenol + H_2SO_4 zum Dinitrodibromdiamidoanthrachinon (IV) denitrierten und mittels K_2S zum Dibromtetraamido-A'chinon (V) reduzierten; dieses kann auch direkt aus dem NH_4-Salz von III (s. oben) durch Reduktion mittels H_2S oder Phenylhydrazin erhalten werden. Da bei der Kondensation von V mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung eine Azinbildung nicht stattfindet, so läßt sich daraus auf die Stellung der Amidogruppen zueinander und zu den Bromatomen schließen (gemäß Formel V bzw. I).

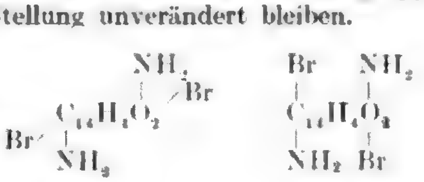
Zu 2. Verff. haben das Verhalten der Nitraminogruppe $-NH.NO_2$, gegenüber aromatischen Basen geprüft und dazu den Körper III (s. oben) benutzt. Die Einwirkung desselben auf Anilin gestaltet sich nach Ansicht der Verff. entsprechend dem Schema



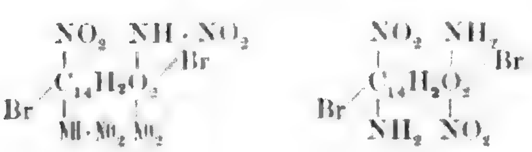
während gleichzeitig in bekannter Weise ein Ersatz der beiden Nitrogruppen im Kern des Radikals R durch Anilidoreste $-NH.C_6H_5$, stattfindet, so daß also, bei der Umsetzung von III mit siedendem Anilin, als Endprodukt VI entsteht (neben dem bekannten Azophenin aus Anilin). Mäßigt man die Einwirkung des Anilins (t < 100°), so bleibt die Umwandlung der Gruppe $-NH.NO_2$ im Stadium R.N N.NH.C_6H_5 stehen; das grüne Reaktionsprodukt hat vermutlich die Konstitution VII; nebenher entsteht hierbei statt des Azophenins (s. oben) sein Generator, das Amidoazobenzol. Dem Anilin analog reagiert p-Toluidin, während bei Anwendung von Dimethylanilin statt des Zwischenproduktes

die Verbindung

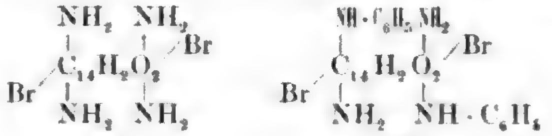
erhalten wird, wobei auch die Nitrogruppen in 4- und 8-Stellung unverändert bleiben.



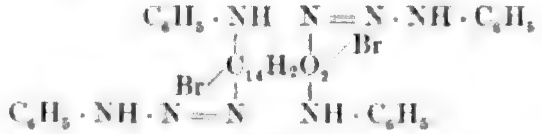
I. II.



III. IV.



V. VI.

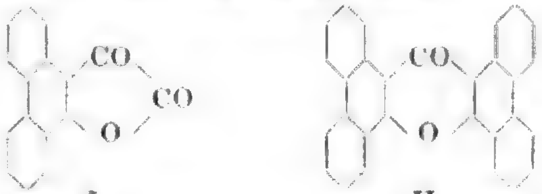


VII.

Bucherer.

Richard Meyer und Oskar Spengler. Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon. (Berl. Berichte 38, 440—450. 11./2. [9./1.] und 950—953. 11./3. [23./2.] 1905, Braunschweig.)

Bei der Darstellung der Diphensäure durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon erhielten Verff., wenn sie die Reaktion, statt mehrere Tage, nur 6—8 Stunden dauern ließen, in ziemlich erheblichen Mengen, bis zu 64% des angewandten Phenanthrenchinons, eine in orangefarbenen Nadeln kristallisierende Substanz von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_3$ und dem F. 220 bis 221°, die sie als Lakton ansehen, und der sie die Konstitution I zuschreiben. Durch Alkali wird das Lakton in die entsprechende Oxysäure umgewandelt. Es kondensiert sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin und geht durch Reduktion in ein Cumaronderivat über. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht, wie Verff. neuerdings durch Untersuchung der beim Erhitzen entweichenden Gase feststellen konnten, nur ein Xanthonderivat (II), nach der Gleichung $2C_{16}H_8O_3 = C_{29}H_{16}O_2 + CO_2 + 2CO$. Das ursprünglich in Betracht gezogene Anthrachinonderivat bildet sich also nicht.

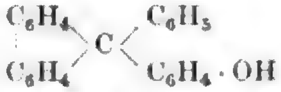


I. II.

Bucherer.

A. Kliegl. Über Phenylfluoren. (Berl. Berichte 38, 284—297. 22./1. 1905. [21./12. 1904.] München.)

Verf. hat durch Destillation von Triphenylcarbinol mit kristallisierter Phosphorsäure in ziemlich guter Ausbeute Phenylfluoren erhalten. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem Reduktionsprodukt des (aus Fluorenon und Mg + Brombenzol darstellbaren) Phenylfluorenols. Der Kohlenwasserstoff ist im direkten Sonnenlicht am Methan-C bromierbar, durch $Na_2Cr_2O_7$ + Eisessig wird er zum Carbinol oxydiert. Dieses kondensiert sich mit Phenol zum Oxydiphenylfluoren,

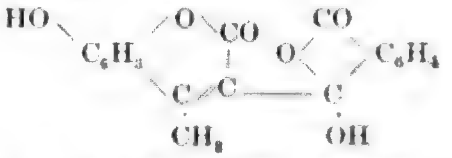


und wird durch PCl_5 in das Chlorid übergeführt. Beim Nitrieren des K.-W. entsteht u. a. ein Mononitroprodukt, dessen Nitrogruppe in p-Stellung zur Diphenylbindung sich befindet. Aus ihm bildet sich

bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ + konz. H_2SO_4 die o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure, die mittels konz. H_2SO_4 zum β-Nitroanthrachinon kondensiert und durch Reduktion (bzw. nachfolgende Umkochung) in die entsprechende Amido- bzw. Oxysäure übergeführt werden konnte. *Bucherer.*

Carl Bülow. Cumarinderivate aus Phtalyl- und Benzyl-o-carbonsäure-[Acetessigester]. (Berl. Berichte **38**, 474—486. 11./2. [14./1.] 1905. Tübingen.)

Verf. hat aus Phtalylbenzoylaceton und mehrwertigen Phenolen Benzopyranole erhalten. Bei der Kondensation des Phtalylacetessigesters und der Benzyl-acetessigester-o-carbonsäure mit Resorcin bildeten sich statt der Benzopyranole Produkte, die der Verf. als Cumarinderivate anspricht, und zwar auf Grund ihrer elementaren Zusammensetzung und der bei der Alkalischmelze erhaltenen Spaltungsprodukte, unter denen besonders das Resacetophenon von Wichtigkeit ist. Verf. schließt auf die Laktonformel



aus der sehr geringen Acidität des neuen Körpers, der bereits durch CO_2 aus seiner Lösung in Soda ausgefällt wird. Ähnlich wie Resorcin reagieren auch Phloroglucin und Pyrogallol. *Bucherer.*

Richard Meyer. Notiz über Phenylxanthen. (Berl. Berichte **38**, 450—453. 11./2. [9./1.] 1905. Braunschweig.)

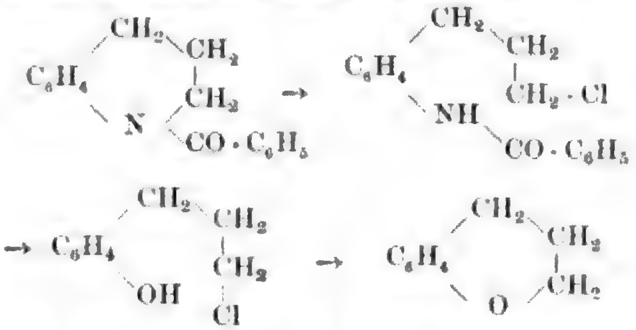
Verf. hat bei der Destillation des Fluorans mit Zn-Staub einen Körper von der Formel $C_{19}H_{14}O$ erhalten, dem er die Konstitution eines Phenylxanthens zuschrieb. In neuerer Zeit ist die Verbindung von U l l m a n n und E n g i erhalten worden. Obwohl die Schmelzpunkte der beiderseits erhaltenen Produkte nicht genau übereinstimmen (Unterschied von etwa 6°), so ist Verf., auf Grund neuerlichen Vergleichs der Eigenschaften, doch geneigt, die Identität der beiden Substanzen anzunehmen. *Bucherer.*

Franz Kunkell. Über einige Derivate des 2, 4-Diketotetrahydrochinazolins. (Berl. Berichte **38**, 1212—1215. 25./3. [9./3.] 1905. Rostock.)

Veranlaßt durch die Veröffentlichung von P a w l e w s k i (s. diese Z. **18**, 1792, Ref.) teilt Verf. mit, daß er eine große Zahl von 2, 4-Diketochinazolinen dargestellt und untersucht hat, nämlich außer dem 3-Phenyl-, 3-Bromphenyl-, 3-o- und p-Tolyl- auch das 4-Phenacylderivat, sowie ein Nitro- und Amidoprodukt. Schließlich erhielt er auch durch Kondensation von Guanidin mit Anthranilsäure das 2-Imino-4-ketotetrahydrochinazolin. *Bucherer.*

J. v. Braun und **A. Steindorff. Synthese des Chromans.** (Berl. Berichte **38**, 850—855. 25./2. [18./2.] 1905. Göttingen.)

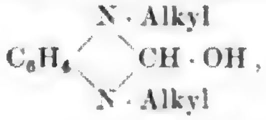
Verff. haben aus Tetrahydrochinolin in der Weise Chroman dargestellt, daß sie das Benzoylderivat der Hydrobase in bekannter Weise (s. diese Z. **18**, 1792, Referat) mittels PCl_5 in das N-Benzoyl-γ, o-Chlorpropylanilin überführten, den Benzoylrest mittels HCl abspalteten, das erhaltene Amin diazotierten, zum Phenol umkochten und durch Abspalten von HCl in alkalischer Lösung den Ringschluß herbeiführten, nach dem Schema:



Das Chroman ist als die S t a m m s u b s t a n z der Cumarine, und insbesondere der von v o n K o s t a n e c k i näher erforschten Chromone, Flavone, Flavanone usw. anzusehen und daher von großem theoretischen Interesse. Es ist eine intensiv pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. *Bucherer.*

1. Otto Fischer. Über Benzimidazole und deren Aufspaltung. 2. Otto Fischer und **Walter Heß. Zur Kenntnis der Ketonspaltung bei den Triphenylcarbinolen.** (Berl. Berichte **38**, 320 bis 328 und 335—338. 22./1. [9./1.] 1905. Erlangen.)

Zu **1.** Bei der Alkylierung der Benzimidazole entstehen die Monoalkylderivate in der Regel nicht in reinem Zustande, da schon bei t <100° sich die Bildung von Dialkylderivaten bemerklich macht, die bei t >100° fast ausschließlich entstehen. Die Monoderivate erhält man daher am besten aus den Monoalkyl-o-phenylendiaminen und Ameisensäure. Verf. stellte aus 1 Mol. Benzimidazol + Halogenalkyl (2 Mol. oder Überschuß) zunächst Dialkylbenzimidazolhalogenide und aus ihnen mittels Alkalien die entsprechenden Benzimidazolole,



dar. Durch Kochen mit Alkali tritt Spaltung in HCOOH und Dialkyl-o-phenylendiamine ein. Diese gehen durch Oxydation mittels $FeCl_3$ in Azoniumchloride über (siehe diese Z. **18**, 190 [Ref.]). Die μ-Methyl-N, N'-dialkylbenzimidazolole dagegen werden, auch wenn sie im Benzolkern durch Halogen substituiert sind, nur minimal aufgespalten.

Zu **2.** Verff. bezweckten mit ihren Versuchen die genauere Feststellung, wie die Ketonspaltung bei Anwendung von Oxydationsmitteln verläuft. Beim Trinitrotriphenylmethan gelang sie am leichtesten durch 3stündiges Erhitzen mit konz. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) auf 150°. Auch die p-Trihalogen (Cl, Br und J)-triphenylmethane erleiden die Ketonspaltung ziemlich leicht; so wurden z. B. bei der Darstellung des Tribromtriphenylcarbinols, aus dem entsprechenden Methan, als Nebenprodukt ca. 20% an p-Dibrombenzophenon erhalten. *Bucherer.*

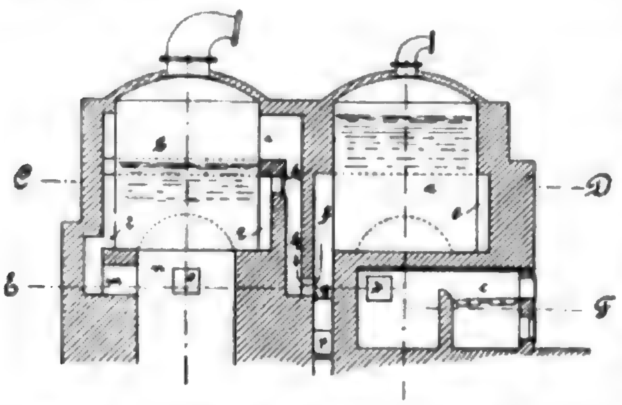
Verfahren zur Entwässerung von Teer, Teer- und Mineralölen mit größerem spezifischen Gewicht als Wasser. (Nr. 161 524. Kl. 12r. Vom 22./1. 1904 ab. R ü t g e r s w e r k e A.-G. in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Entwässerung

von Teer, Teer- und Mineralölen mit größerem spezifischen Gewicht als Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß durch die von oben nach unten fortschreitende Beheizung, also zuerst des Dampfraumes und dann des darunter liegenden Flüssigkeitsraumes der Retorte, nacheinander das aufschwimmende, dann das emulgierte und schließlich das chemisch gebundene Wasser von dem Teer bzw. den Ölen abgeschieden wird.

2. Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Abgase der Feuerung (c) einer oder mehrerer Destillationsretorten (a), welche zuerst den Dampfraum, dann den Flüssigkeitsraum einer oder mehrerer Entwässerungsretorten (b) umspülen, durch in die Heizkanäle (f h) eingeschaltete Schieberklappen (g k) oder gleichwirkende Mittel geregelt werden kann. —

Die Destillation von Teer, Teer- und Mineralölen wird durch den Wassergehalt dieser Stoffe erschwert, weil starke Schaumbildungen auftreten und durch Überkochen eine Verunreinigung der Destillate bewirkt wird. Es ist zur Vermeidung dieser Umstände eine sehr vorsichtige, langsame



Destillation notwendig, die einen großen Aufwand an Zeit und Brennstoff erfordert. Bei Anwendung des vorliegenden Entwässerungsverfahrens soll die Destillation in glatterer und einfacherer Weise vor sich gehen. *Wiegand.*

Verfahren zur Nutzbarmachung von Wassergasteer. (Nr. 163 623. Kl. 12*r*. Vom 1./3. 1904 ab. Dr. Ludwig Scholvien in Grünau (Mark).)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines besonders zum Betrieb von Motorfahrzeugen, als Ersatzmittel für Terpentinöl usw. geeigneten Produkts aus Wassergasteer, dadurch gekennzeichnet, daß man den Teer vollständig entwässert, destilliert, das Destillat mit Säure behandelt, es sodann mittels Alkali entsäuert und von neuem destilliert. —

Der bei der Vergasung von Petroleumkohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von Carburierungsmitteln erhaltene Wassergasteer, der sich wegen seines starken Wassergehaltes nicht destillieren läßt, wird bisher nur auf Pech verarbeitet oder als Brennstoff verwendet. Auch bei mechanischer Entwässerung ist die Destillation immer noch nur in kleinen Mengen möglich. Bei dem vorliegenden Verfahren geschieht die Entwässerung nach Patent 161 236, s. d. Z. **18**, 1792 (1905), worauf man destillieren kann, so daß nur Pech zurückbleibt. Das Destillat wird in bekannter Weise mit Säure und Alkali behandelt und nochmals destilliert, wobei zunächst ein völlig wasserklares, schwach ätherisch riechendes Destillat übergeht. Sobald das Destillat gelblich und ölig wird, fängt man es gesondert auf und behandelt diese Anteile wiederum mit Säure und Alkali, sowie durch Destillation. Ohne solche Behandlung kann man das Produkt nicht vollständig entfärben und von teerigen und öligen Bestandteilen befreien. Das Produkt hat ein spez. Gew. von etwa 0,860—0,920, siedet bei etwa 100—240° und besteht wesentlich aus Kohlenwasserstoffen von noch nicht aufgeklärter Natur. Von Petroleumdestillaten unterscheidet es sich durch sein Verhalten als Lösungsmittel, sowie durch den höheren Entflammungspunkt von etwa 30°. Es ist besonders für motorische Zwecke geeignet, für die es 20—30% mehr Betriebskraft liefert als gewöhnliche Destillate. Auch als Terpentinölersatz kann es verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer. (Nr. 163 446. Kl. 12*r*. Vom 18./6. 1903 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, schwach riechenden, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man rohen Buchenholzteer unter Erwärmen auf etwa 120—150° so lange mit Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt, bis das zurückbleibende Produkt sich in verdünnten Alkalilösungen löst. —

Man hat zwar schon verschiedene Öle mit Luft oder Sauerstoff behandelt, niemals aber ist ein alkalilösliches Produkt hergestellt worden. Das Produkt ist in mancherlei Beziehung dem Kolophonium ähnlich. Aus den alkalischen Lösungen kann man Alkalisalze aussalzen, Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze fällen aus den alkalischen Lösungen die betreffenden Salze des neuen Produkts, die auch durch Aufnahme von Metallen oder Metalloxyden in der Wärme erhalten werden. Das Produkt unterscheidet sich von Holzteer dadurch, daß es eine feste, spröde, glänzende Masse bildet und nur schwach riecht, von anderen löslichen Produkten (Pixol-Resol) dadurch, daß es sich ohne Zusatz von Seife oder Holzgeist in Alkalien löst. Das Produkt soll zu medizinischen und pharmazeutischen Zwekken, sowie zur Herstellung von Farblacken u. dgl. dienen. Der Verbrauch an Luft richtet sich nach der Einrichtung des Apparates, besonders dessen Durchmesser und Höhe, und dem Wassergehalt des Teers. Als Nebenprodukt kann Holzessig gewonnen werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines organischen Silberpräparats aus Gelatose und Silbersalzen. (Nr. 163 815. Kl. 12*p*. Vom 26./3. 1901 ab. Dr. Heinrich Brat in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines organischen Silberpräparats aus Gelatose und Silbersalzen unter nachträglichem Zusatz von Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung des Silbersalzes und der gemäß Patent 121 997 erhältlichen Gelatose eine der Säure des Silbersalzes äquivalente Menge Alkali zugesetzt wird, worauf das organische Silberpräparat durch Fällen mit Alkohol oder durch

Digitized by Google

Eindampfen nach vorhergehender Dialyse in feste Form übergeführt wird. —

Infolge der Gegenwart der Gelatose wird durch das Alkali das Silber nicht ausgefällt, sondern es entsteht eine klare Lösung, aus welcher das neue Silberpräparat gewonnen wird. Von anderen bekannten Verfahren unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß nicht, wie dort, zunächst ein unlösliches Zwischenprodukt entsteht, das durch Alkalizusatz löslich gemacht wird, abgesehen davon, daß bei jenen Verfahren auch andere Eiweißderivate verwendet werden. Ebenso unterscheidet sich das Präparat von anderen, bei deren Herstellung geringere Mengen Alkali verwendet werden, so daß sie noch die Säure des Silbersalzes in Form des letzteren enthalten, während bei vorliegendem Präparat das ursprünglich angewendete Silbersalz vollständig entfernt wird. Die Herstellung von anorganischen Silbersalzen freier Präparate ist zwar auch mittels Silberoxyds möglich, aber nur unter Erwärmung, wobei eine Zersetzung des Eiweißpräparats unter Dunkelfärbung eintritt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole. (Nr. 164 294. Kl. 12o. Vom 5./7. 1903 ab. Louis Bouveault und Gustave Blanc in Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ester solcher Säuren, welche neben den Carboxylgruppen keine Carbonylgruppen enthalten, bei Gegenwart von wasserfreien Alkoholen mit Natrium behandelt.

2. Abänderung der Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester von solchen Säuren verwendet, welche in α-Stellung zum Carboxyl eine Acetylgruppe enthalten. —

Die Umwandlung der Carboxylgruppe in die Carbinolgruppe war bisher nur durch Reduktion der Säurechloride oder -anhydride mittels Natriumamalgams oder mittels des Zinkkupferpaares zu erreichen gesucht worden, sowie durch Reduktion von Laktonen mit Natriumamalgam. Diese Verfahren sind technisch bedeutungslos, da sie schlechte Ausbeuten liefern, und die Alkohole verunreinigt werden. Auch die Reduktion der Ester der Oxysäuren zu Alkoholen bei der Überführung in Aldehyde (Zuckerarten) mittels Natriumamalgams ist nur als Nebenreaktion beobachtet worden. Das vorliegende Verfahren ist dagegen einer allgemeinen Anwendung fähig, was nicht vorauszusehen war, da bisher eine analoge Reaktion nur bei der Cyclohexenoncarbonsäure beobachtet worden war, die eine Carbonylgruppe in p-Stellung zum Carboxyl enthält, während nicht vorauszusehen war, daß auch Säuren ohne eine derartige aktivierende Gruppe als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung schwer zugänglicher primärer Alkohole geeignet sein würden. Die Anwendbarkeit der Reaktion ist in einer großen Anzahl von Beispielen aus der Fettreihe, der hydroaromatischen und der aromatischen Reihe gezeigt. Nur die Ester der Benzoesäure und einiger substituierten Benzoesäuren scheinen sich nicht zu eignen. Bei ungesättigten Säuren wird eine in α-β-Stellung befindliche Äthylenbindung in der Regel aufgelöst, während andere Doppelbindungen meist unverändert bleiben. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole. (Nr. 164 883. Kl. 12o. Vom 5./3. 1904 ab. Victor Grignard in Lyon-Frankr.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man auf gemischte organische Verbindungen des Magnesiums von der allgemeinen Formel R.MgX, wobei das R ein organisches einwertiges Radikal und das X ein beliebiges Halogen bedeutet, Halogenderivate ein- oder mehrwertiger Alkohole einwirken läßt. —

Die Herstellung ein- und mehrwertiger Alkohole mittels metallorganischer Verbindungen ist bisher noch nicht versucht worden, weil man annahm, daß die Anwesenheit des Hydroxyls in den Alkoholen und ihren Halogenderivaten die Umsetzung in anderer Richtung verlaufen lassen würde. Dies hat sich aber, wie das vorliegende Verfahren zeigt, als unrichtig erwiesen und zwar deshalb, weil die Reaktion in zwei Phasen verläuft. Beispielsweise tritt, wenn man vom α-Monochlorhydrin des Glycerins ausgeht, zunächst folgende Reaktion

$$2RMgX + Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH) = 2RH + Cl.CH_2.CH(O.MgX).CH_2(OMgX)$$

und bei Einwirkung eines weiteren Moleküls der organischen Magnesiumverbindung die weitere Reaktion.

$$RMgX + Cl\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle OMgX}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot OMgX = MgXCl + R\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle OMgX}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot OMgX$$

ein. Das zuletzt erhaltene Produkt ergibt beim Behandeln mit Wasser das Glykol

$$RCH_2.CH(OH).CH_2(OH).$$

Das Verfahren ist zunächst auf Äthylmonochlorhydrin und Glycerin-α-monochlorhydrin angewendet worden. Beispielsweise ist beschrieben die Herstellung vom primärem Phenyläthylalkohol, 1-Phenyl-2-3-propandiol, primärem p-Kresyläthylalkohol, Isohexylglykol und anderen. Man kann bei der ersten Umsetzung, die nur die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe des Alkohols beseitigen soll, auch eine andere gemischte Magnesiumverbindung anwenden, als für den zweiten Teil der Umsetzung. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden. (Nr. 164 297. Kl. 12o. Vom 2./8. 1904 ab. Georges Imbert in Nürnberg und Dr. Willy Kraft in Mülhausen i. Els.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalihydroxyde unter Zusatz von Calciumcarbid oder einem Gemisch von Calciumcarbid und Kalk in einwertigen Alkoholen der Paraffinreihe auflöst. —

Die Möglichkeit, mittels Calciumcarbids das Wasser bei der Lösung von Alkalihydroxyden in Alkohol vollständig zu entfernen, während sonst nur ein Gleichgewichtszustand entsteht, der keine wasserfreien Alkoholate gewinnen läßt, ließ sich nicht voraussehen, da das Verhalten des Carbids

d by Google

gegenüber einem so stark wasseranziehenden Mittel, wie es eine alkoholische Alkoholate enthaltende Lösung darstellt, nicht feststand, denn bei der Entwässerung eines Alkohols durch Calciumcarbid handelt es sich um viel schwächer wasseranziehende Mittel. Bei einem Ersatz des Calciumoxyds durch Strontium- oder Baryumoxyd erhält man keine reinen Alkalialkoholate, sondern Gemische mit Strontium- oder Baryumalkoholat. Das Alkoholat wird durch Eindampfen der von dem Erdalkalihydroxyd abfiltrierten Lösung unter Luftabschluß isoliert. Die erhaltenen Alkoholate sind sehr rein und bei Luftabschluß lange haltbar. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen. Nr. 162 863. Kl. 12*o*. Vom 8./12. 1903 ab. Dr. Josef Houben in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Phenol auf Alkylmagnesiumchloride und die so entstehenden Magnesiumverbindungen sodann auf Anhydride oder Chloride aliphatischer Säuren einwirken läßt. —

Das Verfahren gestattet die Esterifizierung auch solcher Alkohole, die sich bei den üblichen Esterifizierungsmethoden wegen ihrer Empfindlichkeit verändern oder wie tertiäre Alkohole nur z. T. in Reaktion treten. Die Anwendung von Alkoholaten der Formel $\frac{R}{R} > C(R).O.MgJ$ ist zwar schon vorgeschlagen worden, doch sind die Jodide und Bromide nicht erfolgreich verwendbar, weil bei ihrer Anwendung die empfindlichen Alkohole stark gefärbt und verharzt werden. Mit den Chlormagnesiumverbindungen jedoch, die meist in Äther leicht löslich sind, verläuft die Veresterung in vielen Fällen fast quantitativ, sogar bei mehrwertigen und in Äther unlöslichen Alkoholen, wie Terpin. Der Alkohol wird der ätherischen Alkylmagnesiumchloridlösung unter Kühlung vorsichtig zugesetzt und nach einiger Zeit das Säureanhydrid oder Chlorid in ätherischer Lösung ebenfalls unter Kühlung allmählich zugefügt.

Beispiel der Reaktionen:

$$C_6H_5CH_2OH + C_2H_5MgCl = C_6H_5CH_2OMgCl + C_2H_6;$$

$$C_6H_5CH_2OMgCl + (CH_3CO)_2O = C_6H_5CH_2OCOCH_3 + CH_3COOMgCl.$$

Karsten.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden. (Nr. 165 280. Kl. 12*o*. Vom 26./2. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden, darin bestehend, daß man gesättigte Aldehyde in solchen Mengen auf die Salze und Doppelsalze der hydroschwefligen Säure bei Ausschluß oder in Gegenwart von die hydroschweflige Säure freimachenden Säuren einwirken läßt, daß das Produkt in der Kälte Indigolösung nicht reduziert.

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisulfitverbindungen der gesättigten Aldehyde mit Zinkstaub und Bisulfit, wobei der Zinkstaub in einer zur Reduktion des vorhandenen freien und gebundenen Bisulfits ausreichenden Menge angewendet wird, oder mit Zinkstaub und Säuren behandelt. —

Die neuen Verbindungen zeigen unter gewöhnlichen Umständen keine reduzierenden Eigenschaften; sie sind auch gegen Wärme so weit unempfindlich, daß man sie im Vakuum unzersetzt zur Trockne dampfen kann. Beim Dämpfen zerfallen die Verbindungen in ihre Komponenten, und die Reduktionswirkung des Hydrosulfits kommt zur Geltung. Die hydroschweflige Säure kann auch durch Zusatz von Substanzen frei gemacht werden, die zu dem Aldehyd eine größere Affinität besitzen, z. B. durch Bisulfit, das die Formaldehydhydrosulfitverbindung schon in der Kälte zu zersetzen vermag. — *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen. (Nr. 162 875. Kl. 12*o*. Vom 27./1. 1904 ab. Dies.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen, darin bestehend, daß man Hydrosulfite mit oder ohne Ammoniak in Gegenwart von Alkalien mit Aceton oder Methyläthylketon zusammenbringt. —

Es ist zwar bekannt, daß Aceton die Beständigkeit fester, wasserfreier Hydrosulfite erhöht (Patent 138 093). Auch können Druckfarben, die mit Zinkstaub und Bisulfit hergestellt sind, durch Zusatz von Aldehyden oder Aceton haltbar gemacht werden. Diese Präparate waren aber immerhin nur beschränkt haltbar, und erst die Anwesenheit von Alkali sichert die Haltbarkeit bei höheren Temperaturen und längere Aufbewahrung in der Wärme. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen. (Nr. 165 808. Kl. 12*o*. Vom 29./12. 1904 ab. Zusatz zum vorstehenden Patent.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 162 875 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalihydrosulfite mit Ammonium und Aceton oder Äthylmethylketon bei Abwesenheit von freiem Alkali versetzt und sodann im Vakuum zur Trockene verdampft. —

Die nach Patent 162 875 erhaltenen beständigen Präparate, die man durch Zusammenbringen von Hydrosulfiten mit Ketonen in Gegenwart von Alkalien erhält, sind in der Küpe nicht direkt verwendbar, müssen vielmehr z. B. mit Bisulfit versetzt werden, um das Hydrosulfit zur Wirkung zu bringen. Nach vorliegendem Verfahren erhält man Produkte, die ebenfalls relativ beständig, aber direkt in der Küpe verwendbar sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Derivaten. (Nr. 164 755. Kl. 12*q*. Vom 7./2. 1903 ab. Dr. Peter Schestakow in St. Petersburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Harnstoff und dessen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivate Hypochlorit- bzw. Hypobromitsalzlösungen in annähernd molekularem Verhältnis bei niedriger Tem-

Digitized by Google

peratur, zweckmäßig bei Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen, zur Einwirkung bringt. —

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$CO\left<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + NaOCl = CO_2 + NaCl + NH_2\cdot NH_2$$

$$CO\left<\begin{matrix}NH_2\\NHR\end{matrix}\right. + NaOCl = CO_2 + NaCl + NH_2\cdot NHR.$$

Die Aldehyde oder Ketone führen das Hydrazin in die entsprechenden Aldazine oder Ketazine über und vermeiden so dessen Zersetzung. Das Hydrazin wird aus diesen Verbindungen durch Erwärmen mit Mineralsäuren als Salz gewonnen. Bei den Derivaten des Harnstoffs ist der Zusatz der Aldehyde oder Ketone nicht erforderlich. Als Aldehyd kann Benzaldehyd, Acetaldehyd, Glucose usw. verwendet werden. Zur Darstellung des Hydrazins braucht man nicht von reinem Harnstoff auszugehen, kann vielmehr auch unmittelbar Harn verwenden, in dem der Harnstoffgehalt vorher bestimmt wird.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren. (Nr. 163 103. Kl. 12*o*. Vom 26./6. 1902 ab. Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 161 882 vom 30./3. 1902, s. diese Z. **18**, 1794 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 161 882 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische der trocknen Alkali- und Erdalkalisalze nicht mit Sulfurylchlorid, sondern mit den Chloriden der Phosphorsäure und Kohlensäure behandelt. —

Die Chloride der Phosphorsäure oder Kohlensäure ergeben ebenso wie das im Hauptpatent verwendete Sulfurylchlorid gegenüber der alleinigen Verwendung der Erdalkalisalze weit höhere Ausbeuten, und es wird die Bildung beigemischten Chlorides vermieden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion. (Nr. 163 842. Kl. 12*o*. Vom 10./9. 1903 ab. Kinzlberger & Co. in Prag.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Gloyxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalsäure oder das zu reduzierende Oxalsäurederivat in schwefelsaurer Lösung bei niedriger bzw. mäßiger Temperatur unter Verwendung von Bleikathoden in einer mit Diaphragma versehenen Zelle elektrolytisch reduziert.—

Das Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure durch Überführung von Chloral mittels Cyankalium in Dichloressigsäure und Digerieren der letzteren mit Wasser ist umständlich und teuer und liefert auch schlechte Ausbeuten. Bei den bisherigen Versuchen zur elektrolytischen Reduktion von Oxalsäure wurde eine weitergehende Reduktion zu Glykolsäure bzw. Ameisensäure erhalten. Wenn dagegen Bleielektrolyten und Diaphragmen, sowie eine Elektrolytflüssigkeit aus Schwefelsäure von 2—90% Monohydratgehalt verwendet und bei niedrigen Temperaturen gearbeitet wird wie bei vorliegendem Verfahren, so erhält man Glyoxylsäure in kurzer Zeit und mit sehr guter Ausbeute. In analoger Weise kann man die bisher unbekannten Glyoxylsäureester und das Glyoxylsäureamid aus den Estern und dem Amid der Oxalsäure erhalten, ebenso Glyoxylsäure und deren Ester aus Oxaminsäure und deren Estern. Endlich kann man aus Oxanilsäure und ihren Derivaten Phenylglycin und dessen Derivate erhalten. Die Stromausbeuten sind gut. Die Stromdichte kann von etwa 2 bis etwa 10 Amp. pro qm schwanken.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen. (Nr. 164 365. Kl. 12*o*. Vom 22./3. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzol- oder andere aromatische Acidylverbindungen von sekundären cyklischen Basen mit Phosphorpentahalogeniden erhitzt. —

Die Amidchloride aus Benzoyl- oder anderen aromatischen Acidylderivaten sekundärer cyklischer Basen und Phosphorpentahalogeniden verhalten sich beim Erhitzen anders als verschiedene analoge Verbindungen.

Man kann annehmen, daß in der Formel

$$C_6H_5\cdot C(Cl_2)N\left<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right.$$

bei den Amidchloriden aus Basen mit geschlossener Atomgruppierung die beiden Alkylreste untereinander verbunden sind,

$$C_6H_5\cdot C(Cl_2)\cdot N\left<\begin{matrix}R\\|\\R\end{matrix}\right.$$

Es ist dann verständlich, daß die Spaltung dieser Substanzen entweder zu einem Imidchlorid mit einer gechlorten offenen Kette am Stickstoff: $C_6H_5.CCl:N.R.R.Cl$, oder zu einem offenen Dichlorid führt:

$$C_6H_5\cdot CCl_2\cdot N\left<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right. = C_6H_5\cdot CN + Cl\cdot R\cdot Cl$$

Man erhält demnach aus den Benzolyverbindungen der sekundären cyklischen Basen entweder Imidchloride, die mit Wasser Benzoylderivate offener primärer gechlorter Amine und durch Verseifung diese Amine selbst liefern, oder man erhält offene Dichloride. Das Verfahren bildet also einen Weg zur Darstellung der sehr reaktionsfähigen, bisher aber schwer zugänglichen Aminohalogen- oder Dihalogenverbindungen mit offener Atomgruppierung. Die erhaltenen Körper sollen unter anderem zur Darstellung einer Reihe hydroaromatischer, als Riechstoff verwendbarer Substanzen, sowie von Körpern mit besonderer physiologischer Wirkung dienen. In der Patentschrift sind eine Reihe von

Digitized by Google

Einzelfällen, ausgehend vom Piperidin, Tetrahydrochinolin, 2-Methyldihydroindol, als Beispiele beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide. (Nr. 163 516. Kl. 12q. Vom 3./2. 1904 ab. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation in Berlin. Zusatz zum Patente 157 859 vom 15./12. 1903, s. diese Z. **18**, 548 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 859 geschützten Verfahrens zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide mit verdünnter wässeriger Salpetersäure in der Wärme, darin bestehend, daß man die Nitrierung unter Zusatz von Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ausführt. —

Sofern sich das Lösungsmittel mit Salpetersäure nicht mischen läßt, muß während der Nitrierung kräftig durchgemischt werden. Das in der Wärme ausgeführte Verfahren liefert einheitliche Mononitroderivate in vorzüglicher Ausbeute, während bei der Nitrierung von Tolylsulfamiden bei niederer Temperatur mittels Eisessig und rauchender Salpetersäure eine Mischung mehrerer isomerer Mononitroverbindungen und höher nitrierter Produkte erhalten wird. Die Ausgangsmaterialien und Nitroderivate sind bereits im Hauptpatent näher beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminoverbindungen. (Nr. 163 043. Kl. 12q. Vom 30./4. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminoverbindungen durch Erhitzen von Anilin oder anderen primären oder sekundären aromatischen Aminoverbindungen mit Glykolhalogenhydrinen, darin bestehend, daß man das Erhitzen bei Gegenwart von Wasser vornimmt. —

Die Ausführung der Reaktion in Gegenwart von Wasser hat den Vorzug, daß die Ausbeuten wesentlich höher sind, und die Bildung von Dioxäthylanilin, Diphenyläthylendiamin und Diphenylpiperazin so gut wie vollständig vermieden wird, während sie bei Einwirkung ohne Wasser in erheblicher Menge eintritt. Auch hat das Verfahren den Vorzug, daß man die Glykolhalogenhydrine aus ihrer zunächst entstehenden wässerigen Lösung nicht zu isolieren braucht. Es werden zweckmäßig 2 Mol. Aminoverbindung auf 1 Mol. Glykolhalogenhydrin angewendet, auch kann man an Stelle des Überschusses Halogenwasserstoff bindende Mittel zusetzen. Bei Aminocarbonsäuren genügt, wenn ihre Salze angewendet werden, die Verwendung von 1 Mol. Beschrieben ist die Oxäthylierung von Anilin, Anthranilsäure, Monoäthylanilin, o-Toluidin. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin. (Nr. 163 515. Kl. 12q. Vom 9./6. 1903 ab. Dr. Eduard Lippmann in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylglycinamylester durch Kochen mit konz. wässerigen Alkalilaugen verseift und das gebildete Phenylglycinalkali durch Säure zerlegt. —

Die Verseifung des Amylesters gelingt mittels wässeriger Natronlauge (Abfallnatronlauge), während die bereits bekannte Verseifung des Äthylesters nur mit alkoholischem Alkali möglich und deshalb für technische Zwecke zu teuer ist. Gegenüber der Darstellung von Phenylglycin aus Monochloressigsäure und Anilin, die nur ungefähr ein Drittel der theoretischen Ausbeute ergibt, hat das vorliegende Verfahren den Vorzug, eine Ausbeute von etwa 97% der Theorie zu liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der 1, 3-Dialkylpyrogalloläther. (Nr. 162 658. Kl. 12q. Vom 16./6. 1903 ab. Basler Chemische Fabrik in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 1, 3-Dialkylpyrogalloläther, darin bestehend, daß man die Trialkyläther der Gallussäure oder die Trialkyläther des Pyrogallols in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Ätzalkalien oder Erdalkalien unter Druck erhitzt. —

Bisher war nur der 1, 3-Dimethylpyrogalloläther in geringen Mengen aus dem Buchenholzteer darstellbar, obwohl er wegen seiner Überführbarkeit in Cörulignon, in Syringaaldehyd, in das korrespondierende Chinon und Hydrochinon, sowie als Komponente für Farbstoffe und für pharmazeutische Zwecke wichtig war. Daß nur eine Alkylgruppe abgespalten werden würde, war nicht vorauszusehen, wenn auch bei Dialkyläthern die Abspaltung nur einer Gruppe bekannt war. Man hätte vielmehr nach dem Verhalten beim Alkylieren annehmen können, daß umgekehrt auch bei der Spaltung sofort zwei Alkylgruppen austreten würden, und es war auch eher anzunehmen, daß der 2, 3-Dialkyläther entstehen würde, da z. B. bei der Spaltung eines Trialkylgallussäureesters mittels Salzsäure die zum Carboxyl in p-Stellung befindliche Methylgruppe austritt. Endlich war auch nicht anzunehmen, daß bei dem Trialkyläther der Gallussäure die Carboxylgruppe leichter zu entfernen sein würde, als die zwei letzten Alkylgruppen. Die Produkte sollen zur Herstellung von Riechstoffen, photographischen Entwicklern, Farbstoffen und Arzneistoffen verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten. (Nr. 164 295. Kl. 12o. Vom 6./8. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man o-p-Diaminophenol und seine Derivate in neutraler oder saurer wässeriger Lösung mit der berechneten Menge acidylierender Mittel behandelt. —

Die Derivate des o-Aminophenols sind als Ausgangsmaterialien für einfache echte Beizenazofarbstoffe wertvoll, während die p-Aminophenolderivate und die p-o-Diaminophenole von geringerem Wert sind. Die nach vorliegendem Verfahren mögliche Überführung der letzteren in o-Aminophenolderivate mit nur einer freien Aminogruppe in o-Stellung war nicht bekannt und auch nicht daraus zu entnehmen, daß sich 1,4-Naphtylendiaminsulfosäure und hydroxylfreie Diaminosäuren der Benzolreihe monoacetylieren lassen, da nicht feststand, daß die

y Google

Hydroxylgruppe denselben schützenden Einfluß auf die benachbarte Aminogruppe haben würde wie die Sulfogruppe. Ebenso wie den Acetylrest auch den Benzoyl- oder Phtalylrest usw. einführen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-amidophenol. (Nr. 165 650. Kl. 12*p*. Vom 4./11. 1904 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-amidophenol, darin bestehend, daß man Äthenyl-o-aminophenol in schwefelsaurer Lösung nitriert und das entstandene Nitroäthenyl-o-amidophenol aufspaltet. —

Das zunächst entstehende Nitroäthenyl-o-amidophenol wird durch Erwärmen mit Salzsäure gespalten. Das Produkt soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolsulfosäure. (Nr. 163 185. Kl. 12*o*. Vom 18./1. 1903 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolsulfosäure ($CH_3.CO.NH : NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5$), darin bestehend, daß man p-Acetylamidophenol nacheinander mit sulfurierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln behandelt. —

Der Verlauf der Nitrierung der Acetylderivate war nicht vorauszusehen, denn wenn auch die Nitrierung der nicht acetylierten Säure bekannt war, so verläuft doch gewöhnlich bei acetylierten Produkten die Nitrierung anders. Auch war die Beständigkeit der Acetaminonitrosäure nicht ohne weiteres zu erwarten, da sich solche leicht schon beim Verdünnen des Nitriergemisches verseifen. Die Bedeutung des Verfahrens liegt darin, daß die Azoderivate der o-Aminophenolsulfosäure zwar wegen ihrer Chromierbarkeit wichtig sind, in Nuance und Egalisierungsvermögen jedoch nicht völlig befriedigen, weshalb durch Einführung der Acetamidogruppe eine Nuancenverschiebung nach Blau und eine Erhöhung des Egalisierungsvermögens herbeigeführt werden soll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure. (Nr. 163 186. Kl. 12*o*. Vom 24./5. 1903 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure ($OH : COOH : NH.CO.CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$), darin bestehend, daß man p-Amidosalicylsäure nacheinander mit acetylierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln behandelt. —

Der Verlauf der Nitrierung war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da die Nitrogruppe sonst zu einer Acetaminogruppe in der Regel in o-Stellung tritt. Auch lag die Gefahr der Abspaltung der Carboxylgruppe und der Verseifung der Acetylgruppe vor. Das neue Produkt ist für die Azofarbentechnik sehr wertvoll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren. (Nr. 164 296. Kl. 12*o*. Vom 23./1. 1904 ab. Dr. E. Knoevenagel in Heidelberg. Zusatz zum Patente 156 560 vom 16./12. 1902; s. diese Z. **18**, 387. [1905.])

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 156 560 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von aliphatischen Aldehyden cyklische Aldehyde mit den gleichmolekularen Mengen negativ substituierter Essigsäuren der Formel $X.CH_2.CO_2H$ mit Hilfe einer zur Neutralisation der Säuren unzureichenden Menge von Ammoniak oder primären und sekundären Aminen kondensiert. —

Das Verfahren verläuft ebenso wie die Kondensation der im Verfahren des Hauptpatents benutzten aliphatischen Aldehyde. Man kann die Kondensation beispielsweise mit Malonsäure, Cyanessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetessigsäure usw. bewirken. Die Produkte sollen teils pharmazeutischen Zwecken dienen, teils als Zwischenprodukte benutzt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten. (Nr. 165 613. Kl. 12*o*. Vom 9./10. 1904. ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkoholische bzw. wässerig-alkoholische Lösung des Aldehyds in Gegenwart von suspendiertem Alkalisulfit erhitzt. —

Die Reaktion ist bereits in wässeriger Lösung ausgeführt worden (Pat. 94 504), das Verfahren ist aber technisch unbrauchbar, da sich große Mengen diazotierbarer Nebenprodukte bilden. Die Entstehung der letzteren wird nach vorliegendem Verfahren vermieden, so daß die Nitroaldehydsulfosäure in fast quantitativer Ausbeute entsteht. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure. (Nr. 163 238. Kl. 12*o*. Vom 1./12. 1903 ab. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering) in Berlin. Zusatz zum Patente 148 669 vom 18./12. 1901 s. diese Z. **17**, 272 [1904].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 148 669 gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von Methylenhippursäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlormethylalkohol bzw. dessen höhere Fraktionen auf hippursaure Salze einwirken läßt. —

Die Verwendung des Chlormethylalkohols bzw. seiner höheren Fraktionen (Oxymethylenchloride) bietet den Vorteil, daß nicht wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes eine teilweise Verharzung eintritt. Die Ausgangsmaterialien werden zusammen erhitzt, der unverbrauchte Methylalkohol abdestilliert und die Methylenhippursäure mit Äther extrahiert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure (Nitrodiazooxydnaphtalinsulfosäure). (Nr. 164 665. Kl. 12q. Vom 25./3. 1904 ab. Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel (Schweiz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer

Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure (Nitrodiazooxydnaphtalinsulfosäure), darin bestehend, daß man die gemäß dem Verfahren des französischen Patentes 349 989 erhältliche 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure nitriert. —

Die sonst bei Diazoverbindungen nicht mögliche Nitrierung gelingt hier, da die vorliegenden Diazoverbindungen im Gegensatz zu allen anderen wahrscheinlich infolge anhydridartiger Zusammensetzung sehr wenig zersetzlich, z. B. noch bei Temperaturen von 80—100° beständig und auch in trockenem Zustande nicht explosiv sind. Der Nitrokörper ist wasserlöslicher als das nicht nitrierte Produkt und soll zur Herstellung nachchromierbarer Farbstoffe dienen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α,β-Dinaphtazins. (Nr. 165 226. Kl. 12*p*. Vom 10./11. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α,β-Dinaphtazins, darin bestehend, daß man β-Naphtylamin mit Alkalien verschmilzt. —

Die Reaktion verläuft in glatter Weise, obwohl beim Erhitzen von β-Naphtylamin mit Nitrobenzol und Alkali keine Spur Naphtazin, sondern nur α,β-Naphtophenazin gebildet wird. Gegenüber der Einwirkung von Chlorkalklösung auf β-Naphtylamin (Pat. 78 748) ist das Verfahren einfacher und liefert außerdem ein von chlorhaltigen Derivaten gänzlich freies Produkt. Das α,β-Dinaphtazin ist wertvoll, weil es beim Nitrieren und Reduzieren Aminoverbindungen liefert, deren Diazoderivate zur Herstellung von Farbstoffen geeignet sind. Auch das aus dem Dinaphtazin durch Sulfonieren und Alkalischmelze erhältliche Oxynaphtazin kann als Ausgangsmaterial für Farbstoffe dienen. *Karsten.*

Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthracen. (Nr. 164 508. Kl. 12*o*. Vom 8./12. 1904 ab. Dr. Viktor Vesely und Emil Votoček in Prag.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthracen, darin bestehend, daß man eine Lösung des Rohanthracens in einem mit konz. Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmittel mit konz. Schwefelsäure behandelt, hierauf die Schwefelsäure von der Lösung trennt und das Anthracen aus der Lösung abscheidet. —

Das Verfahren ermöglicht auch die Entfernung des Carbazols und seiner Homologen, die mit dem bisherigen Verfahren nicht oder nur schwierig und mit großen Kosten möglich war. Als Lösungsmittel für das Rohanthracen sind alle rohen und gereinigten Erdöl- und Steinkohlenteerkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. geeignet. Die aus den mit Schwefelsäure behandelten Lösungen nach dem Auskristallisieren des Anthracens verbleibenden Mutterlaugen können zur Gewinnung von Phenanthren benutzt werden. Das Verfahren gestattet die Gewinnung eines fast farblosen, vollständig carbazolfreien Anthracens von 85—90% Reingehalt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-α-sulfosäuren. (Nr. 164 292. Kl. 12*o*. Vom 8./1. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-α-sulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man α-Nitroanthrachinone mit wässerigen Lösungen von Sulfiten erhitzt. —

Die vorliegende Reaktion war bisher in der Anthrachinonreihe noch nicht beobachtet. Sie unterscheidet sich wesentlich von der des Patents 78 772, nach dem aus Nitroanthrachinon mittels Bisulfits Nitroaminoanthrachinon erhalten wird. Beschrieben ist der Ersatz der Nitrogruppen im α-Nitroanthrachinon, im 1.8-Dinitroanthrachinon und 1.5-Dinitroanthrachinon mittels Natriumsulfits, Kaliumsulfits und Magnesiumsulfits. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Amino- bzw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten. (Nr. 165 728. Kl. 12*p*. Vom 18./8. 1903 ab. Dieselb.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Amino- bzw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten, darin bestehend, daß man auf Anthrachinonthioaryläther bzw. Derivate dieser Körper Ammoniak bzw. Mono- und Dialkylamine oder primäre Arylamine einwirken läßt. —

Der Phenolrest der Anthrachinonaryläther (Patent 158 531[1]) und der Thiophenolrest der analog konstituierten Thiophenoläther (Patent 116 951) wird gegen den Aminrest sowohl von primären aromatischen wie primären und sekundären aliphatischen Aminen ausgetauscht. Andere negative Substituenten im Anthrachinonkern können ebenfalls mit ersetzt werden, die Substitutionen können auch nacheinander erfolgen. Die erhaltenen Produkte sind zum Teil bereits bekannt, zum Teil aber auch neu und sollen sämtlich als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe dienen. Die Durchführbarkeit des Verfahrens ist an einer großen Anzahl von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten sekundärer Alkylamidoanthrachinone. (Nr. 164 791. Kl. 12*q*. Vom 10./3. 1901 ab. Dies.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Halogenderivaten der Anthrachinonreihe bzw. deren Sulfosäuren, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patents 144 634 erhältlichen sekundären Alkylamidoanthrachinone mit unbesetzter Parastellung zur Alkylamidogruppe oder deren Sulfosäuren mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. —

Das Halogenatom tritt in p-Stellung zur Alkylaminogruppe, während bei den nicht alkylierten Aminoanthrachinonen der Eintritt in o-Stellung erfolgt und bei Arylamidoanthrachinonen zuerst die Seitenkette substituiert wird. Die erhaltenen Derivate, von denen eine größere Anzahl beschrieben ist, sind als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung, beispielsweise durch Erhitzen mit aromatischen Aminen (Patent 107 730) oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Borsäure (Patente 110 768 und 110 769), wertvoll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bzw. deren Sulfosäuren. (Nr. 164 727. Kl. 12*p*. Vom 1./9. 1903 ab. Dies. Zusatz

[1]) Diese Z. 18, 1076 (1905).

Digitized by Google

zum Patente 154 353 vom 21./6. 1903[1]).; s. diese Z. **17**, 1895. [1904].)

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 154 353 und 155 440 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bzw. deren Sulfosäuren, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten hochprozentigen rauchenden Schwefelsäure hier schwächere rauchende oder monohydratische oder konz. wasserhaltige Schwefelsäure bei höheren Temperaturen, zweckmäßig in Gegenwart von Borsäure, auf die betreffenden Aminoderivate einwirken läßt. —

Entsprechend der geringeren Konzentration der Säure empfiehlt es sich, höhere Temperaturen anzuwenden. Gleichzeitig tritt häufig Sulfonierung ein. Die Gegenwart von Borsäure verhindert eine zu weitgehende Oxydation. *Karsten.*

[1]) Früheres Zusatzpatent 155 440; s. diese Z. **18**, 114. [1905].

Darstellung von Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren. (Nr. 163 647. Kl. 22*b*. Vom 25./2. 1904 ab. Dies. Zusatz zum Pa-tente 103 395 vom 11./8. 1897[1]).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochrysazindisulfosäure, darin bestehend, daß man im Verfahren des Patentes 103 395 die dort verwendeten Dinitrodioxyanthrachinone durch Dibromdinitroanthrarufin bzw. Dibromdinitrochrysazin ersetzt. —

Während im Verfahren des Hauptpatentes Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt werden, werden hier Bromatome ersetzt, was nicht vorauszusehen war. Intermediär tritt die Bildung wasserlöslicher labiler Zwischenprodukte ein, die durch längere Einwirkung von Alkalisulfit oder durch Erwärmen mit Alkali den Farbstoff liefern. *Karsten.*

[1]) Früheres Zusatzpatent 152 013 diese **17**, 1285.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

New-York. Die Erzeugung von Bessemerstahl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika war im Jahre 1905 ebenso wie in Roheisen die größte bisher verzeichnete. Sie wird von der American Iron and Steel Association auf 10 941 375 long tons angegeben, was eine Erhöhung um 39% gegen 1904 und um 19,5% gegen 1902 (bisher das Jahr mit der größten Erzeugung) bedeutet. Ein Drittel des Bessemerstahles wurde auf Schienen verarbeitet (3 188 675 tons bei einer Gesamterzeugung an Schienen von 3 372 257 tons). — Die Roheisenerzeugung belief sich nach derselben Angabe im Jahre 1905 auf 22 992 380 long tons, was eine Erhöhung um 39,4% gegen 1904 bedeutet. Die Gesamterzeugung von Deutschland und England zusammen blieb um 3 000 000 tons gegen die der Vereinigten Staaten zurück.

Boston. Prof. Wilhelm Ostwald, der inzwischen nach Deutschland zurückgekehrt ist, hielt hier vor kurzem noch eine Rede über die Entwicklung der Chemie in Frankreich, England, Deutschland und den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Er führte aus, daß die früheste Entwicklung der Chemie in Frankreich stattgefunden hätte. Infolge der Zentralisierungsmethoden Napoleons I. ist die Wissenschaft in Frankreich immer „imperialistisch" gewesen. Immer gab es einen Hauptführer in Paris, der gewissermaßen der König in der Chemie war. Dies waren nacheinander Lavoisier, Fourcrois, Berthollet, Gay-Lussac, Dumas, Wurtz und Berthelot, der gegenwärtige Herrscher, nebst Moissan, dem schon bestimmten zukünftigen Könige. Das Ergebnis ist aber gewesen, daß der Fortschritt der Wissenschaft aufgehalten wurde. — In England dagegen hat immer der Individualismus geherrscht: Boyle, Priestley, Cavendish, Davy, Faraday und andere waren gänzlich unabhängig und erhielten keine Unterstützung irgendwelcher Art von der Regierung. — In Deutschland, das sich zurzeit der Entwicklung der Chemie aus 36 verschiedenen, getrennten Ländern zusammensetzte, bestanden zahlreiche Mittelpunkte für die Wissenschaft und unabhängige Forscher. Deutschland stand zuerst hinter Frankreich und England weit zurück; Liebig brachte hierin einen Umschwung. Gegenwärtig werden fast drei Viertel der chemischen Forschungen der Welt in Deutschland ausgeführt, was Liebigs Methoden zuzuschreiben ist. — In Amerika ist die Entwicklung der Chemie abhängig gewesen von der Entwicklung in fremden Ländern. Heutzutage ist jedoch ein rasches Fortschreiten festzustellen, und alle Anzeichen lassen das Beste erhoffen; aber das Band zwischen der reinen und der angewandten Chemie ist nicht so innig, nicht so gut ausgebildet wie in Deutschland.

Tsingtau. Unter Leitung der seit kurzem in Tsingtau etablierten Firma v. Düring, Wibel & Co. hat sich ein finanzkräftiges Konsortium gebildet, das in Tsingtau eine moderne, große Zuckerraffinerie errichten wird. Die Verhandlungen zwischen der Firma und der Regierung sind bereits zu einem befriedigenden Abschluß gekommen; das erforderliche Kapital — es handelt sich um mehrere Mill. M — steht schon jetzt zur Verfügung. Mit der Errichtung der Anlage wird voraussichtlich schon in den ersten Monaten des neuen Jahres begonnen werden.

Wien. Die niederösterreichische Handels- und Gewerbekammer hat an das Unterrichtsministerium das Ersuchen gestellt, die notwendige Ausgestaltung der Wiener technischen Hochschule energisch in Angriff zu nehmen und hierbei eine den heutigen Verhältnissen entsprechende Reform des chemischen Studiums durch

Errichtung von Lehrkanzeln und Versuchsräumen für die wichtigsten Industriebranchen, unter denen die chemische Textil- und Veredelungsindustrie nicht zu übergehen wäre, zum Zwecke einer gründlichen wissenschaftlichen und technischen Ausbildung der Hörer zu ermöglichen. In der Begründung weisen die Antragsteller auf den Fortschritt der Industrie und des Schulwesens in Deutschland hin und zeigen an der Hand statistischer Daten, daß unser Export in Textilwaren zwar eine Steigerung aufweist, jedoch dem Export Deutschlands noch weit nachsteht. Um die österreichische Textilindustrie, welche importierte künstliche Farbstoffe im Werte von ca. 20 Mill. Kronen jährlich verarbeitet, auf die erforderliche Höhe zu bringen, müssen die österreichischen Hochschulen die Kräfte heranbilden, die mit den neuesten Produkten und deren Anwendung vertraut sind, wie dies in Deutschland außer den bestehenden höheren Fachschulen auch durch ein neues technologisches Institut, das in Verbindung mit der technischen Hochschule in Charlottenburg unter Leitung des Prof. O. N. Witt steht, angestrebt wird. Ferner weisen die Antragsteller darauf hin, daß es für Staat und Industrie besser ist, eine Hochschule mit allen modernen Hilfsmitteln auszurüsten, und an derselben wissenschaftlich und technisch gebildete Kräfte heranzuziehen, als die Mittel an neu zu gründenden Anstalten zu zersplittern.

Berlin. Die Hochkonjunktur auf dem Eisenmarkt, über die wir mehrfach berichteten, hat gegenwärtig etwas nachgelassen. Besonders in Nordamerika ist ein Rückschlag zu verspüren, nachdem die Januarproduktion die höchste gewesen war, die man je verzeichnen konnte. In den englischen Bezirken ist gleichfalls die Nachfrage stiller; der gefallene Preis für Gießereieisen gab dem deutschen Roheisensyndikat Veranlassung, die Preise des lothringisch-luxemburgischen Gießereieisens für die Küstengebiete entsprechend zu erniedrigen. Im allgemeinen ist das deutsche Geschäft in Roheisen nach wie vor in guter Verfassung. Die Nachfrage bleibt lebhaft, besonders auch aus dem Ausland. Speziell Belgien ist laufend noch als Käufer von Thomaseisen im Markt und hat noch in den letzten Tagen größere Posten in Luxemburg bestellt. Hoffentlich hat die Depression in Nordamerika nur vorübergehenden Charakter; sie würde sonst auch bald die Lage in Deutschland ungünstig beeinflussen; nicht nur unser Export nach Nordamerika würde sofort nachlassen, sondern auch der Bedarf auf dem Weltmarkt, für den unsere Industrie in sehr erheblichem Umfange arbeitet.

Der Beschäftigungsgrad des Stahlwerksverbandes in Halbzeug, Eisenbahnmaterial und Formeisen ist gegenwärtig noch ein durchaus günstiger. Der Versand im Januar ist gleich demjenigen im Dezember in Rücksicht auf die Jahreszeit ein recht erheblicher gewesen und ist für die kommende Bausaison ein lebhaftes Geschäft zu erwarten.

Braunschweig. Im Landtag erklärte Staatsminister v. Otto, daß die Regierung mit einer Gesellschaft wegen des Verkaufs der herzoglichen Saline Schöningen verhandelt hätte, daß die Gesellschaft aber wieder zurückgetreten sei. Würde der Regierung ein annehmbares Gebot gemacht, so würde sie gern zugreifen.

Dresden. Das Ministerium hat über das Füllen der Seifen folgende Verordnung erlassen: „Daß die Seifen nicht unter das Reichsgesetz vom 14./5. 1879 fallen, kann nicht zweifelhaft sein. Dadurch ist aber nicht ausgeschlossen, daß die amtlich bestellten Chemiker, deren Kontrolle die Seifen schon nach dem Reichsgesetz vom 5./7. 1887, die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben betreffend, unterstehen, wenn sie sogenannte gefüllte, d. h. mit Kartoffelmehl, Stärke oder dgl. beschwerte Seifen antreffen, die Polizeibehörde davon behufs weiterer Entschließung in Kenntnis setzen, und diese alsdann die Verfolgung der Sache nach den allgemeinen Vorschriften veranlaßt. In jedem Falle wird aber vor etwaiger Abgabe der Sache an die Staatsanwaltschaft von der Polizeibehörde — nach Befinden unter Zuziehung kaufmännischer Sachverständiger — näher zu prüfen sein, ob der Tatbestand einer strafbaren Handlung vorliegt. Eine weitergehende Anweisung kann in dieser Beziehung schon wegen der Verschiedenartigkeit der vorkommenden einzelnen Fälle nicht erteilt werden. Im allgemeinen geht aber das Ministerium davon aus, daß das sogenannte Füllen der Seifen, wenigstens ohne entsprechende Deklaration, nicht zulässig ist."

Stuttgart. Bei der Stuttgarter Lebensversicherungsbank a. G. (Alte Stuttgarter), die mit dem Verein Deutscher Chemiker Vergünstigungsvertrag hat, wurden im Jahre 1905 in der Todesfallversicherung 9382 neue Anträge mit 65 072 500 M Versicherungssumme eingereicht (8958 mit 61 357 800 M i. V.). Es kamen zur Aufnahme 7358 Versicherungen über 53 165 580 M Kapital (7119 über 49 308 340 M). Der Bestand an Todesfallversicherungen erhöhte sich nach Abzug der durch Tod, Ablauf und vorzeitigen Verfall ausgeschiedenen Versicherungen um 4642 Policen mit 34 992 455 M Versicherungssumme (4450 mit 32 934 444 M). Dieser Reinzuwachs ist der höchste der seit Bestehen der Bank erzielt wurde; ebenso war die Summe der Anträge höher als in jedem vorhergegangenen Jahre. Der Abgang an vorzeitig aufgegebenen Versicherungen hielt sich auf dem mäßigen Satze von 0,76% der im Jahre 1905 auf den Todesfall versichert gewesenen Summen. Durch Tod wurde nur 8 249 070 M Versicherungssumme fällig gegen 8 741 584 i. V.; diese außerordentlich niedrige Sterblichkeit läßt erwarten, daß der ausschließlich den Versicherten gehörende Jahresüberschuß besonders günstig ausfallen wird. — Der Gesamtbestand der Bank einschließlich der Altersversicherungen, für welche der Zugang seit 1904 geschlossen ist, bezifferte sich Ende 1905 auf 121 628 Policen mit einem Versicherungskapital von 746 814 714 M.

Handelsnotizen.

Berlin. Der Gewinn der Norddeutschen Gummi- und Guttaperchawarenfabrik vorm. Fonrobert & Reimann für 1905 beträgt 121 332 M (i. V. 71 990 M), wovon 118 287 M (70 445 M) zu Abschreibungen, 3045 M als Vortrag dienen, so daß eine Dividende

Digitized by Google

auch diesmal nicht verteilt wird. Das neue Geschäftsjahr hat sich befriedigend angelassen.

Bei der Berliner Bleiche, Färberei und Druckerei Oberspree in Niederschöneweide hat sich im Jahre 1905 der Fehlbetrag um 207 296 M auf 784 860 M erhöht, wozu hauptsächlich besondere Abschreibungen im Betrage von 155 491 M beigetragen haben.

Die von der Deutschen Bank gegründete deutsche Petroleum-A.-G. erzielte in dem am 30./9. 1905 beendeten Geschäftsjahre bei einem Aktienkapital von 20 000 000 M einen Reingewinn von 1 161 821 M. Die Beteiligungen stehen in der Bilanz mit 14 488 659 M zu Buche.

Braunschweig. In der Generalversammlung der Kaligewerkschaft Beienrode wurden die Vorschläge des Grubenvorstandes genehmigt. Nach einer Mitteilung der Direktion ist das Werk zurzeit gut beschäftigt. Der gegenwärtig herrschende Wagenmangel beeinträchtigt jedoch das Geschäft in erheblicher Weise. Der Nettoüberschuß betrug 942 229,88 M (gegen 1904 +29 788,78 M), wovon 600 000 M (+100 000 M) zu Ausbeuten und 342 229,88 M (—70 280,22 M) zu Abschreibungen verwendet wurden. Die Aussichten für das laufende Geschäft sind recht günstig.

Bremen. Hoffmanns Stärkefabriken, A.-G. in Salzuflen. Obwohl zur Aufrechterhaltung der Umsätze im Geschäftsjahre 1905 Preisnachlässe unvermeidlich waren, konnte durch Beschaffung des wichtigsten Rohmaterials unter vorteilhafteren Bedingungen ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Die günstige Entwicklung des französischen Unternehmens ist weiter fortgeschritten, und daher ein neues Zweigunternehmen in Mailand gegründet worden. Aus dem nach 180 367 M (i. V. 184 571 M) Abschreibungen verfügbaren Reingewinn von 813 425 M (865 285 M) werden wieder 12% Dividende mit 516 000 M verteilt.

Dessau. Nach Zuweisung von 1 Mill. M (i. V. 1 250 000 M) an den Erneuerungsbestand wird für das abgelaufene Geschäftsjahr der Deutschen Continental-Gasgesellschaft (wie für die Vorjahre) eine Dividende von 10% vorgeschlagen. Außerdem soll die Generalversammlung über eine Erhöhung des Grundkapitals um 3 Mill. M. beschließen.

Dresden. Vereinigte Fabriken photographischer Papiere. Nach Kürzung von 66 068 M (i. V. 41 622 M) für Abschreibungen, stehen diesmal nur 355 274 M (397 008 M) Reingewinn zur Verfügung, wovon 276 000 M zur Ausschüttung einer Dividende von 10% (12%) auf die Aktien, und je 35 M (40 M) auf 4600 Stück Genußscheine herangezogen werden sollen. Der auf den 24./3. anberaumten Aktionärversammlung soll die Wahl des ausscheidenden Direktors, Kommerzienrat Silomon, in den Aufsichtsrat der Gesellschaft vorgeschlagen werden.

In der gestrigen Sitzung des Aufsichtsrats der A.-G. Gehe & Co. wurde beschlossen, der Generalversammlung vorzuschlagen, nach reichlichen Abschreibungen und Rücklagen eine Dividende von 12% (i. V. 11%) zu verteilen und 81 135 M auf neue Rechnung vorzutragen. Der Warenausgang in den ersten beiden Monaten des neuen Geschäftsjahres zeigt eine weitere Zunahme gegenüber dem Vorjahre.

Der Umsatz der Steingutfabrik A.-G. in Sörnewitz bei Meißen hat sich 1905 wiederum gehoben, doch sind auch die Löhne und die Geschäftsunkosten gestiegen. Das Gewinnergebnis ist hierdurch beeinträchtigt worden. Um leistungsfähiger zu werden, mußten wiederum Vergrößerungen vorgenommen werden. Der Bruttogewinn für das abgelaufene Geschäftsjahr beträgt 394 680 M (gegen 416 878 M i. V.). Hiervon kommen die Unkosten und Abschreibungen mit 180 421 M in Abzug, so daß ein Reingewinn von 244 643 M verbleibt. Als Dividende werden 16% (wie i. V.) vorgeschlagen. Die Aussichten für das laufende Geschäftsjahr werden als recht gute bezeichnet.

Duisburg. Die chemische Fabrik E. Matthes & Weber A.-G., deren Aktien in wenigen Händen sind, verteilt eine Dividende von 10% (wie i. V.) auf das Aktienkapital von 1½ Mill. M.

Hamburg. Nach dem Bericht hatte die Norddeutsche Affinerie im verflossenen Jahre nach Abzug der Generalunkosten, Zinsen und Abschreibungen einen Reingewinn von 305 796,18 M erzielt, von dem die Aktionäre eine Dividende von 14% (1904 12%) mit 231 000 M erhalten, die statutenmäßigen Tantiemen erfordern 45 634,97 M, der Arbeiterunterstützungskasse werden 8812,50 M zugeführt, für Gratifikationen 6000 M verwendet und 14 348,71 M auf neue Rechnung vorgetragen.

Hannover. Die Handorfer Erdölwerke, G. m. b. H., Hamburg, hatten mit 6 Bohrlöchern eine Produktion von 1,4 Mill. kg schwerem Öl, wovon 873 439 kg mit einem Nettoerlös von 46 627 M zur Ablieferung kamen. Das bei Jahresschluß vorhandene Lager von 808 000 kg ist auf sukzessive Abnahme bis spätestens 30./9. 1905 für 40 400 M ebenfalls verkauft. Dazu kommen noch 9309 M Nutzen aus dem Verkauf der Kaligerechtsame in der Gemarkung Handorf. Nach 36 356 M (i. V. 16 016 M) Abschreibungen, worunter 27 462 M auf Tiefbohrkonto wegen einer erfolglosen Bohrung in der Feldmark Handorf, sowie nach Deckung des vorjährigen Verlustvortrages von 2385 M, bleiben 11 501 M Reingewinn, die vorgetragen werden.

Die Verwaltung der Continental Caoutschouc- und Guttapercha-Kompagnie schlägt für 1905 als Dividende 40% auf die alten und 20% auf die jungen Aktien vor (33⅓% i. V.). Wegen erheblicher Ausdehnung des neuen Geschäfts schlägt die Verwaltung weiter die Erhöhung des Grundkapitals um 1 800 000 M auf 6 Mill. M vor. Die neuen Aktien sollen 1906 die halbe Dividende erhalten. Voraussichtlich werden sie zu 232% den Aktionären zum Bezuge offeriert.

Mit 4 Mill. M Kapital wir demnächst die A.-G. Kaliwerk Steinfoerde unter Beteiligung der internationalen Bohrgesellschaft sowie der Bankhäuser Hermann Schüler in Bochum, Stern & Co. in Hannover, Wulkow und Cornelsen in Hamburg konstituiert. Die Firmen übernahmen von der Firma André Mendel & Co. in London die bekannten Steinfoerder Kaliverträge.

Köln. Der Bonner Bergwerks- und Hüttenverein, Zementfabrik bei

Digitized by Google

Oberkassel erzielte nach 170 106 M (i. V. 121 582 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 317 096 M (77 533 M); davon werden 170 200 M (68 080 M) als 10% (4%) Dividende zur Verteilung kommen. Das Werk hat in den letzten Jahren reichlich 500 000 M für Neubauten und Neueinrichtungen verausgabt. Der gegen das Vorjahr erzielte Mehrgewinn ist wesentlich den Neueinrichtungen mit zu verdanken. Die Bemühungen, sich mit dem Rheinisch-Westfälischen Zementsyndikat zu einigen, sind ohne Erfolg geblieben; doch ist trotz der vom Syndikat angewandten Kampfmittel der Ertrag befriedigend gewesen. Für 1906 wurden abermals Einigungsversuche gemacht. Diese führten zunächst zu einem schriftlichen Übereinkommen mit beiderseitiger Zustimmung. Nachträglich hat das Syndikat weitere Zusätze verlangt, die man im Interesse des Werks nicht annehmen konnte. Infolgedessen hat das Syndikat die Einigung abgelehnt. Es besteht nun der alte Zustand, daß das Syndikat an die Kunden der Gesellschaft keinen Zement liefert und auch andere Kampfmittel gegen das Werk anwendet. Zwischen dem Bonner Verein und der süddeutschen Zementverkaufsstelle in Heidelberg besteht dagegen seit zwei Jahren ein Übereinkommen. Die Aussichten für das laufende Geschäftsjahr werden als günstig bezeichnet.

Verein für den Verkauf von Siegerländer Eisenstein in Siegen. In der vorgestern abgehaltenen Hauptversammlung wurde der Verein als Gesellschaft mit beschränkter Haftung neugegründet, vorbehaltlich der nachträglichen Zustimmung der Aplerbecker Hütte und der Gewerkschaft Eisenzecher Zug.

Mannheim. Die in mehreren Zeitungen enthaltene und auch von uns gebrachte Notiz über Pläne der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Errichtung von Anlagen zur Salpetersäuregewinnung aus Luft, ist nach uns zugegangenen näheren Informationen teilweise unzutreffend. Es scheint keineswegs festzustehen, daß die Fabrik nach dem Birkelandschen Verfahren zu arbeiten beabsichtigt und im Besitz der bezüglichen Lizenzen ist. Vielmehr ist in der Fabrik ein selbstständiges Verfahren zur Erzeugung von Salpetersäure aus Luft mittels Elektrizität aufgefunden und von ihr in einer großen Zahl von Ländern patentiert oder zu Patent angemeldet worden, das gestattet, mit besonders einfachen Mitteln und hohen Ausbeuten ohne Anwendung von Magnetismus zu arbeiten.

Der Geschäftsbericht der deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie in Friedrichsfeld hebt hervor, daß die Gesellschaft im abgelaufenen Geschäftsjahr in beiden Betriebsabteilungen so stark beschäftigt war, daß ihre Einrichtungen zeitweise nicht ausreichten, um die verlangten Liefertermine prompt einhalten zu können. Infolgedessen, und weil die in den Vorjahren mit einem größeren Kostenaufwande hergestellte große neue maschinelle Einrichtung durch die Abteilung für die Anfertigung von Gefäßen und Apparaten für die chemische Industrie nicht gewinnbringend genug ausgenutzt werden konnte, wird die Erbauung von zwei weiteren Ofenhäusern mit darin zu errichtenden fünf Brennöfen beantragt. Die Abteilung für Kanalisationsartikel hat wieder günstiger gearbeitet, was in erster Linie auf vorzügliche maschinelle Einrichtung und intensiver Ausnützung der Betriebseinrichtungen zurückgeführt wird. Die Abteilung für Bedarfsmittel der chemischen Industrie hat jedoch die Erwartung nicht erfüllt. Trotz vergrößerten Umsatzes wurde infolge erheblicher Opfer für Löhne, insbesondere für das Anlernen neuer Töpfer, ein Mindergewinn gegenüber dem Vorjahr erzielt, der den Mehrgewinn der Kanalisation übersteigt. Der Bruttogewinn war 781 032 M (i. V. 784 677 M). Nach Abschreibung von 136 107 M (137 796 M) verbleibt ein Reingewinn von 311 356 M (340 902 M). Es wird eine Dividende von 14% (wie i. V.) vorgeschlagen.

Der Geschäftsbericht des Vereins chemischer Fabriken für 1905 ergibt einen Bruttoüberschuß von 2 020 297,59 M (i. J. 1904 2 040 461,02 M) und nach Abzug von Generalunkosten, Zinsen usw., 5% Amortisation und Erneuerungen einen Reingewinn von 1 506 948,14 M (1 496 103,84 M), ohne den vorjährigen Gewinnvortrag von 200 000 M. Es wurde beschlossen, der Generalversammlung die Auszahlung einer Dividende von 19% = 190 M pro Aktie (wie i. V.) vorzuschlagen, und neben weiteren 5% Amortisation und sonstigen reichlichen Abschreibungen und Rückstellungen wieder 200 000 M auf neue Rechnung vorzutragen. Die Beschäftigung der Fabrik war während des ganzen Jahres eine außerordentlich lebhafte. Trotz dieser fortgesetzt regen Tätigkeit ließ sich die Ertragsfähigkeit nur bei einzelnen Fabrikationszweigen steigern, da die Preise für Rohmaterialien und namentlich die Arbeitslöhne eine wesentliche Erhöhung erfahren haben. Der infolge der im Vorjahr stark reduzierten Verkaufspreise entstandene erhebliche Gewinnausfall in der Sodafabrikation konnte durch vermehrten Absatz nur teilweise wieder ausgeglichen werden. Schwefelsäure und Salpetersäure waren das ganze Jahr hindurch sehr begehrt, dagegen wurde der Verkauf von Salzsäure durch scharfen Wettbewerb stark beeinträchtigt. In den Marktverhältnissen für künstlichen Dünger ist eine kleine Besserung eingetreten. Im neuen Jahre hat die Gesellschaft mit einer abermaligen Steigerung der Kohlenpreise sowie einer sehr wesentlichen Erhöhung der Arbeitslöhne zu rechnen, so daß man nur hoffen darf, durch die im Laufe des Jahres zur Vollendung kommenden Neueinrichtungen und Erweiterungen die künftigen Ergebnisse auf der ungefähren gleichen Höhe zu erhalten.

Neuhausen. Über die Erweiterungspläne der Aluminium-Industrie-A.-G. und die Errichtung ihrer neuen Anlagen in Wallis wird der Frankfurter Zeitung folgende Mitteilung gemacht: „Die Wasser der Rhone und Navigence sollen einzeln für sich durch Tunnel und Leitungen auf einen Punkt zusammengeführt werden, so daß die verschiedenen Gefälle mit zwei Turbinenanlagen die Wasserkraft von 50 000 Pferdestärken konzentriert in einer Fabrik zur Verwendung bringen können. Die Navigence mit ca. 600 m Gefäll kommt zuerst zur Ausführung. Die doppelte Rohrleitung samt der Turbinenanlage mit zehn Turbineneinheiten ist der Firma Escher, Wyß & Co. zur Ausführung übertragen. Die Kraftabgabe der zehn

Digitized by Google

Turbinen ist auf 25 000—27 500 PS. berechnet. Der elektrische Teil wurde an die Maschinenfabrik Oerlikon und die Allgem. Elektrizitätsgesellschaft vergeben. Das Rhoneprojekt soll im Sommer zur Ausführung übergeben werden. Bei beiden Projekten wird sich die Kraft sehr billig stellen. Das Rheinauprojekt wird nächstens konzessioniert und soll ebenfalls sofort ausgebaut werden. Die hier resultierenden 10 000 PS werden allerdings etwas teurer zu stehen kommen. In einigen Jahren wird mithin die Gesellschaft eine Gesamtwasserkraft von 85 000 PS. Tag und Nachtbetrieb besitzen. Die Anlagen für das Elektro-Stahlpatent, das in den Stahlwerken Rich. Lindenberg in Remscheidt angewendet wird, sind nunmehr fertiggestellt, so daß die Fabrikation im Großen beginnen kann."

Staßfurt. Die bereits berichtete Verminderung des Betriebsüberschusses der Kaliwerke Aschersleben ist darauf zurückzuführen, daß die Gesellschaft sich im Interesse der Erhaltung des Kalisyndikats zu einer Verminderung der Syndikatsbeteiligung verstand und auch das Bromgeschäft durch neue Konkurrenz im Inland und von Amerika aus gestört wurde. Der Grubenbau wurde weiter fortgeführt und die maschinellen Anlagen vervollständigt. Der Fabrikbetrieb verlief ohne Störung, jedoch ist für die nächste Zeit mit Betriebseinschränkungen zu rechnen, da schon längst nicht mehr die ganze Produktion abgesetzt werden konnte und nicht länger auf Vorrat gearbeitet werden kann. Die Ausnützung der Fabrikanlagen ist besonders auch durch die Austauschberechtigungen beeinträchtigt, auf Grund deren den mit allen Salzarten ausgestatteten Werken, zu denen auch Aschersleben gehört, der Anteil am Fabrikatabsatze über Gebühr geschmälert, während ihnen dafür die Lieferung unverhältnismäßig großer Mengen in den weniger gewinnbringenden Rohsalzen aufgebürdet wird. Die Beteiligungen an Salzdethfurt und der Gewerkschaft Asse bestehen unverändert weiter. Das neue Geschäftsjahr hat befriedigend begonnen. Wenn es aber der Syndikatsleitung auch noch für einige Zeit gelingen werde, die Steigerung des Absatzes mit der erforderlich werdenden Zuweisung an neue Werke in Einklang zu bringen, so werde dies doch in Zukunft unmöglich sein. Die neuen Kaliunternehmungen, die eine andere Entwicklung der Dinge erwarten, dürften eine schwere Enttäuschung erleiden.

Die Schutzbohrgemeinschaft des Kalisyndikats erhielt vom Oberbergamt Halle unter dem Namen Asendorf das Bergwerkseigentum in den Gemarkungen Asendorf, Wansleben, Steuden, und Etzdorf (Mansfelder Seekreis) zur Kaligewinnung.

Es verlautet, der Bestand des Kalisyndikats sei von neuem gefährdet. Auf der Generalversammlung der Mecklenburgischen Kalisalzwerke Jessenitz wurde mitgeteilt, daß zwischen dem Kalisyndikat und dem Werke Roßleben von neuem Differenzen entstanden seien. Man hoffe jedoch, daß es trotzdem zu einer Einigung kommen werde.

Die Gewerkschaft Heldrungen II begann am 24./2. den Kaliversand.

Stettin. Aus dem 1905 erzielten Reingewinn der Stettin-Bredower Portland-Zementfabrik von 93 194 M (i. V. 113 196 M) sollen 6% Dividende verteilt werden. Die Produktion in der Zementfabrik und in den Ziegeleien ist durch das regnerische Wetter des Jahres 1905 sowie durch Arbeitermangel beeinträchtigt worden. Im Zusammenhange damit haben sich die Herstellungskosten verteuert. Ferner haben die Preise für Mauersteine in 1905 von neuem eine Ermäßigung erfahren, da die Bautätigkeit in Stettin infolge der nun schon mehrere Jahre anhaltenden Krisis im Baugeschäft sehr gering geworden sei. Außer mit den schlesischen Zementfabriken hat die Gesellschaft auch mit anderen benachbarten Zementverbänden Vereinbarungen treffen können, um den bisherigen rücksichtslosen Wettbewerb wenigstens etwas einzuschränken. Leider haben sich nicht alle Stettiner Fabriken diesen Bestrebungen angeschlossen.

Wir berichteten bereits früher, daß die Gesellschaft für Brauerei, Spiritus- und Preßhefenfabrikation vorm. G. Sinner, Grünwinkel, beabsichtigt ihre Fabriken in Stettin und Neufahrwasser, sowie ihr Lagerhaus in Stolp/Pommern abzutrennen, um diese Unternehmungen in eine gemeinschaftlich mit der Firma P. J. Stahlberg in Stettin und der Pommerschen Spiritusverwertungsgenossenschaft in Stettin zu gründende A.-G. einzubringen. Durch diesen Zusammenschluß wird, wie die Gesellschaft betont, zweifelsohne eine bedeutende Machtstellung der Gruppe auf dem Gebiete des Spiritusmarktes erreicht werden, und zwar unabhängig davon, ob die Verlängerung der Zentrale zustande kommt oder nicht; derselbe bedeutet im übrigen einen weiteren Ausbau des Prinzips, die Spritfabrikanten als selbstständiges Gewerbe auszuschalten und sie zu einem Bestandteil des Brennereigewerbes zu machen.

Straßburg. Die Pechelbronner Ölbergwerke in Schildigheim berufen auf den 15./3. eine Generalversammlung ein, die über die Auflösung der Gesellschaft beschließen soll.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
A.-G. Saline und Soolbad Salzungen	5	5
Verein. Thüringische Salinen, A.-G., Heinrichshall	2	2
Aluminium- und Magnesium-Fabrik, A.-G. in Hemelingen . . Vorz.-Akt.	7	7
Stammakt.	3	3
Donnersmarkhütte, A.-G. in Zabrze	14	14
Fritz Schulz jun., A.-G., Leipzig	22	21
Deutsche Steingutfabrik, A.-G., vorm. Gebr. Hubbe, Neuhaldensleben	4	0
Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co., A.-G., Selb	18	18
Duxer Porzellan-Manufaktur, A.-G.	7½	6
Bernburger Portland-Zementfabrik, A.-G.	3	0
Wunstorfer Portland-Zementwerke, A.-G.	5½	0
Portland-Zementfabrik, Halle	5	0
Reudener Ziegelwerke vorm. Clemens Dehnert, A.-G.	6	8
Deutsche Petroleum-A.-G., Berlin	5	0

Digitized by Google

	%	%
Berliner Cichorienfabrik, A.-G., vorm. H. L. Voigt	2½	7
Fabrik photographischer Papiere vorm. Dr. A. Kurz, A.-G., Wernigerode	10	10
Hannoversche Papierfabriken Alfeld-Gronau	9	9
Vereinigte Bautzener Papierfabriken	7	8
Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Rixdorf	12½	11
Mitteldeutsche Gummiwarenfabrik L. Peter, A.-G., Frankfurt a. M.	3	0
Vereinigte Hanfschlauch- und Gummiwarenfabriken, Gotha	7	6
Hannoversche Aktien-Gummiwarenfabrik Vorz.-Akt.	6	6
Stammakt.	6	4
Bremer Wollwäscherei	6	6
Wollwäscherei und Kämmerei, Döhren bei Hannover	10	10
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel	10	9

Aus anderen Vereinen.

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung vom 10./2. 1906.

Vorsitzender Prof. Th. Curtius. — A. v. Antropoff berichtete über ein von ihm in Gemeinschaft mit Prof. Bredig entdecktes Quecksilberperoxyd, HgO_2. Dasselbe wird demonstriert und ist als Salz des Hydroperoxyds mit Quecksilberoxyd aufzufassen. Es ist von tiefbraunroter Farbe, außerordentlich zersetzlich und beim Reiben selbst unter Wasser explosiv. Mit Wasser spaltet es durch Hydrolyse Hydroperoxyd ab; mit Spuren von Alkali entwickelt es unter Reduktion des HgO stürmisch Sauerstoffgas, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Ozon. Das neue Peroxyd stellt einen sehr charakteristischen Körper dar, dessen Analoge jetzt auch bei anderen Metallen, wie z. B. bei Palladium, Gold, Iridium, Platin, Silber, Blei usw. aufgesucht werden. Es wurde auch vom Vortragenden darauf hingewiesen, daß man in der Nomenklatur strenger als bisher zwischen echten Superoxyden PbO_2, Komplexen H_2SO_5, und Salzen des Hydroperoxyds Na_2O_2, BaO_2, HgO_2, Perhydrolaten, unterscheiden sollte.

R. Stollé untersuchte die Einwirkung von Magnesium auf Bromessigester. Er erhielt dabei Acetessigester, der durch Überführung in Phenylmethylpyrazolon charakterisiert wurde, und p-Bromacetonessigester, dessen Kupfersalz einen Zersetzungspunkt von 162° zeigte.

E. Müller beschrieb die Darstellung und die Eigenschaften des Cholamins, einer Base, die aus dem Hydroxyd der Cholalsäure nach der Methode von Curtius gewonnen worden war.

Klages.

Personalnotizen.

Prof. Dr. Artur Schattenfroh wurde zum Vorstand der k. k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Wien ernannt.

Dr. Johannes, Köln, tritt als stellvertretendes Mitglied in den Vorstand des Stahlwerksverbandes ein, um diesem in wirtschaftlichen Fragen zur Seite zu stehen.

Dem Oberinspektor an derselben Anstalt, Dr. Gustav Schacherl, wurde der Titel und Charakter eines Regierungsrates verliehen.

Dem Marinechemiker Karl Untchj wurde anläßlich seiner Versetzung in den Ruhestand der Franz-Josefs-Orden verliehen.

Dr. phil. Emil Mannheim, Unterrichtsassistent am chemischen Universitätslaboratorium zu Bonn, habilitierte sich als Privatdozent.

Der a. o. Prof. für Chemie an der Universität Göttingen, Dr. Karl Polstorff, feierte am 4./3. den 60. Geburtstag.

Neue Bücher.

Fränkel, Sigm., Doz. Dr. Die Arzneimittel-Synthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau u. Wirkung. Für Ärzte u. Chemiker. 2., umgearb. Aufl. (XX, 761 S.) 8°. Berlin, J. Springer 1906. Geb. in Leinw. M 16.

Jahrbuch, statistisches, des k. k. Ackerbau-Ministeriums f. d. J. 1904. gr. 8°. Wien, Hof- u. Staatsdruckerei. II. Heft. Bergwerksbetrieb, der, Österreichs im J. 1904. 2. Lfg. Bergwerksverhältnisse (m. Ausnahme der Bergwerksproduktion). Naphtastatistik. Schlagwetterstatistik. (365 S.) 1905. M 5.—

Schmatolla, Ernst, dipl. Hütten-Ingen. Patentanw. Welche Vorzüge bietet die Generatorgasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung, an Beispielen aus der Praxis allgemeinverständlich erläutert. (24 S. m. Abbildgn.) 8°. Berlin, Polytechn. Buchh. A. Seydel 1905. bar M 1.25

Wiener, Otto. Das neue physikalische Institut der Universität Leipzig und Geschichtliches. Sonderdruck aus der Physikalischen Zeitschrift. Jahrgang VII. Nr. 1. S. 1—14.

Bücherbesprechungen.

Die Meeresprodukte. Darstellung ihrer Gewinnung, Aufbereitung und chemisch-technischen Verwertung nebst Gewinnung des Seesalzes. Von Heinrich Viktorin. XII und 455 Seiten. 57 Abbild. Verlag von A. Hartleben, Wien und Leipzig 1906. geh. M 6.—

Hat auch die neueste Zeit in gewaltiger Steigerung zu einer schon sehr ansehnlichen Ausbeutung der lebenspendenden Schätze des Meeres geführt, so dürfte doch noch keineswegs genugsam bekannt sein, wie weit bereits eben jene Ausnutzung gediehen ist, und noch weniger, daß sich für sie Perspektiven schier ins Endlose eröffnen. Wie gewaltig der Überschwang der die Erde umschließenden Meeresbecken ist, mag daraus erhellen, daß allein der angebliche Goldgehalt von 6 mg im cbm einem Geldwert entspricht, aus dem jeder der 1500 Millionen Erdbewohner mit etwa 5 Millionen Mark bedacht werden könnte. — Der Verf. bespricht nach einigen allgemeinen Bemerkungen seinen Stoff in folgenden Hauptkapiteln: Meeresprodukte als Nahrungs- und Genußmittel, Arten des Fischfanges und die benutzten Geräte, Zubereiten der Fische und Fischkonserven, technisch verwendete tierische Meeres-

produkte, pflanzliche Meeresprodukte, Gewinnung von Seesalz. Abgesehen von dem allgemein naturwissenschaftlichen und technischen Interesse mag insbesondere der Nahrungsmittelchemiker bezügl. der dem Meere entnommenen Nährstoffe und ihrer Zubereitung und der technische Chemiker bezügl. der vielseitigen technisch wichtigen Produkte wie der verschiedenen Trane, der tierischen und pflanzlichen Leime, der Fischdünger, des Schildpatts, des Bernsteins, des Jodes, des Salzes und vieler anderer eine Fülle fruchtbarer Anregungen erhalten, auch wenn der Chemismus beim Verf. ziemlich schlecht wegkommt. Ganz abgesehen davon, daß über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers nur sehr dürftige Angaben gemacht werden, so sind diese wenigen Angaben noch nicht einmal richtig, wie die Zahlenreihe auf Seite 3 lehrt, die statt 6–7% nur 0,4% $MgSO_4$ und statt Chlorkalium Chlorcalcium verzeichnet. Ist das Buch auch sonst von chemischen Fehlern und Irrtümern nicht frei, so kann seine Lektüre aus den oben gedachten Gründen immerhin empfohlen werden. Bei seiner Abfassung ist offenbar wie bei den übrigen der bekannten chemisch-technischen Bibliothek angehörenden Bändchen besonderer Wert auf Allgemeinverständlichkeit gelegt. *Kubierschky.*

La question du pétrole en Roumanie. Par D. Sturdza. Ancien président du conseil des ministres. Berlin 1906. Puttkammer & Mühlbrecht. M 2.—

Die Broschüre, welche den bekannten rumänischen Staatsmann zum Verfasser hat, besteht aus zwei Teilen.

Im ersten gibt der Verfasser eine kurze Übersicht über die Entwicklung der Frage der Konzessionierung staatlicher Petroleumterrains an fremde Gesellschaften. Die Verhandlungen mit der Standard Oil Company, Disconto-Gesellschaft sowie der Banque de Paris et des Pays-Bas und der Deutschen Bank haben zu keinem Resultat geführt. Inzwischen bildete sich aber eine einheimische Gesellschaft. Verfasser weist die gegen ihn von seiten der Bankgruppe Banque de Paris et des Pays-Bas und Deutsche Bank sowohl in einheimischen als auch fremden Zeitungen erhobene Anschuldigung der Inkonsequenz zurück und bringt zur Klarstellung der ganzen Frage im zweiten Teil zahlreiche Dokumente, Gesetzesentwürfe und andere Belege.

Dieser Teil bietet auch sonst manches von allgemeinem ökonomischen Interesse bezüglich der Entwicklung der Petroleumindustrie in Rumänien; besonders sei auf die am Schlusse beigefügten Tabellen sowie auf die Rede des Verfassers Nr. XI auf S. 61 hingewiesen. *Eremie-Popa.*

Studien über die Anwendung der Kapillaranalyse. Von Friedrich Goppelsroeder. I. Bei Harnuntersuchungen. II. Bei vitalen Tinktionsversuchen. Mit 130 lithogr. Tafeln und 12 Lichtdrucktafeln, wovon eine nach Photographie und 11 nach Mikrophotographie. Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. 17. Basel, Druck von Emil Birkhäuser 1904. M 10.—

Das vorliegende Werk ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Untersuchungen, welche der Verf. in den verflossenen vier Jahren angestellt hat. Nach einem von ihm seit 1861 ausgearbeiteten Verfahren hat er den Harn auf seine Bestandteile hin untersucht, sowie die Aufnahme von Farbstoffen seitens der vitalen Gewebe studiert. Das Prinzip der angewandten Methode, der Kapillaranalyse, beruht darauf, daß flüssige oder gelöste Körper in Berührung mit kapillaren Medien (Filtrierpapier, Seide, Wolle usw.) bis zu verschiedenen Höhen aufsteigen und sich in charakteristischen Zonen anreichern, wo sie dann analysiert werden können.

Bei den Tinktionsversuchen kommt die verschiedene Affinität der Farbstoffe zu den tierischen Geweben zur Geltung. Man kann auf Grund dieses Verhaltens die Gewebe voneinander unterscheiden.

Das Buch ist mit einem großen Tatsachenmaterial ausgestattet, welches in übersichtlichen Tabellen geordnet ist.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine auf dem Prinzip der Kapillaranalyse fußende Untersuchungsmethode für manche Zweige der angewandten Chemie von Wert ist. *Beck.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 26./2. 1906.

12*e*. E. 9231. Füllkörper für **Denitrierkondensationstürme** und **Reaktionstürme.** R. Evers, Förde bei Grevenbrück. 30./5. 1903.

12*e*. M. 28 549. Verfahren zur Regelung des Wasserstandes in Sammelbehältern für **kohlensäurehaltige** oder dgl. **Flüssigkeiten.** H. Mosblech, Köln-Ehrenfeld. 11./11. 1905.

12*g*. Sch. 23 459. Einrichtung zum **Durchlichten** von Flüssigkeiten mit **Quecksilberlicht** behufs Erzeugung einer chemischen Reaktion. Schott & Gen., Jena. 2./3. 1905.

12*g*. St. 8820. Apparat zum Entwickeln von **Gas** unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe. H. Stroh, Heilbronn a. N. 13./4. 1904.

12*l*. S. 19 859. **Quecksilberkathode** für die Elektrolyse von Salzlösungen. Alf Sinding Larsen, Christiania. 30./7. 1904.

12*o*. E. 10 860. Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren **Jodpräparaten.** (By). 5./5. 1905.

12*o*. M. 27 317. Verfahren zur Darstellung von **Cumarincarbonsäureamiden.** (Merck). 13./4. 1905.

12*p*. F. 20 514. Verfahren zur Darstellung von **1, 2, 2¹, 1¹-Anthrazin.** (By). 10./8. 1905.

12*p*. K. 22 220. Verfahren zur Darstellung salzartiger **Kupferverbindungen** von **Eiweißspaltungsprodukten.** Zus. z. Anm. K. 21 623. (Kalle). 16./11. 1901.

12*p*. K. 23 600. Verfahren zur Darstellung von **Wismutoxyd** in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen. Zus. z. Pat. 164 663. (Kalle.) 24./7. 1902.

12*p*. T. 10 274 und 11 285. Verfahren zur Darstellung von C-C-**Dialkylbarbitursäuren.** Zus. z. Anm. T. 9793. Dr. W. Traube, Berlin, Maaßenstr. 14. 14./11. 1904 und 20./3. 1905.

22*b*. F. 19 481. Verfahren zur Herstellung von **Oxyanthrachinonsulfosäuren.** Zus. z. Pat. 155 045. (By). 7./11. 1904.

22*b*. F. 19 528. Verfahren zur Darstellung flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der **Anthracenreihe.** (By). 21./11. 1904.

22*g*. M. 28 058. Reibmaschine für **Ultramarin.**

Klasse:

Porzellan und dgl. Georg Mink, Karlsruhe i. B. 21./8. 1905.

23a. G. 22 015. Apparat zur Gewinnung von **Fett** aus **Abwässern.** Zus. z. Pat. 126 672. Ges. für Abwässerklärung m. b. H., Berlin. 20./10. 1905.

39b. C. 13 533. Verfahren zur Herstellung **zelluloidartiger** Massen. Dr. Claeßen, Berlin, Dorotheenstr. 45. 6./4. 1905.

40a. St. 8623. Verfahren zum Vorwärmen der Beschickung eines mit abwärts gerichtetem Zuge arbeitenden **Schachtofens** unter Ausnutzung der Abhitze der an den Schachtofen angeschlossenen Schmelzöfen. Zus. z. Pat. 164 330. Le Roy Wright Stevens u. B. Timmermann, Chicago. 11./1. 1904.

42h. N. 7742. Halbschatten-**Polarisationseinrichtung.** Dr. S. Nakamura, Göttingen. 17./3. 1905.

48a. E. 10 974. Verfahren zur Herstellung von **Nickelniederschlägen** unter Benutzung von Aluminium oder Magnesiumkontakten. Zus. z. Pat. 127 464. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin. 19./6. 1905.

55f. K. 28 480. Verfahren zum **Färben** von **Papier** mit wässerigen Lösungen der Teerfarbstoffe. (Kalle). 2./12. 1904.

59b. N. 7960. Spaltdichtung für **Kreiselpumpen.** Fr. Neukirch, Bremen. 1./8. 1905.

81e. M. 27 491. Verfahren und Einrichtung zum Fortdrücken von **Rohpetroleum** und anderen, explosible oder selbstentzündliche Gase entwickelnden Flüssigkeiten. Zus. z. Pat. 150 711. C. Martini und H. Hüneke, Hannover. 15./5. 1905.

Reichsanzeiger vom 1./3. 1906.

10a. W. 23 884. Liegender **Koksofen** mit Gewinnung der Nebenprodukte, bei welchem die mit Regeneratoren verbundenen Heizwände in zwei voneinander unabhängige, hintereinander liegende Längshälften geteilt sind und in jeder Heizwandlängshälfte für sich mit Zugumkehr sowie Wechsel der Gasführung gearbeitet wird. Emil Wagener, Dahlhausen, Ruhr. 12./5. 1905.

12k. W. 23 822. Verfahren zur Gewinnung von **Ammoniak** aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf. Zus. z. Anm. W. 21 257. Dr. H. Ch. Woltereck, London. 29./4. 1905.

12p. H. 35 438. Verfahren zur Darstellung von **Theobromnatrium-Natriumformiat.** F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel. 30./5. 1905.

12o. B. 37 943. Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des **Anthrachinons.** (B). 22./8. 1904.

12q. C. 13 783. Verfahren zur Herstellung eines **Wismuttannats,** das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt. (Heyden). 13./7. 1905.

12r. M. 25 940. Verfahren zur Destillation von teerhaltigem **Holzessig** und Verdampfung von teerhaltigen Acetatlösungen. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. 10./8. 1904.

22a. O. 5021. Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren **Monoazofarbstoffs.** Zus. zur Anm. O. 5017. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 21./11. 1905.

22f. A. 10 747. Verfahren zur Herstellung orangefarbener **Farblacke.** (A). 20./2. 1904.

26c. E. 10 664. **Carburiervorrichtung** mit dosenweise erfolgender selbsttätiger Zuführung von Carburierflüssigkeit und Luft, während der Carburator von dem Wasser der Saugtrommel umspült wird. Deutsche Fulgorwerke, G. m. b. H., Berlin. 27./2. 1905.

48a. P. 16 777. Als **Träger** der **Elektrolyten** und gleichzeitig als Anode dienende Vorrichtung zur Ausführung galvanischer Arbeiten. St. Palinski und A. Maciejewski, Lemberg. 5./1. 1905.

53k. B. 39 450. Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen **Hafermehls.** J. Berlit, Bad Orb. 13./3. 1905.

80b. Sch. 24 093. Verfahren zur Herstellung von **Leichtsteinen** aus Sägespänen, Gips und Leimwasser. R. Schulze, Dessau. 15./7. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Belloform für chem.-pharm. Präparate, Desinfektionsmittel, Arzneimittel. Teerproduktefabrik „Biebrich", Stephan Mattar, Biebrich a. Rh.

Bituma für Wachs und Wachssurrogate. J. F. C. Möller, Altonaer Wachsbleiche, Altona-Ottensen.

Carimorsol für chemisch-pharmazeutische Präparate usw. Dr. Friedrich Tetzner, Altona-Ottensen.

Cubalin für Desinfektionsmittel, diätetische Nährmittel usw. J. M. Lutz, G. m. b. H., München.

Dedeco für Sprengstoffpräparate und Zündwaren. Dr. P. Drexler & Co., Niederschönweide bei Berlin.

Estrikor für Isoliermittel usw. Verein. Norddeutsche und Dessauer Kieselgur-Ges. Rheinhold & Co., Hannover.

Hansol für Fußbodenöl. Oscar Hansen & Co., Flensburg.

Introl, Flörlein für chemische, chemisch-technische, pharmazeutische und hygienische Präparate. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger.

Lapus für chemisch-technische Präparate usw. Otto Friedrich, Grünstadt, Rheinpfalz.

Löthe für chemische Präparate. Carl Wolzendorff, Gräbschen 20a bei Breslau.

Saliplast für pharmazeutische Präparate. Arthur Holstein, Berlin.

Medulin für Fett zur Pflege der Fußhaut. Fa. Franz Wilhelm, Neunkirchen bei Wien.

Multifriktor für Präparat für Riemenscheiben. Wilh. Pelzer, Mainz.

Novellus für Kreide, Farben, Tinten, Leim usw. A. W. Faber, Stein bei Nürnberg.

Oculi, Freischütz für Schießpulver usw. Sächsische Pulverfabriken G. Krantz & Co., Bautzen.

Osgenol für chem.-pharm. Präparat. Hugo Rosenberg, Berlin.

Rhododact für Parfümerien, Seifen usw. Schlimpert & Co., Leipzig.

Patentliste des Auslandes.

Veredeln von **Aluminiumlegierungen** durch Glühen und Abschrecken. Dr. C. Claessen, Berlin. Österr. A. 4983/1905. (Einspr. 15./4.) und Frankr. Zus. 5472/358 028. (Ert. 1.—7./2.)

Herstellung einer **Anstrichmasse.** Norddeutsche Wollkämmerei, Delmenhorst. Österr. A. 1843/1905. (Einspr. 15./4.)

Verfahren zur Gewinnung von **Reinanthracen** aus Rohanthracen. Dr. V. Vesely und E. Votoček, Prag. Österr. A. 689/1905. (Einspruch 15./4.)

Einführung von Hydroxylgruppen in **Anthra-**

Digitized by Google

chinon und dessen Derivaten. (By). Österr. A. 3134/1905. (Einspr. 13./4.)

Antiphyloxeramittel, das gleichzeitig zur Weindüngung dient. A. Pitrat. Frankr. 359 745. (Ert. 1.—7./2.)

Verfahren zur Herstellung von **Azofarbstoff.** (Geigy). Frankr. 359 858. (Ert. 1.—7./2.)

Darstellung von c-c-Dialkyliminobarbitursäuren. (Merck). Österr. A. 4732/1905. (Einspr. 15./4.)

Verfahren zur Herstellung von Dialkyl**barbitursäure.** (M). Frankr. 359 820. (Ert. 1.—7./2.)

Sterilisieren und Konservieren von **Bier.** Roche. Engl. 18 847/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Bogenlampenelektrode. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. Österr. A. 5284/1903 und A. 3557/1905. (Einspr. 15./4.)

Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Alkali löslichen Produktes aus **Buchenholzteer.** Chem. Fabr. Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. Österr. A. 5306/1905. (Einspr. 15./4.)

Blitzlichtpatrone. G. H. Herrmann, Schweidnitz. Amer. 811 780. (Veröffentl. 6./2.)

Katalytisches **Brikett.** Lava-Company Zünder-Gesellschaft m. b. H. Frankr. 359 950. (Ert. 1.—7./2.)

Verfahren, um **Briketts** mit einem im Wasser löslichen Klebemittel an der Luft haltbar zu machen. R. Bock. Frankr. Zus. 5474/325 708. (Ert. 1.—7./2.)

Behandlung von **Cerealien.** Nordyke & Marmon Company. Frankr. 359 771. (Ert. 1.—7./2.)

Chloratpulver. Charles E. Mathews, Rio, Vir. Amer. 811 941. (Veröffentl. 6./2.)

Verfahren zur Verhinderung der Veränderung von **Chloroform** an der Luft und am Licht. P. J. Breteau. Frankr. Zus. 5477/353 858. (Ert. 1.—7./2.)

Verwendung von **Eisenerzabfall** bei der Herstellung von Eisen und Stahl. Blood. Engl. 19 141/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Apparat zur magnetischen Trennung von **Eisenerzen.** G. Gröndal, Djursholm, Schweden. Amer. 812 170/1903. (Veröffentl. 6./2.)

Herstellung von **Eisenschwamm.** Derselbe. Amer. 812 174. (Veröffentl. 6./2.)

Elektrolytischer Apparat. Decker Manufacturing Co. Engl. 4100/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Elektrischer Ofen zur Ausführung von Gasreaktionen mittels elektrischer Flammenbogen. (B). Österr. A. 6777/1904. (Einspr. 15./4.)

Erhöhung der Empfindlichkeit lichtempfindlicher **Emulsionsschichten.** P. H. Eykman & A. P. H. Trivelli, Scheveningen. Ung. E. 1014. (Einspr. 3./4.)

Behandlung von Abfall**fasern.** Uriah C. Allen, Sandyhill, N. Y. Amer. 811 896. (Veröffentl. 6./2.)

Neue **Farblacke.** (A). Engl. 15 170/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Reinigung von **Fetten**, fetten Ölen, Harzen und dgl. Fresenius. Engl. 10 387/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Filter. E. L. Tanchon. Frankr. 359 886. (Ert. 1.—7./2.)

Herstellung eines fettfreien **Fischextraktes** aus fetten Fischen. P. Hagen. Frankr. 359 952. (Ert. 1.—7./2.)

Formaldehydhydrosulfit und Verfahren zur Herstellung. E. A. Fourneaux. Amer. 812 124. Übertr. Hermann A. Metz, Neu-York. (Veröffentl. 6./2.)

Tanks für die Herstellung einer von suspendierten Teilen freien **Flüssigkeit.** Fieldhause. Engl. 2520/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Behandlung der Rückstände vom **Galvanisieren** für die Verfahren und Vorrichtung zum Vorbereiten von **Garn** in Strähnform für die Färberei und dgl. L. Destrée, A. Wiescher & Cie., Haren (Belgien). Österr. A 4250/1904. (Einspr. 15./4.)

Verfahren zur Absorption von **Gasen** durch Flüssigkeiten. Chemisch-technische Fabrik Dr. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. Österr. A. 3497/1904. (Einspr. 15./4.)

Apparat zur **Gaserzeugung.** B. E. Eldred und C. Ellis. Amer. 811 706. Übertr. Combustion Utilities Co., Neu-York. (Veröffentl. 6./2.)

Verschließen von **Glasbehältern** durch Schmelzen. F. A. T. Leclerc. Frankr. 359 905. (Ert. 1.—7./2.)

Apparat zur Herstellung nuancierter Effekte auf **Geweben.** (M). Engl. 10 195/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Verfahren zum Bleichen von **Geweben.** Otto Venter, Chemnitz. Österr. A. 2869/1904. (Einspr. 15./4.)

Herstellung elektrischer **Glühfäden.** J. M. Canello, Paris. Österr. A. 4623/1904. (Einspr. 15./4.)

Verhütung des Verrußens der **Glühstrümpfe** bei Kohlenwasserstoff-Glühlichtrundbrennern mit innerem Zugrohr. Erich & Graetz, Berlin. Ung. E. 1018. (Einspr. 3./4.)

Selbstzündender **Glühstrumpf** mit Zündvorrichtung für Gasglühbrenner. E. Glas jr., Proßnitz. Ung. G. 1905. (Einspr. 3./4.)

Erzeugung von **Grünmalz** aus Getreidekorn. Deichmann & Co., Köln. Österr. A. 4736 1905. (Einspr. 15./4.)

Behandeln von **Häuten**, Fellen und dgl. F. J. Oakes. Frankr. 359 838/359 839. (Ert. 1. bis 7./2.)

Nährpräparat für **Hefe.** A. Kornhäuser, Wysoka bei Dobrzechow (Galizien). Österr. A. 4753/1904. (Einspr. 15./4.)

Imprägnierungsmittel zum Feuersichermachen von **Holz** und dgl. J. L. Ferrell, Philadelphia. Österr. A. 5659/1903. (Einspr. 15./4.)

Konservieren von **Holz.** G. Rütgers, Wien. Österr. A. 3420/1903. (Einspr. 15./4.)

Tragbarer Apparat zur Destillation von **Holz.** L. M. T. H. de Vallande. Frankr. 359 944. (Ert. 1.—7./2.)

Reduktion von **Indigofarbstoffen.** (B). Österr. A. 6382/1904. (Einspr. 15./4.)

Isolationsmaterial. Charles C. Hall, Alexandria, Ind. Amer. 811 778. (Veröff. 6./2.)

Hydratisieren von **Kalk.** Reaney. Engl. 20 454/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Herstellung von **Kalksandsteinen** und ähnlichen Kunststeinen. H. Müller, Reinickendorf, und C. F. Lösch, Wien. Österr. A. 6367/1903. (Einspr. 15./4.)

Verfahren z. Brennen v. **keramischen** Erzeugnissen. Ges. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege Becker & Co. m. b. H. Berlin. Österr. A. 950/1904. (Einspr. 15./4.)

Verhinderung und Entfernung von **Kesselstein.** Hardy. Engl. 4182/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Apparat zum Festmachen von **Kohlensäure.** Elworthy. Engl. 2450/1905. (Veröff. 1./3.)

Gewinnung von **Kohlensäure** aus Bicarbonatlösungen. Chemisch-technische Fabrik Dr. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. Österr. A. 847/1905. (Einspr. 15./4.)

Digitized by Google

Verfahren zur Behandlung von Kohlen für die **Kokerei** unter Benutzung der Kohlen als Filter für das Waschwasser. W. J. Patterson, Pittsburg. Österr. A. 4446/1904. (Einspr. 15./4.)

Verfahren zur Darstellung undurchsichtiger **Kollodium-** oder **Zelluloidschichten.** (A). Österr. A. 2756/1905. (Einspr. 15./4.)

Kolonnenfilter unter hohem Druck. A. Neumann. Frankr. 359 831. (Ert. 1.—7./2.)

Herstellung von Bau- und Isoliermaterial aus **Korkklein.** A.-G. für pat. Korksteinfabrikation vorm. Kleiner & Bockmeyer, Wien. Österr. A. 912/1903. (Einspr. 15./4.)

Kristallisationsverfahren und -vorrichtung. G. Schicht, Wien. Österr. A. 2750/1905. (Einspruch 15./4.)

Neuerungen im Verfahren zur Herstellung von aus Magnesia und Chlormagnesia bestehendem **Kunststein.** Fonagy & Cie., Budapest. Ung. F. 1562. (Einspr. 10./4.)

Herstellung leichter, haltbarer **Kunststeine.** M. Cordes, Hannover. Österr. A. 512/1903. (Einspr. 15./4.)

Elektrometallurgisches Extraktionsverfahren für **Kupfer.** L. Jumau. Frankr. 359 913. (Ert. 1.—7./2.)

Lack oder Firnis. J. O. Ihart, Neu-York. Amer. 811 563. (Veröffentl. 6./2.)

Neuer **Ledereraatz.** H. Karle. Frankr. Zus. 5468/342 622. (Ert. 1.—7./2.)

Mittel zur Erhöhung der Geschwindigkeit, Haltbarkeit und Wasserdichtigkeit von **Leder.** M. Kowinsky, München und F. Faith, Wien. Ung. K. 2667. (Einspr. 10./4.)

Herstellung von **Leimbildern.** Frau Chadzynska. Frankr. 359 801. (Ert. 1.—7./2.)

Herstellung eines hochwertigen versandfähigen **Leuchtgases** aus Destillationsgasen. H. Blau, Augsburg. Österr. A. 6252/1904. (Einspr. 15./4.)

Herstellung von **Lithopon** durch Elektrolyse von Sulfaten oder Chloriden und darauffolgende Gewinnung von Ätznatron. Candau & Candau. Engl. 5852/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Verfahren und Apparat zum Trocknen von **Luft.** Lambert. Engl. 2038/05. (Veröff. 1./3.)

Herstellung geschmolzener **Metalle** und Legierungen aus Oxyden und anderen Verbindungen. Weldite Ltd., Liverpool. Ung. W. 1831. (Einspr. 10./4.)

Verfahren zur andauernden Vereinigung von **Metall** mit **Leder.** O. Küsser, Wien. Österr. A. 1504/1905. (Einspr. 15./4.)

Wiedergewinnung von **Metall** und Bildung anderer Stoffe. Sanders. Engl. 4334/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Apparat zum Fixieren von **Milch.** Gaulin Engl. 22 941/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Behandlung von **Milchpräparaten.** S. Czekely und E. Kovacs, Budapest. Amer. 811 971. (Veröffentl. 6./2.)

Konservierung von **Nahrungsmitteln.** Salomons. Engl. 23 982/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Verfahren zur Konservierung von Gemischen von **Natriumbioxyd** und anderen Salzen gegen Feuchtigkeit der Luft. Comp. Gén. de Phonographes, Kinématographes et appareils de Précision. Frankr. 359912. (Ert. 1.—7./2.)

Herstellung von **Nickel.** Elworthy & Williamson. Engl. 7714/1905. (Veröff. 1./3.)

Nitroglycerin. Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H. Engl. 2776/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Darstellung von 1,5- und 1,8-**Nitroanthrachinonsulfosäure.** (By). Österr. A. 5069/1905. (Einspruch 15./4.)

Ofen zum Rösten und Entschwefeln von Erz Henry Howard, Brooklyne. Ung. H. 2474. (Einspr. 10./4.)

Überziehen von **Papier,** Geweben, Fasern oder dgl. mit Viskose oder Mischungen derselben mit Pigmenten und dgl. Lilienfeld und Tedesko. Engl. 5214/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Chemische Masse zur Erhöhung der Leuchtkraft von **Petroleum,** Alkohol und dgl. E. S. Mathon. Frankr. 359 798. (Ert. 1.—7./2.)

Darstellung eines Kondensationsproduktes aus **Phenol** und Formaldehyd. Dr. A. Stephan, Berlin. Österr. A. 645/1905. (Einspr. 15./4.)

Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren **Phosphorverbindungen.** Dr. S. Posternak, Paris. Österr. A. 5773/1903. (Einspr. 15./4.)

Apparat zum Entholzen, Entfasern von **Pflanzenteilen.** J. Aubry & J. P. Jolibois. Frankr. 359 892. (Ert. 1.—7./2.)

Plastische Masse. George R. Wyatt, Rome, Ga. Amer. 812 108. (Veröffentl. 6./2.)

Herstellung von **Pyrimidinderivaten.** M. Conrad, Aschaffenburg, und W. Beckh, Darmstadt. Amer. 811 826/811 829. (Veröffentl. 6./2.)

Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2,4-Diimino-6-oxy**pyrimidinen.** (Merck). Österr. A. 1469/1905. (Einspr. 15./4.)

Vorbereitung von **Pyriten** für die Entschwefelung. U. Wedge. Frankr. 359 767. (Ert. 1. bis 7./2.)

Herstellung feuerfester **Quarzsteine.** Ernst Stöffler, Zürich. Österr. A. 2608/1904. (Einspr. 15./4.)

Rizinusölprodukte. Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G. Engl. 24 935/1905. 24 936/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Rostschutz- und **Schmiermittel,** insbesondere zum Lösen der sogenannten Nachschläge in Schußwaffen. F. W. Klever, Köln. Ung. K. 2660. (Einspr. 10./4.)

Salicylsäuremethylenacetat. F. W. S. Valentiner, Leipzig. Amer. 811 884. (Veröff. 6./2.)

Entbasten, Bleichen und Färben von **Seide.** Schmid frères. Frankr. Zus. 5490/345173. (Ert. 1.—7./2.)

Herstellung künstlicher **Seide.** H. E. A. Vittenet. Frankr. Zus. 5491/350 383. (Ert. 1.—7./2.)

Färben von **Seide.** Zusatz zum Patent Nr. 32 786. Soc. An. Coop. per la Stagionatura e l'ansagio della Sete et Affino, Milano. Ung. C. 1279. (Einspr. 10./4.)

Herstellung von farbigen **Spiegelgläsern** aus Kristallglas. Karl Kleinert, Gablonz a. N. Österr. A. 4952/1905. (Einspr. 15./4.)

Erzeugung von **Stahl** durch Rückkohlung. J. de Moya, Paris. Österr. A. 3729/1904. (Einspr. 15./4.)

Verfahren zum Färben von natürlichen **Steinen.** Chem.-techn. Fabrik Dr. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. Österr. A. 702/1903. (Einspr. 15./4.)

Vorrichtung zum **Sterilisieren** und **Pasteurisieren** von Flüssigkeiten während des Füllens der Behälter. Pierre Lamouroux, Paris. Österr. A. 1394/1905. (Einspr. 15./4.)

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter **Textilfasern.** (B). Österr. A 3318/1905. (Einspruch 15./4.)

Salze des **Theobromins.** Hoffmann-La Roche. Engl. 26 821/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Digitized by Google

Leicht lösliches Doppelsalz aus **Theobrominbaryum** und Natriumsalicylat. (A). Österr. A. 4625/1905. (Einspr. 15./4.)

Herstellung von **Tonwaren** aller Art. C. F. Boehringer Söhne, Mannheim-Waldhof. Österr. A. 912/1903. (Einspr. 15./4.)

Trocknen verschiedener Stoffe, wie Ton und dgl. Stocker. Engl. 2102/1905. (Veröff. 1./3.)

Ökonomisches **Trocknen** von Trockengut und Etagenmuldentrocknern mit gleich großen Mulden. A. H. Messinger und V. Popper, Wien. Ung. M. 2463. (Einspr. 3./4.)

Vorrichtung mit selbstwirkender Zirkulation zu gesteigerterer und gleichmäßigerer doppelter **Vorwärmung** von Flüssigkeiten. E. Laszlo, Budapest. Ung. L. 1721. (Einspr. 3./4.)

Apparat zum **Vulkanisieren** pneumatischer Radreifen. H. H. Frost. Frankr. 359 942. (Ert. 1.—7./2.)

Reinigen von **Wasser**. J. F. Wixford, St. Louis. Ung. W. 1797. (Einspr. 10./4.)

Apparat zur Behandlung von **Wasser** oder anderen Flüssigkeiten mit gepulverten Materialien. Maigners Filtre Rapide & Anticalcaire Co. Ltd. und Ellis. Engl. 15 557 1905. (Veröffentl. 1./3.)

Apparat für die Elektrolyse von **Wasser**. Vareille. Engl. 20 217/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Nutzbarmachung von **Wassergasteer**. Dr. L. Scholvien, Grünau. Österr. A. 1170/1904. (Einspr. 15./4.)

Triacetylverbindung der **Zellulose**. (By). Österr. A. 6501/1901. (Einspr. 15./4.)

Herstellung **zelluloidähnlicher** Massen. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer. Engl. 2817/1905. (Veröffentl. 1./3.)

Zelluloseverbindung und Verfahren zur Herstellung. R. W. Strehlenert und F. Reubold. Amer. 812 098. Übertr. (B). (Veröff. 6./2.)

Überziehen von Metallplatten mit **Zinn** und dgl. John Lee, Philadelphia, Pa. Amer. 811 854. (Veröffentl. 6./2.)

Verein deutscher Chemiker.

VI. Internationaler Kongress für angewandte Chemie in Rom.

26. April bis 3. Mai 1906.

In der Erwartung, daß eine große Anzahl unserer Mitglieder an dem in Rom stattfindenden internationalen Kongreß teilnimmt, beabsichtigen wir, für die Reise unserer Mitglieder nach Rom einen Extrazug zusammenstellen zu lassen.

Zunächst ist daran gedacht, Frankfurt als Ausgangspunkt zu wählen; doch könnte der Zug bei entsprechender Beteiligung auch von einer mehr im Norden gelegenen Stadt ausgehend gefahren werden. Ferner würde, falls sich das Bedürfnis nach einem zweiten Zuge herausstellen sollte, der zunächst in Aussicht genommene Zug durch einen über München—Innsbruck ergänzt werden.

Da ohne die ungefähre Kenntnis der Teilnehmerzahl der Ausführung des Projektes nicht näher getreten werden kann, ersuchen wir alle Mitglieder, die sich des von uns zu veranstaltenden Extrazuges zur Reise nach Rom bedienen würden, uns umgehend Mitteilung davon zu machen unter gleichzeitiger Angabe der Hauptstation, die für den betr. Teilnehmer in Betracht käme.

Verein deutscher Chemiker.

Der Geschäftsführer:

Dr. Gustav Keppeler.

Bezirksverein Hannover.

Verbandssitzung am 10./11. 1905 im „Künstlerhaus".

Herr Prof. Dr. Eschweiler, der für die Dauer des Vortrages den Vorsitz hat, erteilt das Wort Herrn Dr. Kühn zu seinem Vortrage:

„Die Schwefelsäure und die chemische Düngerindustrie".

Der Vortragende bemerkt einleitend, daß ein ausführliches Eingehen auf beide Gebiete nicht möglich sei; er werde daher die Schwefelsäure nur in großen Zügen behandeln.

Er gibt darauf zunächst einen kurzen geschichtlichen Überblick über die Fabrikation der Schwefelsäure. Sie ist die älteste Säure, die zuerst im 17. Jahrhundert genannt wird, wo man im Harz das sogenannte Vitriolöl — oleum vitrioli — aus dem Alaun- und Vitriolschiefer destillierte (Nordhäuser Vitriolöl). Im 18. Jahrhundert, ca. 1770, wurde die Fabrikation der hochkonzentrierten Säure durch die Fa. Joh. David Starck in Böhmen eingerichtet und bis in die Gegenwart bis zur Einführung des Kontaktverfahrens betrieben.

Die Darstellung der Schwefelsäure durch Verbrennen von Schwefel mittels des sogenannten Kammerprozesses finden wir zuerst in England etwa 1797, indem man bei der Verbrennung Salpeter und atmosphärische Luft zufügte.

In Deutschland wurde die erste „Bleikammer" im Jahre 1805 bei Leipzig errichtet, wo auch zunächst nur Schwefel verbrannt wurde.

Redner erläutert sodann den Bleikammerprozeß.

Es folgt eine kurze Beschreibung eines modernen Schwefelsäuresystems: Die Öfen zum Abrösten der Schwefelkiese; der Sammelraum für die schweflige Säure; der Gloverturm zum Denitrieren und Konzentrieren; die Bleikammern für den eigentlichen Schwefelsäurebildungsprozeß; die Reaktionstürme und zum Schluß die Gay-Lussactürme zur Absorption der nitrosen Endgase. Die Größe der Schwefelsäuresysteme ist verschieden, am besten wählt man sie zwischen 4000—6000 cbm Inhalt.

In den letzten Jahren hat man noch wesentliche Verbesserungen getroffen durch Anwendung von sogenannten Tangentialkammern mit Wasserzerstäubung und Ventilatorbetrieb.

Digitized by Google

Der Kontaktprozeß beruht auf einer direkten Oxydation der schwefligen Säure durch atmosphärische Luft, durch Überleiten über glühende Substanzen: z. B. Platinasbest oder gazeartige Metalloxyde. Das Kontaktverfahren liefert im Gegensatz zum Kammerprozeß rauchende Schwefelsäure.

Nach dem Kammerprozeß werden jetzt ca. 80%, nach dem Kontaktverfahren ca. 20% der Gesamtmenge an Schwefelsäure erzeugt. Die Weltproduktion betrug im Jahre 1902 ca. 4 Mill. t. In Deutschland wurde im Jahre 1904 produziert 1,3 Mill. t, davon wird fast die Hälfte für die chemische Düngerfabrikation verwendet, ein Teil für Natriumsulfat, schwefelsaures Ammonium und andere Präparate.

Durch die Bedeutung der Schwefelsäure für die chemische Düngerindustrie kommt der Vortragende nunmehr auf diese zu sprechen. Der Beginn der Fabrikation künstlicher Düngemittel fällt in die 40 er Jahre des vorigen Jahrhunderts, von einer Industrie kann aber erst seit 35—40 Jahren die Rede sein. Sie verdankt ihren Ursprung den wissenschaftlichen Forschungen des Altmeisters der Agrikulturchemie Justus von Liebig, der in seinen chemischen Briefen im Jahre 1844 die erste Anregung dazu gegeben hat, indem er nachwies, daß die für die Pflanze notwendigen Nährstoffe dem Boden zu erhalten und zu ersetzen sind. Anfangs kam nur die Phosphorsäure und das Kali als Pflanzennährstoff in Frage, erst später fand Liebig auch die Notwendigkeit der Stickstoffdüngung.

Besonders wurde man in dieser Ansicht bestärkt durch Anwendung des Peruguanos, der im Jahre 1842 in größeren Mengen nach Europa eingeführt wurde. Alexander von Humboldt hatte bereits 1804 Proben davon mitgebracht. Vorher benutzte man hauptsächlich Knochenmehl und die Abfälle aus der Horn- und Knochendrechslerei, welche man in England — auch auf Anraten Liebigs — mit Schwefelsäure behandelte. 1846 nahm Muspratt die Fabrikation in Liverpool auf, in Deutschland machte fast um dieselbe Zeit Julius Kühn, der Nestor der deutschen Landwirtschaftslehre, Versuche mit Superphosphat. Nachdem als Grund der Wirkung von mit Schwefelsäure behandeltem Knochenmehl und Phosphaten erkannt worden war, daß die Phosphorsäure, in eine „wasserlösliche" Form gebracht, von den Pflanzen viel leichter aufgenommen wurde, begann man alle bis dahin bekannten Phosphate mit Schwefelsäure aufzuschließen; das daraus entstehende Produkt nannte man Superphosphat. Durch die Erfolge angeregt, wurde die Nachfrage größer; man war gezwungen, sich nach anderen Rohstoffen umzusehen. Mit Hilfe der Geologie wurden nun in den europäischen, besonders aber in den überseeischen Ländern große Mengen Phosphate und Guanos entdeckt und nach Deutschland eingeführt. So entstand in den 60 er und 70 er Jahren die chemische Düngerindustrie. Der chemische Vorgang der Superphosphatfabrikation ist folgender:

Die in den Rohphosphaten vorkommende Phosphorsäure ist als dreibasisch phosphorsaurer Kalk darin enthalten, der in Wasser unlöslich ist; durch Behandeln mit Schwefelsäure, deren Menge durch genaue chemische Analyse festgestellt wird, wird die Phosphorsäure wasserlöslich gemacht; dabei entsteht einbasisch phosphorsaurer Kalk und schwefelsaurer Kalk (Gips). Diese Gipsbildung ist für die Erhärtung des Superphosphates von großer Wichtigkeit. Die Stärke der Schwefelsäure und ihre Anwendung richtet sich nach dem Rohphosphat und seinem physikalischen Verhalten. Das Wesentliche dabei ist immer, soviel wie möglich Phosphorsäure löslich zu machen und dabei ein brauchbares Produkt zu erhalten.

Die Fabrikation des Superphosphates beginnt mit dem Mahlen der Rohphosphate zu einem möglichst feinen Pulver, dasselbe wird dann in genau berechneten Mengen in maschinell betriebenen Apparaten mit Schwefelsäure gemischt und die aufgeschlossene Masse nach 12- bis 24-stündigem Lagern in den „Kellern" herausgebracht. Früher mußte ein großer Teil dieses Superphosphats getrocknet werden, seit mehreren Jahren hat man verschiedene Apparate (Schabemaschinen usw.), die das Superphosphat direkt aus den Kellern zu einem trockenen, streufähigen Pulver verarbeiten. Dasselbe ist nun direkt versandfähig, oder es wird noch zu sogenannten Mischdüngern verarbeitet, durch Zumischen von Schwefelammonium, Chilesalpeter, organischen Stickstoff- und Kaliumsalzen.

Diese Mischdünger werden je nach Gehalt auf Haufen gearbeitet und vor dem Versand noch einmal zerkleinert und streufähig gemacht. Es dienen dazu Desintegratoren, Stachelwalzen, Excelsior-Schlagmühlen u. a., sowie Siebvorrichtungen.

Die bei der Fabrikation des Superphosphates entweichenden schädlichen Gase werden in großen Waschtürmen absorbiert und eventuell nutzbar gemacht.

Neben den Phosphaten gibt es seit ca. 30 Jahren eine andere sehr bedeutende Phosphorsäurequelle, das Thomasphosphatmehl. Die beim Thomasschmelzverfahren erhaltene Konverterschlacke enthält die Phosphorsäure hauptsächlich in Form von in Zitronensäure löslichem Calciumphosphat. Die Schlacke wird auf Kugelmühlen fein gemahlen, gesiebt und direkt als Düngemittel verwandt. Durch Zusatz von Sand (Kieselsäure) zum Konverterprozeß kann man die Löslichkeit der Phosphorsäure erhöhen. Der Verbrauch an Thomasmehl im Jahre 1903 betrug 10,5 Mill. dz, der von Superphosphat 10,3 Mill. dz. Redner führt noch die verschiedenen Fundorte der Rohphosphate auf, auch in bezug auf ihr geologisches Vorkommen. Die Einfuhr von Phosphaten betrug im Jahre 1903 ca. 5 Mill. dz.

Als Stickstoffquelle für die chemischen Dünger haben wir das schwefelsaure Ammonium, den Chilesalpeter und organische Abfälle.

Das schwefelsaure Ammonium wird aus Gaswässern gewonnen, besonders aber in den letzten 15—20 Jahren als wertvolles Nebenprodukt bei der Kokserzeugung. England allein erzeugt ca. 2,5 Mill. dz, Deutschland ca. $^3/_4$—1 Mill. dz schwefelsaures Ammonium im Werte von 15—20 Mill. M.

Salpeter wird von Südamerika importiert. Im Jahre 1903 allein 1,8 Mill. t im Werte von 330 Mill. M. Deutschland braucht ca. 5 Mill. dz für 90 Mill. M, davon $^2/_3$ für Düngezwecke.

Digitized by Google

Der Vortragende gibt bei der Wahrscheinlichkeit der baldigen Erschöpfung der Salpeterlager noch einen kurzen Überblick über die Gewinnung des Stickstoffes aus der Luft und erwähnt besonders die guten Erfolge bei der Darstellung des sog. Kalkstickstoffes.

Verbrauch in der Düngerindustrie in Deutschland an Werten:

Superphosphat	ca. 95 Mill. M,
Thomasmehl	ca. 35 Mill. M,
Kaliumsalze	ca. 33 Mill. M.

Redner macht zum Schluß noch einige Angaben über die Zahl der Arbeiter und die Löhne. Er schließt mit dem Wunsche einer gesunden Weiterentwicklung der Industrie zum Wohle der ganzen deutschen Industrie, der Landwirtschaft und des gesamten deutschen Vaterlandes.

An den Vortrag, der mit lebhaftem Beifall aufgenommen wurde, schließt sich eine längere Debatte, an der sich außer dem Vortragenden beteiligen die Herren: Dr. Laves, Heinz, Prof. Dr. Eschweiler, Dr. Weiskopf. Dieselbe erstreckt sich unter anderem auf die Versuche, sich in Landwirtschaft und Industrie von den natürlichen Salpeterlagern unabhängig zu machen. In der Landwirtschaft geschieht dies durch die bekannte Dreifelderwirtschaft. Über die Versuche der Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffes läßt sich nach Ansicht des Herrn Prof. Dr. Eschweiler zurzeit noch kein abschließendes Urteil fällen, doch dürfte dies schon der nächsten Zukunft vorbehalten sein.

Schluß der Sitzung 11 Uhr.

Zweite ordentliche Sitzung am 10./1. im „Franziskaner".

Anwesend 16 Mitglieder. Vorsitzender Dr. Laves, Schriftführer Dr. W. Scheuer.

Die Sitzung wird eröffnet vom Vorsitzenden des verflossenen Vereinsjahres, Herrn Prof. Dr. Eschweiler; derselbe übergibt, nachdem er den Herren des letztjährigen Ausschusses, die ihn in seiner Tätigkeit unterstützt haben, seinen Dank ausgesprochen hat, den Vorsitz seinem Nachfolger, Herrn Dr. Laves.

Dieser übernimmt sein Amt unter Hinweis darauf, daß die letzthin erfolgte Annäherung an die Herren aus der Kaliindustrie einen günstigen Einfluß auf unser Vereinsleben auszuüben verspreche, und erteilt sodann das Wort Herrn Prof. Dr. Eschweiler zu seinem Bericht über das verflossene Vereinsjahr. Es folgt der Bericht des Herrn Dr. Hase über die Kassenverwaltung, der ebenso wie der Jahresbericht in den Verbandsmitteilungen (Nr. 6) zum Abdruck kommt.

Herr Dr. Kühn spricht sodann dem Vorstande des verflossenen Vereinsjahres, insbesondere Herrn Prof. Dr. Eschweiler, für seine rege Amtstätigkeit den Dank der Versammlung aus, dem durch Erheben von den Sitzen Ausdruck gegeben wird.

Darauf erstattet Herr Dr. Hase Bericht über die Sitzung der gemischten Kommissionen für die Kaliversammlungen in Braunschweig und verliest das Protokoll derselben. Die Stellungnahme zu den dort gefaßten Beschlüssen, insbesondere zu der aufgestellten Geschäftsordnung, wird auf die nächste Sitzung verschoben.

Es folgt der Vortrag des Herrn Dr. Laves: *„Verfeinerung analytischer Methoden in der Entwicklung der Nahrungsmittelchemie"*.

Während desselben übernimmt Herr Prof. Dr. Eschweiler den Vorsitz.

Der Vortrag bildet eine Ergänzung zu zwei früher im Verein gehaltenen Vorträgen, dem des Herrn Dr. Ebeling, über die Entwicklung der Nahrungsmittelchemie und dem mehr wissenschaftlich gehaltenen des Herrn Dr. Siegfeld.

Es wird auf die äußeren Momente hingewiesen, die auf eine stetige Verfeinerung und Vermehrung der Untersuchungsmethoden hindrängen. Diese Momente sind das Streben nach einer schärferen Markierung des Begriffs der reinen Handelsware, andererseits die Verfeinerung der Verfälschungen und der unlauteren Manipulationen, welche den Zweck haben, minderwertiger Ware das Aussehen vollwertiger zu geben.

An Stelle der plumpen Fälschungen früherer Zeit sind nämlich seit ca. 30 Jahren solche, zum Teil fein durchdachte entstanden, welche die Schwächen der Untersuchungsmethoden oder der üblichen Handhabung der Untersuchung ausnutzen, derart, daß sie durch dieselben nicht nachweisbar sind.

So hat die Nahrungsmittelchemie sowohl alte Feinde der Volksgesundheit und des reellen Handels niederzukämpfen, wie auch das Aufkommen neuer Feinde zu verhüten. Gerade dieser doppelte Kampf gibt die Gewähr, daß die Nahrungsmittelchemie sich stetig weiter entwickeln muß, will sie ihren Aufgaben gerecht werden.

Vortragender zeigt an der Entwicklung der Butteranalyse, daß man früher besonders auf Zusatz von Talg und billigen Pflanzenölen fahndete, dann auf Zusatz von Margarine, beide bis zu einem gewissen Grade nachweisbar durch die Verminderung der flüchtigen Säuren in der Butter. Jetzt wird ein an flüchtigen Fettsäuren reiches Pflanzenfett vielfach zur Verfälschung verwandt. Die Untersuchungsmethoden mußten dem Rechnung tragen. Der Wassergehalt wurde durch Zusatz wasserbindender Substanzen erhöht, ohne äußerlich wahrnehmbar zu sein. Auch dieser Neuerung der Verfälschungen mußte sich die Untersuchung anpassen.

Dazu sind Methoden, wie z. B. die Phytosterinprobe in die praktische Untersuchung eingeführt, welche einen viel exakteren Nachweis etwaigen Zusatzes von Pflanzenfett gestatten, als es bisher möglich war.

In manchen Fällen ist jedoch vor einer zu weit gehenden Verfeinerung der Methoden zu warnen, z. B. bei dem Nachweis der Borsäure im Wein oder in Pökelfleisch, um Trugschlüsse auszuschließen; denn die Borsäure braucht, um bei den genannten Beispielen zu bleiben, nicht unbedingt ein absichtlicher Zusatz zu sein, sondern kann beim Wein aus dem Erdboden aufgenommen sein, beim Pökelfleisch etwa aus dem verwandten Salz stammen.

An dem mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Vortrag schließt sich eine längere Debatte, die mehr den Charakter einer Unterhaltung trägt. Gelegentlich derselben weist Herr Prof. Dr. Berend auf die mühsamen Forschungen Goppelsröders

Digitized by Google

auf dem Gebiete der Kapillaranalyse hin. — Schluß der Sitzung 11 Uhr.

Bezirksverein Aachen.

Für das Jahr 1906 wurde der folgende Vorstand gewählt:

Dr. S. Kapff, 1. Vorsitzender; Dr. L. Berend, Stellvertreter; Dr. K. Stirm, 1. Schriftführer; Dr. P. Levy, Stellvertreter; Direktor Dr. Max Hasenclever, Kassenwart. Vertreter im Vorstandsrat: Dr. Paul Redenz.

Wilhelm Schroers †.

Nach mehrmonatlichem Krankenlager verschied am 7./1. 1906 zu Karlsbad Direktor Wilhelm Schroers im Alter von $56^1/_2$ Jahren.

Geboren am 28./7. 1849 zu Crefeld als Sohn des Seidenfabrikanten Carl Friedrich Schroers, absolvierte er 1867 als Abiturient die Provinzial-Gewerbeschule zu Crefeld und studierte alsdann bis zum Jahre 1869 Maschinenwesen an der Königl. Gewerbeakademie in Berlin. Im unmittelbaren Anschlusse an seine Studienzeit genügte er vom 1./10. 1869 ab seiner Militärpflicht im 1. Garde-Dragonerregiment und machte den Feldzug gegen Frankreich 1870/71 mit, wobei er an dem berühmten Todesritt von Mars-la-Tours, sowie an der Schlacht bei Sedan teilnahm. Später zum Oberleutnant befördert, war er mit Leib und Seele Soldat, und verband ihn treueste Freundschaft zeitlebens mit seinen Kriegskameraden. 1871 trat er als Volontärarbeiter in die Steinhäuser Hütte in Witten ein, woselbst er Obermeister wurde. 1874 ging er zur Gußstahl- und Waffenfabrik von Louis Berger & Co. in Witten über und 1875, zu einer Zeit, wo man die Hilfe des Ingenieurs in der chemischen Technik zu schätzen anfing, wurde er von der Chemischen Fabrik Rhenania als Betriebsingenieur angestellt, bei welcher Gesellschaft er bald zum technischen Leiter der Waldmeisterhütte in Stolberg avancierte. Während seiner 20jährigen Tätigkeit hat Wilhelm Schroers an dem Aufschwung der anorganisch-chemischen Großindustrie, speziell an der Ausbildung der mechanischen Einrichtungen regen Anteil gehabt und sich durch seinen mit großem Fleiße verbundenen praktischen Blick sehr verdient gemacht. Seine liebenswürdige Persönlichkeit sicherte ihm die dauernde Zuneigung seines Vorgesetzten und der Kollegen, sein wohlwollendes Wesen und seine aufrichtige Herzlichkeit gewannen ihm die Verehrung und Liebe seiner Arbeiter.

Wilhelm Schroers †.

Nachdem die Chemische Fabrik Rhenania anfangs der 90er Jahre mit ihren Erfahrungen die Elektrochemischen Werke zu Bitterfeld in ihren Betriebseinrichtungen unterstützt hatte, wobei sich Wilhelm Schroers besonders verdient machte, wurde ihm von Seiten der Elektrochemischen Werke der Vorschlag gemacht, die Stellung des Geschäftsführers in Bitterfeld zu übernehmen. Schroers nahm, wenn er auch die langjährige Stätte seines Wirkens nicht gern verließ, doch das ihn ehrende Angebot an und siedelte 1895 nach Leipzig-Eutritzsch über. Bekanntlich wurden die Elektrochemischen Werke später mit der Gesellschaft Griesheim-Elektron vereinigt, worauf nur ein kleiner Betrieb zur Erzeugung von Oxalsäure, Natrium, Magnesium, Calcium und Calciumcarbid unter seiner Leitung verblieb. Zu dieser Zeit wurde er in den Aufsichtsrat der Elektrochemischen Werke berufen; außer dem wurde er auf Grund seiner reichen Erfahrungen in den Aufsichtsrat der Warsteiner Gruben- und Hüttenwerke, sowie der Stein- und Tonindustrie-Gesellschaft Brohlthal in Burgbrohl gewählt.

Aus der Mitte einer vielseitig anregenden Tätigkeit wurde er abberufen — ein unersetzlicher Verlust für seine Gattin, seine Tochter, seinen Sohn und alle, die ihm nahe standen. Was diese alle in ihm besessen, wußte Herr Pastor Schütz, ein langjähriger Freund des Hauses Schroers, in seiner Grabrede treffend zum Ausdruck zu bringen. Der ehrwürdige Pfarrer hat den Leidtragenden aus dem Herzen gesprochen, wenn er den teueren Verstorbenen schilderte als eine Persönlichkeit, die unwillkürlich eine wohltuende Anziehungskraft ausübte, als einen Mann von zartfühlendem Gemüte und schlichter, warmer Herzlichkeit, mit wohlwollendem milden Urteil und von selbstlos aufopfernder Liebe, als eine liebenswürdige Erscheinung voll schöner edler Männlichkeit.

So werden wir sein Bild in unseren Herzen festhalten, ihn lange betrauern und nie vergessen.

Aachen, im Februar 1906.

Max Hasenclever.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 11.** 16. März 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW.** 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau,** Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Peterstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

F. M. Feldhaus: Zur ältesten Geschichte des Schießpulvers in Europa 465.
F. Krull: Ein neues Milchpräparat 467.
R. Bensemann: Analyse des Salpeters 471.
Ed. Donath: Zur Trennung von Wolfram und Zinn 473.
E. Rüst: Zur Untersuchung von Formaldehydpastillen 474.
M. Neumann: Das Niedenführsche Intensivsystem II 474.

Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 482; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 489; — Gärungsgewerbe 491; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide) 496; — Farbenchemie 498.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Gestaltung des Außenhandels i. J. 1905; — Außenhandel der Vereinigten Staaten 499; — Neu-York; — Gründung großer Aktienunternehmen in den Vereinigten Staaten; — Mexikanische Zollschikanen 500; — Die Mineralienproduktion von Peru; — Hüttenbetriebe in Colorado 501; — London; — Amsterdam; — Wien; — Berlin 502; — Änderung der Anlage B der Eisenbahnverkehrsordnung; — Handelsnotizen 503; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte E. V. 505; — Personalnotizen: Gottlieb Beckmann †; — Neue Bücher 506; — Bücherbesprechungen 507; — Patentlisten 509.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland: Dr. Eichengrün: Umgehung von Patent- und Wortschutz in der Schweiz; — Bezirksverein Neu-York: W. D. Horne: Die kubanische Zuckerindustrie; — R. v. Foregger: u. Herbert Philipp: Über Superoxyde; — Carles Baskerville: Verwendung der seltenen Erden 511; — Märkischer Bezirksverein: Paul Diergart: Wie soll Geschichte der Naturwissenschaften, insonderheit der Chemie, betrieben werden? 512.

Zur ältesten Geschichte des Schießpulvers in Europa.

Von F. M. Feldhaus-Friedenau.

(Eingeg. d. 24./1. 1906.)

Guttmann hat in dieser Zeitschrift[1]) jüngst die Skizze einer Pulverschußwaffe von 1326 veröffentlicht und zum Schluß ein wenig optimistisch gesagt: „Soviel scheint nun sicher, daß die Erkennung der treibenden Kraft von schießpulverähnlichen Mischungen zwischen den Jahren 1313 und 1325 erfolgt sein mußte. Ich hatte es als authentisch sichergestellt, daß Berthold Schwarz die Geschütze erfunden hat, nur muß das Datum der Erfindung viel weiter zurückgesetzt werden, als 1353, wie sein Monument in Freiburg angibt.

Hierzu ist einiges zu ergänzen.

Zunächst lautet das Freiburger Denkmal von 1853 auf 1354, eine Jahreszahl, die wohl zuerst das „Réglement de monnaies (Nr. 353, S. 70, Fond du Puy, Bibl. Nation., Paris), verfaßt in der heutigen Form um 1550, nennt. Es heißt dort: „Le 17éme Mai le dit Sr. Roy estant acertené de l'invention de faire artillerie trouvée en Allemagne par un moine nommé Bertholde Schwarz". Ob das Reglement auch in dieser Stelle wörtlich auf eine Vorlage des 14. Jahrhunderts zurückgeht, bleibt fraglich.

Die älteste Jahreszahl, die man für einen Büchsenmönch anführt, ist 1313. Renard veröffentlichte nämlich in der Revue militaire belge **3**, 584 (1843) folgende Stelle aus dem „Memorieboek der Stad Ghant": „Item in dit jaer was aldereerst gevonden in Duitschland het gebruik der bussen van eenen mueninck". Renard gab dies aufs Jahr 1313 an, obschon die Stelle bei 1393 steht[2]). Aber auch dies Jahr 1393 enthält nicht mal zeitgenössische Notizen in dem famosen Memorieboek. Kurz, wie ich hier aus eingehenden Nachforschungen feststellen kann, es ist an der ganzen Genter Büchsenmönchsgeschichte von 1313 kein wahres Wort[3]).

Die erste sichere Nachricht, die wir von Berthold dem Schwarzen haben, ist in einer Wiener Handschrift (cod. 52 der Ambrasaner Sammlung des Allerhöchsten Kaiserhauses) enthalten. Sie datiert von 1410, trägt den Titel: „Streyd-Buch von Pixen, Kriegsrüstung, Sturmzeug und Fewerwerkh" und sagt an einer Stelle:

> maister niger perechtold von kriech land" habe „bülfer und buchssen erdacht".

Wir haben hier sicherlich eine Verwechslung des ersten europäischen Berichterstatters vom Schießpulver, Marchus Graecus, mit dem Erfinder der Büchsen, Berthold dem Schwarzen. Wann und wo Berthold lebte, sagt der Kodex nicht.

Wenige Zeit nach diesem Kodex schrieb ein Unbekannter das später weitverbreitete „Fürwerckbuch" (erste Druckausgabe Augsburg 1529). Man datiert dieses Werk auf 1425 (Jähns, Gesch. d. Kriegswissenschaften, S. 393; v. Romocki, Gesch. d. Explosivstoffe I, 179). Nach der 12. Frage sagt der Verf., die Erfindung des Schießpulvers und der metallenen Feuerrohre habe „maister niger berchtoldus" gemacht. Da das Fürwerckbuch zum Kanon der damaligen Artillerie- oder Feuerwerk-

[1]) Diese Z. **17**, 1162 (1904).

[2]) Maatschappy, der Vlaemsche Bibliophilen, Serie II, Nr. 15, T. 1, S. 126.

[3]) Von v. d. Haegher in Mémoires couronnes . . . par l'academie Royale de Belgique, 8°, LVIII, 1899.

Digitized by Google

kunst wurde, so kann man von allen späteren fachmännischen Stellen, die von Berthold reden, behaupten, daß sie aus der Bemerkung des Fürwerckbuches schöpften. Wann und wo Berthold lebte, sagt auch dieser Kodex nicht.

Auf dem Berliner Zeughaus sah ich im vergangenen Jahr eine Bilderhandschrift des Hanns Harttlieb, die dort aus dem Katalog 36 von J. Rosenthal-München für 10 000 M (!) angeboten worden war. Weit bessere Kodices dieses Autors hat die Wiener Staatsbibliothek von 1437 (cod. ms. 3062) und der Berliner Große Generalstab von 1453 (cod. 117). Harttlieb sagt im letzten Abschnitt: „Hye nach stet geschriben wie ein mayster hies Niger Berchtoldus vnd ist gewesen nigromanticus vnd ein alchimist der zum ersten dy kunst aus puchsen ze schiessen vnd wie er das vand". Hier haben wir mal den Berthold nur als Erfinder der Büchsen, nicht des Schießpulvers, wenn auch wiederum ohne Datum und Ortsangabe.

Zwischen 1443 und 1454 sagt der Schweizer Theologe Hemmerlin in seinem Dialog: „Über den Adel und die Bauerschaft (Blatt 117 der 2. Ausgabe seiner Werke, s. l. et a)", daß Bertholdus niger Quecksilber, Schwefel und Salpeter in einem verschlossenen Erzgefäß aufs Feuer gestellt und infolge der eintretenden Explosion die Sprengkraft des Gemisches erkannt habe. „Da Berthold das sah", sagt Hemmerhin dann, „machte er durch seinen Erfindungsgeist zum Staunen aller die durch einen Zufall erfundenen Gefäße zu dem, was wir jetzt uneigentlich Büchsen nennen, und da er seine Erfindung von Tag zu Tag verbesserte, so kam es, daß sie alle früheren Kriegsinstrumente übertraf..... Es geht aus Schriften hervor, daß die Erfindung innerhalb zweihundert Jahren zum ersten Male bekannt wurde". — Auf dieses schwache Zeugnis hin, hat Hansjakob 1891 in einer Schrift: „Der schwarze Berthold", beweisen wollen, daß Berthold um 1250 Schießpulver und Büchsen erfunden habe. Niemand hat Hansjakob in seinen lokalpatriotischen Schlüssen ernst genommen.

In dem Corpus script. hist. Byz. (45 l. V. p. 231) sagt Chalkokondylas um 1470, Deutschland sei der Ausgangspunkt der Erfindung der Feuerwaffen (Romocki, l. c., S. 113).

Kurz erwähnt um 1490 als Erfinder des Schießpulvers den „Berchtholdus" das „Rust- vnd Feuerwerck-buych" der Stadtbibliothek zu Frankfurt a. M. (cod. ms. 40).

Wir stehen nun schon am Ende des 15. Jahrhunderts und haben über den angeblichen deutschen Büchsenmönch Berthold noch nicht viel positives gefunden. Aus dem 16. Jahrhundert kommen folgende Quellen in Betracht, die ihrer zeitlichen Entfernung halber, allerdings nur schwache Beweiskraft haben.

Polidor Virgilius, Verf. eines der ältesten gedruckten Erfindungslexika sagt 1509 (De rer. inv., Basel 1509, fol. 31): Der Erfinder von Büchsen und Pulver sei ein Deutscher gewesen, dessen Name in Ewigkeit verborgen bleiben sollte, damit ihm nicht zu allen Zeiten von den Menschen geflucht werde. — Das ist eine gute Ausrede, wenn man einen Namen nicht weiß.

1511 redet Petrus Opmerius in seinem zu Augsburg gedruckten „Opus chronographicum" von „Bartholomäus Swarts", dessen Erfindung „zum Verderben vieler Sterblicher gemacht worden sei" (p. 400).

Zwischen 1527 und 1535 sagt der Kölner Bürger und Schlosser Franz Helm in seiner Handschrift „von vielen probierten Künsten" (Cod. germ. qu. 487 der Kgl. Biblitohek Berlin): „Der puluer vnd dz geschitz erdacht vnd erfunden hat, der ist gewesen ein Bernhardinerminch.....Bartoldus nigersten da man Zelt 1380 Jar.....vnd ist ....vonn wegen der kunst... gerichtet worden vom leben zum todt Jm 1388 Jar". Das Erfindungsjahr 1380 findet man noch zweimal: 1588 in der Salzburger, handschriftlichen Chronik des J. v. Hannsperg („...in Teutschlandten von ainem mönich..") und in Stumpffs „Schwytzer Chronica, Zürich 1606 (...Büchsenpuluer...von einem Münch).

In der Züricher Ausgabe 1554 von Stumpffs Chronik heißt es bei einem satyrischen Holzschnitt auf die Erfindung der Feuerwaffen: „1378 Das Büchsenpulver vnnd Büchsenschießen ward erstlich erfunden, vnd zu Augspurg angefangen". 1579 nennt Belleforest den Erfinder der Bombarden: „Berthold le Noir". Daß er „allemand de nation, de l'ordre de St. François" gewesen, gibt fünf Jahre später Thevet an. Erst am Ende des Jahrhunderts finden wir die ergiebigste Quelle über Berthold. Wer aber mag ihr ein Viertel Jahrtausend post festum aufs Wort glauben?

Diese Quelle ist wieder eines der Erfindungslexika[4]) und sagt: ein Mönch aus Freiburg, habe er nun Konstantin Anklitzen oder Berthold Schwarz gehiessen, sei der Erfinder der Bombarden und des Pulvers im Jahre 1380.

Daß ein deutscher Mönch das Schießpulver 1370 erfunden habe, hob man auf dem 13. Orientalistenkongreß zu Hamburg vor kurzem besonders hervor, weil diese Angabe in einigen Handschriften des maurischen Kriegsingenieurs Ibrahim Ibn Ahmed Ghânim Ibn Muhammed al-Andalusi (um 1635) vorkommt.

Wir sehen aus vorstehendem, daß die eingangs erwähnten Erfinderansprüche, die Guttmann für Bertholdus „als authentisch sichergestellt" betrachtet, doch noch arg zweifelhaft, zersplittert und unklar sind.

Was nun die von Guttmann entdeckte Pulverschußwaffe des Oxforder Manuskriptes von 1326 betrifft, so muß man doch bedenken, daß eine einzelne, beiläufig an den Schluß einer Handschrift gesetzte Abbildung eines Gegenstandes, nicht ohne weiteres als „ältestes Dokument" ausgegeben werden darf.

Guttmann führt ferner aus der Zeit von 1327—1349 einwandfreie Dokumente an, deren er „nur" acht gelten lassen will. Ich möchte jedoch noch hinzufügen: 1. Die Nachricht aus der Chronik von Cividale del Friuli (in der italienischen Provinz Udine), die zum Jahre 1331 sagt, daß deutsche Ritter, die Herren von Krusberg und von Spilimberg, eine „vasa" gegen die Stadt gerichtet, daß die Schüsse daraus aber keinen Schaden gestiftet hätten (Muratori, Rerum Italicarum scrip-

[4]) G. Paucirolli, Rerum memorabilium... libri duo, 1599, l. II, t. 18, p. 666; deutsch von Salmuth, Amberg 1602.

Digitized by Google

tores, Bd. 24, S. 1228). — 2. Das Schießpulverrezept von etwa 1338—1340 in dem Cod. l. m. 4350 (Bl. 31b) der Münchner Staatsbibliothek. — 3. Über je fünf eiserne und metallene Kanonen quittiert der Ritter Hugues de Cardilhac im Jahre 1339 (Lacabane, Bibliothek de l'école des chartes, 1844, S. 51). — 4. Rechnungen der Stadt Lucca erwähnen im September 1341: „unum cannonem de ferro ad proiciendas pallas de ferro.... tronum a sagittando palloctas.... cannone de ferro ad tronum e pallo di ferro" (Angelucci, del Artiglierie, Turin 1862, S. 83). — 5. Die Stelle, die Petrarca vor 1344 in seinem Dialog „de remediis utriusque fortunae" niederschrieb: „von metallenen Eicheln, die ein Flammenstoß unter schrecklichem Donner entsendet.... Diese Pest war bisher noch so selten, daß man sie wie ein Wunder bestaunte, nun aber ist sie so gemein, wie jede andere Art von Waffen" (Ausgabe Genua 1640, p. 303).

Aus all' dem, was ich hier andeutete, geht doch hervor, daß die älteste Geschichte der Feuerwaffen in Europa noch auf schwanken Füßen steht.

Ein neues Milchpräparat.

Von Fritz Krull, Ingenieur-Chemiker, Paris.

(Eingeg. d. 4./1. 1906.)

Vor kurzem ist der amerikanische Chemiker James R. Hatmaker mit einem Verfahren zur Konservierung der Milch in die Öffentlichkeit getreten, das diese für die Landwirtschaft und Volksernährung so bedeutsame Frage in durchaus zufriedenstellender Weise gelöst zu haben scheint und ein Produkt liefert, welches nach den Analysen und den im Großen angestellten Ernährungs- und Verdauungsversuchen so weit als möglich der natürlichen Milch entspricht und sich als ein vollkommenes Nahrungsmittel darstellt.

Das Hatmakersche Milchpulver ist ein fast wasserfreies, gelblichweißes Pulver von angenehmem Geruch und Geschmack und schuppenähnlichem Aussehen. In Wasser von etwa 60° zergeht es vollkommen; die durch Zusatz der entsprechenden, etwa 8fachen Menge etwa 60° heißen Wassers aus dem Milchpulver hergestellte Milch gleicht durchaus der natürlichen Milch und kann genau wie diese verarbeitet werden (also z. B. zu Butter und Käse). Das Pulver ist absolut steril und ist, in geschlossenen Gefäßen an einem trokkenem Orte aufbewahrt, vorzüglich haltbar.

Die Zusammensetzung des Pulvers ist, entsprechend der Verschiedenheit der Milch, aus der es hergestellt wird, eine etwas verschiedene. Die Analyse ergab als Mittelwerte:

	%	%	%	%
Fett	29,20[1])	28,5[2])	28,76[3])	15,10[4])
Milchzucker	36,48	36,8	38,19	39,70
Eiweiß	26,92	24,3	26,15	33,30
Salze	6,00	5,6	6,7	6,90
Wasser	1,40	4,8	—	5,00

Nach König enthalten nun aber 1000 T. Kuhmilch im Mittel 871,7 T. Wasser und 128,3 T. Trockensubstanz, nämlich 36,9 Fett, 48,8 Milchzucker, 35,5 Eiweiß und 7,1 Salze. Fast dieselben Werte bekommt man nun aber durch Umrechnung obiger Analysenwerte von 100 auf 128,3 T. Trockensubstanz. Bei 5% durchschnittlichem Wassergehalt des Milchpulvers entsprechen aber 128 g Trockensubstanz rund 135 g Milchpulver, so daß man, wenn man auf rund 135 g Milchpulver rund 870 ccm Wasser nimmt, eine Milch bekommt, die in ihrer Zusammensetzung fast genau der Kuhmilch entspricht.

Ferner zeigt der Vergleich mit den Zahlen, welche die Analysen der besten Schweizer Milchpräparate ergeben, daß das Hatmakersche Milchpulver die Nährstoffe durchgehends in größerer Menge enthält, als diese.

Den Säuregehalt der Milch bestimmte Prof. Jaquet[5]) durch Titrierung mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator. Er stellte Milch aus Milchpulver her und zwar eine Mischung Probe I (13 g Milchpulver zu 100 ccm Milch verarbeitet) und eine Mischung Probe II (30 g Milchpulver zu 200 ccm Milch verarbeitet) und verglich dieselbe mit ungekochter Kindermilch aus der Baseler Milchkuranstalt. Jede Probe enthielt 20 ccm und wurde bei Zimmertemperatur in Kolben mit Watte verschlossen aufbewahrt. Es fand sich:

[1]) Vollmilchpulver von französ. Milch. Städtisches Chemisches Laboratorium der Stadt Paris.

[2]) Vollmilchpulver von Neu-Seeland: Dr. David Sommerville vom Kings College in London (Public Health Vol. XVIII. Oktober 1905).

[3]) Vollmichpulver (bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) von der Schokoladefabrik J. Klaus in Locle, Schweiz; Prof. Jaquet im Korrespondenzblatt für Schweizer Ärzte 1904, Nr. 23.

[4]) Milchpulver aus halbentrahmter, französischer Milch. Städtisches Chemisches Laboratorium der Stadt Paris.

[5]) a. a. O.

	Probe I					Probe II				Kindermilch			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4
Zeitpunkt der Behandlung	sofort	nach 24 Std.	48 Std.	72 Std.	99 Std.	sofort	nach 24 Std.	48 Std.	84 Std.	nach dem Melken 1 Std.	24 Std.	48 Std.	84 Std.
Z. Neutralisierung nöt. Menge von $^1/_{10}$-n. NaOH in ccm	1,0	1,0	1,4	2,8	13,5	1,0	1,1	1,7	14,0	3,7	3,9	11,9	15,7
		Acidität					Acidität						
Bemerkungen	—	nicht verändert		wenig verändert	zum Teil geronnen	—	nicht verändert	wenig verändert	bedeutend gesteigert	—		Bedeutende Aciditätszunahme	

Digitized by Google

Der geringe Säuregrad der Milchpulvermilch erklärt sich aus dem durch das Trocknen verursachten Entweichen der Kohlensäure und der damit verbundenen Umwandlung der Monophosphate in Di- und Triphosphate. Daß die Milchpulvermilch wenigstens 48 Stunden, ja sogar 72 Stunden lang ihren Säuregehalt ziemlich wenig ändert, erklärt sich zum Teil wohl aus der vollkommenen Sterilität derselben.

Das Verhalten der Milchpulvermilch gegen **Lab** ist besonders interessant. Während ungekochte Milch unter der Einwirkung von Lab bekanntlich nach etwa 8 Minuten zu einem kompakten Käse gerinnt, hat gekochte und besonders sterilisierte, auf etwa 100° erhitzte Milch diese Fähigkeit mehr oder weniger verloren; 60 Minuten lang auf 100° erhitzte Milch gerinnt nach etwa 2 Stunden, und 60 Minuten lang auf etwa 120° erhitzte Milch zeigt nach 5 Stunden noch keine Gerinnung. Es haben von den sterilisierten Milcharten z. B. die Backhausmilch Nr. 1 5 Stunden 50 Minuten Gerinnungszeit, die Baseler Konsummilch 7 Stunden 30 Minuten, Lait stérilisé du Jura 7 Stunden 30 Minuten, Berner Alpenmilch 10 Stunden. Die Ergebnisse der Versuche von Prof. Jaquet [6]) gibt die folgende Zusammenstellung:

Dr. Sommerville [7]) löste 5 g Milchpulver in 42,5 ccm Wasser auf und versetzte die Lösung, sowie 47,5 g frischer, natürlicher Milch von 3,4% Fettgehalt, je mit 0,1 g Salzsäure und 0,05 g Pepsinpulver und brachte dann beide Proben 2 bzw. 4 Stunden lang bei 37° in den Brutschrank. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Schaleninhalt filtriert und der auf dem Filter bleibende Rückstand vorsichtig getrocknet. Das Mittel der Versuchsreihen ergab das Gewicht des getrockneten Rückstandes (Protein und Fett) auf dem Frischmilchfilter um 0,095 g größer, als auf dem Milchpulvermilchfilter. Weitere, über das verdaute Fett allein angestellte Ermittlungen ergaben ferner, daß auch von dem Fett der Frischmilch weniger verdaut war, als von dem Fett der Milchpulvermilch.

Prof. Jaquet [8]) behandelte natürliche ungekochte Milch und aus Milchpulver hergestellte Milch mit künstlichem Magensafte.

Ungekochte natürliche Milch wurde mit 50 ccm des Magensaftes versetzt und in den auf 40° erwärmten Brutschrank gebracht; ebenso eine Milch aus 15 g Milchpulver, mit warmem Wasser zu 100 ccm Milch verarbeitet. Die erste Probe zeigte sofort nach dem Einsetzen eine Gerinnung in Flocken, aber kein zusammenhängendes Gerinsel;

Milchsorte	Versuchsnummern	Größe der Probe ccm	Labzusatz ccm	Brutschranktemperatur Grad C.	Ergebnis nach 5 Minuten	Ergebnis nach 30 Minuten	Ergebnis nach 2 Stunden
frische ungekochte Milch	1	20	0,5	38	Alle drei Proben sind zu zusammenhängenden Massen geronnen		
	2	20	1,0				
	3	20	2,0				
Milch aus 15 g Milchpulver zu 100 ccm Milch verarbeitet	1	20	0,5	38	Die Milch hat die Beschaffenheit einer krümeligen Creme, ist aber nicht zusammenhängend geronnen	Es haben sich kleine Gerinnsel gebildet; die Milch ist aber noch flüssig	Wie nach 30 Minuten
	2	20	1,0				Es hat sich in der zum größten Teile noch dickflüssigen Milch ein kleiner zusammenhängender Klumpen gebildet
	3	20	2,0				

Die Milchpulvermilch verhält sich also gegen Lab anders, wie die natürliche Milch, und ähnelt in ihrem Verhalten der Frauenmilch. Diese Veränderung im Verhalten der getrockneten Milch hat jedoch ihren Grund nicht etwa in einer Veränderung der Eiweißstoffe; denn ein geringer Zusatz eines löslichen Kalksalzes, z. B. einer 1%igen Chlorcalciumlösung, gibt der Milchpulvermilch sofort die Fähigkeit, durch Lab zu Käse zu gerinnen. Daß hierbei aber nicht das Chlorcalcium die Gerinnung bewirkt, sondern das Lab, geht daraus hervor, daß das selbst in bedeutend größeren Mengen zugesetzte Chlorcalcium ohne gleichzeitigen Labzusatz keinerlei Wirkung hervorbringt.

Sehr günstig sind auch die Ergebnisse der **Verdauungsversuche.**

nach 40 Minuten schwimmen auf der Oberfläche Fetttropfen, darunter ziemlich grobe, geronnene Flocken, am Boden des Gefäßes opalisierendes Serum; nach 65 Minuten werden die Flocken kleiner und körnig; nach 4—5 Stunden hat sich am Boden des Gefäßes ein spärlicher sandiger Niederschlag abgesetzt. Bei der Milchpulvermilch zeigt sich kurz nach dem Einsetzen eine feinflockige Gerinnung; nach 40 Minuten ist der feinflockige Niederschlag in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt; nach 65 Minuten hat sich am Boden des Gefäßes etwas opalisierendes Serum abgesetzt, der Niederschlag ist noch feinkörniger geworden.

Auch hinsichtlich der Pankreasverdauung ergaben die Versuche, daß bei der Frischmilch stets

[6]) a. a. O.

[7]) a. a. O.

[8]) a. a. O.

Digitized by Google

größere Mengen unverdaut blieben, als bei der Milchpulvermilch, und zwar sowohl für das Eiweiß, als für das Fett. Das Fett in der Milchpulvermilch befindet sich in einem mehr butterähnlichen Zustande, enthält mehr freie Fettsäuren und ist in diesem Zustande besser verdaulich, als in der Form von Rahm. Ferner ist auch die Emulsion in der Milchpulvermilch für die Verdauung sehr günstig, indem die in ihr enthaltenen Fettkügelchen sehr klein und vollkommen gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt sind.

Um die gewonnenen, für die Milchpulvermilch offenbar recht vorteilhaften Ergebnisse der künstlichen Verdauungsversuche auch praktisch zu erproben, hat Prof. J a q u e t [9]) sowohl an sich selbst als an seinem 7 Monate alten Söhnchen Ernährungsversuche angestellt. Er ernährte sich während 6 Tagen ausschließlich mit folgender Kost: täglich je 300 g Milchpulver, in 3 Portionen mit je $^1/_2$ l warmen Wassers zu Milch verarbeitet, ferner 125 g Zwieback und 45 g frische Butter. Aufgenommen wurden in dieser Nahrung während der 6 Tage zusammen 90,426 g Stickstoff; im Kote ermittelt wurden 3,788 g Stickstoff; demnach im Darme absorbiert 86,638 g Stickstoff. An Fett wurden in den 6 Tagen aufgenommen 795,78 g, im Kote ausgeschieden 11,796 g, demnach im Darme absorbiert 783,984 g Fett. Die Absorption von Stickstoff und Fett sind also als durchaus befriedigend zu bezeichnen. Betreffs des Harnstickstoffes wurde ermittelt, daß im Mittel täglich 14,19 g Stickstoff mit dem Harne ausgeschieden wurden, was mit der durch den Kot täglich ausgeschiedenen Stickstoffmenge von 0,631 g eine ausgeschiedene Gesamtstickstoffmenge von 14,821 g pro Tag ergibt. Bei der täglichen Aufnahme von 15,071 g folgt hieraus, daß täglich 0,25 g Stickstoff im Körper zurückbehalten wurden. Hieraus folgt, daß das Milchpulver in durchaus normaler Weise vom Körper aufgenommen und assimiliert wird.

Bei der Ernährung des 7 Monate alten Söhnchens von Prof. J a q u e t mit Milchpulvermilch (26 g Milchpulver in 260 ccm Wasser sechsmal täglich, später 30—33 g auf 260 ccm Wasser) nahm das Kind wöchentlich um 120 g zu und gedieh ausgezeichnet; die Milch wurde nie erbrochen, und das Aufstoßen nach dem Trinken erfolgte rascher und leichter. Die Untersuchung ergab ferner, daß das Kind täglich 0,4 g Stickstoff im Kote ausschied, was als durchaus normal bezeichnet werden muß, und 6,6% der gesamten täglich aufgenommenen Stickstoffmenge war.

[9]) a. a. O.

Ein anderer 4 Monate alter Säugling lieferte folgende Zahlen. Es wurden assimiliert:

	Von der Muttermilch	Von Milchpulvermilch
An Stickstoff	93,60%	97,41%
An Fett	93,96%	91,69%
An Milchzucker . . .	100,00%	100,00%
An Salzen	78,20%	71,58%

Sodann wurden in Neu-York 4 Monate lang 850 arme Kinder im Alter von 5 Tagen bis 2 Jahren ausschließlich mit H a t m a k e r schem Milchpulver ernährt, und zwar gerade in den vier heißesten vier Sommermonaten, wo die Sterblichkeit unter den Säuglingen, besonders in den Neu-Yorker Armenvierteln, am größten zu sein pflegt. Während bei Verabreichung von natürlicher Milch sonst etwa

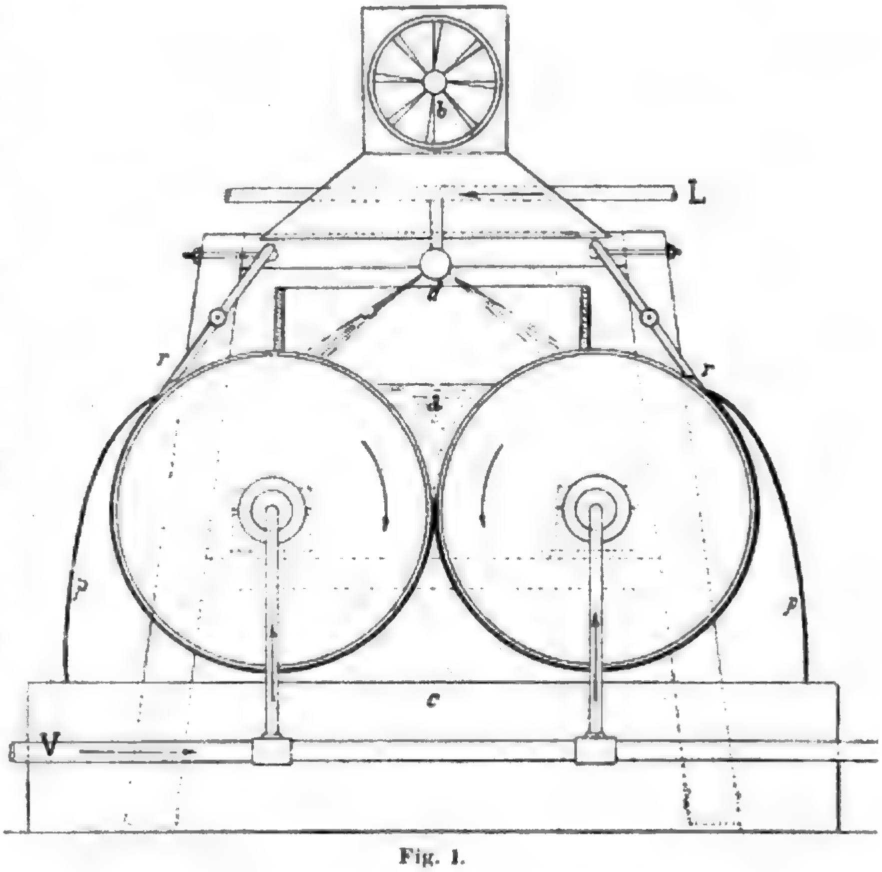


Fig. 1.

40% der Kinder starben, und bei sterilisierter Milch etwa 20%, starb von den 850 mit H a t m a k e r schem Milchpulver ernährten Kindern keines, im Gegenteil, sämtliche Kinder gediehen in durchaus normaler Weise. Verabreicht wurde Milch von 15% Fettgehalt, nur in wenigen Fällen solche von 23% und ausnahmsweise solche von 28% Fettgehalt.

In dem H a t m a k e r schen Milchpulver haben wir demnach ein Milchpräparat vor uns, das nicht nur alle Nährstoffe der natürlichen Milch in derselben Menge und Zusammensetzung wie diese enthält, sondern auch durch Entziehung oder Zusatz von Rahm, von Milchzucker usw. in der vollkommensten Weise den Bedürfnissen angepaßt werden kann, und in dem besonders die Eiweißstoffe und das Fett eine Änderung erfahren haben, die diese Stoffe verdaulicher macht.

Da man bei dem Milchpulver durch Zusetzen von mehr oder weniger Wasser die Konzentration desselben vollkommen in der Hand hat, so ist da-

Digitized by Google

mit die Milch heute in die Reihe der konzentrierten Nahrungsmittel getreten und z. B. die Durchführung einer ausschließlichen Milchdiät, die für manche Krankheiten dringend notwendig, bislang aber kaum möglich war, ermöglicht worden.

Seine vorzügliche, ohne jeden Zusatz erreichte Haltbarkeit, seine völlige Sterilität, seine bequeme Aufbewahrung und leichte Transportierbarkeit, sowie sein geringer, dem Preise guter natürlicher Milch fast gleicher Preis, die Bequemlichkeit, durch bloßes Zusetzen etwa 60° warmen Wassers ohne weiteres und überall sofort eine vorzügliche Milch herstellen zu können, machen das Hatmakersche Milchpulver zu einem wichtigen Nahrungsmittel, nicht nur zur Ernährung von Säuglingen, Kindern, Kranken, Genesenden und an Verdauungsschwäche Leidenden, sondern besonders auch zur Verproviantierung von Heer und Marine und zum Gebrauch in tropischen Gegenden, sowie für Bäckereien, Konditoreien, Schokoladefabriken, zur Verwendung in der Küche und ähnliche Verbrauchszwecke.

Es erübrigen noch wenige Worte über das Verfahren selbst und den von Hatmaker angewendeten Apparat.

Hatmaker konserviert die Milch durch Trocknung, indem er das in ihr enthaltene Wasser vollständig verdampft und die festen Bestandteile zu einem gelblichweißen Pulver trocknet. Während jedoch die beiden anderen bis heute bestehenden Milchtrocknungsverfahren, das von Ekenberg und das von Campbell, die Milch langsam und bei niedriger Temperatur (etwa bei 40°) trocknen, eine komplizierte Apparatur und ein umständliches Arbeiten verlangen, trocknet Hatmaker die Milch sehr rasch (in wenigen Sekunden) und bei hoher Temperatur (etwa 110°) und unter Anwendung eines Apparates, wie er einfacher kaum gedacht werden kann. (Fig. 1, 2.)

Der Hatmakersche Apparat besteht aus zwei gußeisernen Hohlzylindern von etwa 1,5 m Länge und 0,8 m Durchmesser, deren Oberfläche sauber abgedreht und geschlichtet ist. Die Zylinder liegen horizontal und parallel so dicht nebeneinander, daß zwischen ihnen ein Abstand von nur 1—2 mm verbleibt. Die Zylinder werden durch Dampf von 3 Atm. Spannung geheizt, der bei jedem Zylinder auf der einen Seite durch den hohlen Drehzapfen eintritt und zugleich mit dem im Zylinder sich bildenden Kondenswasser durch den Drehzapfen auf der anderen Seite nach dem Kondenstopfe hin austritt (selbstverständlich ist auf dieser Seite im Innern des Zylinders ein ⌊-förmiges Rohr angebracht, das vom Drehzapfen nach der

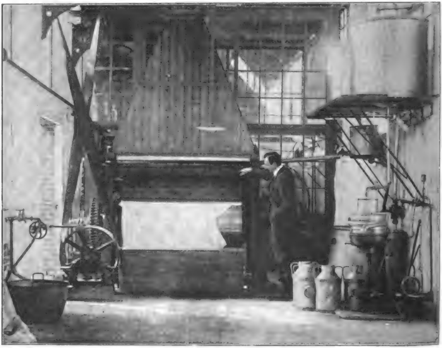


Fig. 2.
Die Abbildung zeigt den Apparat im Betriebe; die getrocknete Milch wird als ein breites Band abgestreift und fällt in den untergesetzten Kasten.

Digitized by Google

tiefsten Stelle des Zylinders hinunterreicht, und durch das durch den Dampfdruck das Kondenswasser aus dem Zylinder hinausgedrückt wird). Die Dampfzuleitung erfolgt durch die Leitung V (Fig. 1).

Angetrieben werden die beiden in der Richtung der Pfeile, also gegen einander sich bewegenden Zylinder durch Schneckenrad und Schraube ohne Ende. Die Umlaufzahl ist etwa 7 in der Minute, so daß eine Umdrehung etwa $8^1/_2$ Sekunde erfordert.

An der Außenseite jedes Zylinders, etwa unter 45° über der Zylinderachse, liegt ein der ganzen Länge des Zylinders nach durchlaufendes Abstreifmesser r, das durch Einstellschrauben so eingestellt werden kann, daß es den Zylindermantel eben berührt.

In der Mitte zwischen den beiden Zylindern, in etwa 60 cm Höhe über demselben, befindet sich ein horizontales, 1,3 m langes und etwa 60 mm weites Rohr d, das zur Verteilung der durch die Leitung L zufließenden Milch dient und zu diesem Zwecke an seiner unteren Seite mit einer großen Anzahl feiner Löcher versehen ist, durch welche die Milch in dünnen Strahlen austritt.

b ist ein Ventilator zum Absaugen des beim Trocknen der Milch sich bildenden Wasserdampfes.

Der Arbeitsvorgang bei dem Hatmakerschen Verfahren ist nun folgender.

Die aus dem Verteilungsrohre d in dünnen Strahlen austretende Milch trifft auf die heiße Oberfläche der sich langsam drehenden Zylinder und erfährt sofort eine Verdampfung ihres Wassers. Die große Menge (etwa 86%) des in der Milch enthaltenen Wassers schützt nun, indem das verdampfende Wasser eine die eigentliche Milchsubstanz umgebende Wasserdampfhülle bildet, die Milchsubstanz in derselben Weise, wie bei dem Leidenfrostschen Tropfen, vor der unmittelbaren Berührung mit der heißen Oberfläche der Zylinder und damit vor einer zu großen, die Milchsubstanz alterierenden, Einwirkung der Hitze. So legt sich von der sich bildenden Milchansammlung a auf die beiden sich drehenden Zylinder eine dünne Schicht, mit verdampfendem Wasser umgebener Milchsubstanz (in Fig. 1 durch eine dicke Linie p gekennzeichnet), welche nun, je mehr das sie umgebende Wasser verdampft, immer trockener wird und endlich, nach etwa halber Umdrehung der Zylinder, d. h. nach etwa 5 Sekunden, als von Wasser fast gänzlich befreit und getrocknet durch die Abstreifmesser r als ein breites, lockeres, etwa wie chinesisches Seidenpapier aussehendes Band p von den Zylindern abgestreift wird und in die Holzkasten c fällt (siehe Fig. 2). Beim Verlassen der Trockenzylinder enthält das warme Band noch etwas Feuchtigkeit, verliert dieselbe aber beim Erkalten des Bandes durch Verdunsten schon nach wenigen Augenblicken bis auf wenige Prozente.

Die in den Kästen c liegenden lockeren Bänder getrockneter Milch werden sodann herausgenommen und durch ein engmaschiges Sieb gerieben und dadurch in das in den Handel kommende und in Kisten, Barrels, Kartons oder Blechbüchsen verpackte Milchpulver verwandelt.

Ein Hatmakerscher Apparat verarbeitet stündlich rund 400 l Milch, im Tage also 4000 l. Der stündliche Dampfverbrauch für die Heizung der Zylinder ist 450 kg Dampf von 3 Atm. Überdruck, der Kraftverbrauch etwa 4 PS. An Raum gebraucht der Apparat 3×4 m; an Bedienung genügt für die Überwachung von 2 Apparaten 1 Arbeiter. Der Apparat wiegt etwa 4000 kg und kostet rund 2800 M. Gebaut wird der Apparat von der Firma Escher, Wyss & Cie., Ravensburg.

Analyse des Salpeters.

Von R. Bensemann-Berlin.

(Eingeg. d. 28./12. 1905.)

In meiner ausführlichen Beschreibung der Analyse des Natronsalpeters in dieser Z. 18, 1972 (1905), habe ich angedeutet, daß bei der Behandlung von Kalisalpeter oder kalireichem Natronsalpeter mit Oxalsäure gewisse Schwierigkeiten zu erwarten seien, welche bei kalifreiem oder kaliärmerem Natronsalpeter gar nicht in Betracht kommen. Nach Ergebnissen einiger Versuche, die ich in entsprechender Richtung an lediglich aus garantiert reinen Kalisalzen bestehenden Gemischen angestellt habe, wird man diesen Schwierigkeiten durch folgende Abänderung des Verfahrens begegnen können.

II. (IV.) Überführung von Chlorid, Chlorat (Perchlorat) und Nitrat in Carbonat. — Man dampft, ganz wie bei Natronsalpeter, 100 ccm Lösung I (III) nach Zusatz von 16 g kristallisierter Oxalsäure zur Trockne ein, rührt aber dann die getrocknete Masse mit Wasser zu einem dünnen Brei an und dampft nach Zusatz von weiteren 8 g Oxalsäure wieder zur Trockne ein; dies wiederholt man unter abermaligem Zusatz von 8 g Oxalsäure noch einmal. Dann befeuchtet man die getrocknete Masse mit Wasser und trocknet sie von neuem; wiederholt dies fünfmal und bringt die Masse dann, wie bei Natronsalpeter, in die Platinschale. Letztere setzt man mit aufgelegtem Deckel in eine größere Porzellanschale, 22 cm weit und 6 cm hoch, stellt das Ganze auf einen gewöhnlichen Gaskocher und erhitzt bei anfangs kleiner, später größerer Flamme so lange, bis der Inhalt der Platinschale sich kaum noch aufbläht und nur noch wenig saure Dämpfe ausgibt. Bei Lüftungen des Schalendeckels sei man sehr vorsichtig; denn wenn die Masse in der Porzellanschale nicht sehr gut getrocknet war, können durch Dekrepitieren Verluste stattfinden. Auch schon beim Trocknen in der Porzellanschale können solche Verluste stattfinden; man wird daher gut tun, auch die in der Porzellanschale trocknende Masse möglichst bedeckt zu halten.

Erst dann bringt man die Platinaschale auf den sechsfachen Bunsenbrenner und erhitzt mit aufgelegtem Deckel zuerst bei kleiner, dann bei größerer Flamme, zuletzt mit ganz lose aufgelegtem Deckel, so daß ungehindert Luft in die Schale eintreten kann, bei großer, die ganze Schale umspülender Flamme und heller Rotglut so lange, bis die Masse fast weiß geworden ist; 40—60 Minuten werden dazu in den meisten Fällen erforderlich sein. Man behandelt die geglühte Masse unter der Vorsicht, daß auch die am Schalendeckel haftenden Teile noch gut durchgeglüht werden, und nichts

Digitized by Google

davon verloren geht, weiter wie bei Natronsalpeter, verdünnt zu 250 ccm Lösung und filtriert.

Die Vergrößerung des Zusatzes von Oxalsäure wird hier, wie schon bei Natronsalpeter angedeutet, notwendig, weil Oxalsäure mit Kali ganz andere Salze, als mit Natron, gibt; nämlich saure und übersaure Salze, die auf Chlorid, Chlorat und Nitrat nicht mehr zersetzend einwirken.

Das intensivere Glühen muß hier stattfinden, weil bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumnitrat ein Nebenprodukt entsteht, das ich für Kaliumcyanurat halte. Dasselbe kann zu sehr großen Fehlern Veranlassung geben, indem es bei c. Perchlorat — das AgCl durch sein schwer lösliches Silbersalz vermehrt und bei e) und f) Nitrat — die erforderliche Säure vermindert. Es ist sehr feuerbeständig und wird nur durch intensives Glühen unter Luftzutritt zu Carbonat verbrannt. Vielleicht empfiehlt es sich, das Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre zu bewirken; ich habe das nicht versucht.

Diesem Nebenprodukt bin ich bei meinen Versuchen an kalihaltigem Natronsalpeter niemals begegnet; nachträglich aber bei reinem Natriumnitrat, als ich das aus demselben erzeugte Oxalat absichtlich nur schwach glühte. Danach scheint es, daß dasselbe ebensowohl bei Natriumnitrat als bei Kaliumnitrat entsteht, daß aber das Natronsalz viel leichter zu Carbonat verbrennt als das Kalisalz.

Zweifellos wird die beschriebene Abänderung des Verfahrens auch für Natronsalpeter anwendbar sein; es würde damit also eine für die Analyse des Salpeters ganz allgemein anwendbare Methode gegeben sein. Die vorgeschriebenen 32 g kristallisierte Oxalsäure werden voraussichtlich in allen Fällen genügen, nur bei Kalisalpeter mit ausnahmsweise hohem Gehalt an Chlorid wird vielleicht noch darüber hinausgegangen werden müssen.

Derselbe Endzweck, welcher durch die Überführung von Chlorid, Chlorat (Perchlorat) und Nitrat in Carbonat erreicht wird, wird sich nach Versuchen, die ich inzwischen noch angestellt habe, auch durch die in vieler Hinsicht einfachere Überführung von Chlorat (Perchlorat) und Nitrat in Chlorid erreichen lassen. Das hier in Betracht kommende Verfahren setzt sich aus folgenden vier Chlorbestimmungen zusammen.

a) Chlorid. — Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl sei = A.

c) Chlorid, Chlorat und Nitrat. — Man verdünnt 50 ccm Lösung I mit Wasser zu 500 ccm Lösung und dampft in einer Porzellanschale 50 ccm dieser verdünnten Lösung nach Zusatz von konz. Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet die trockene Masse mit konz. Salzsäure und trocknet sie von neuem; dies wiederholt man fünfmal. Die trockene Masse befeuchtet man mit Wasser, trocknet sie von neuem und wiederholt auch dieses fünfmal; alsdann löst man dieselbe in Wasser, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und setzt Silbernitrat hinzu. Das erhaltene AgCl mit 10 multipliziert sei = C.

d) Chlorid, Chlorat und Perchlorat. — Man behandelt 50 ccm Lösung III ebenso wie bei a). Das erhaltene AgCl sei = D.

e) Chlorid, Chlorat, Perchlorat und Nitrat. — Man verdünnt 50 ccm Lösung III mit Wasser zu 500 ccm Lösung und behandelt 50 ccm dieser verdünnten Lösung genau wie bei c). Das erhaltene AgCl mit 10 multipliziert sei = E.

a) Chlorid. —

A gibt

multipliziert mit	die Prozente
6,185	Cl
10,192	NaCl
12,997	KCl

c) Perchlorat. —

E—C gibt

multipliziert mit	die Prozente
15,941	Cl_2O_7
21,341	$NaClO_4$
24,146	$KClO_4$

d) Chlorat. —

C+D — A—E gibt

multipliziert mit	die Prozente
13,153	Cl_2O_5
18,554	$NaClO_3$
21,359	$KClO_3$

e) Nitrat. —

E—D gibt

multipliziert mit	die Prozente
9,408	N_2O_5
14,808	$NaNO_3$
17,613	KNO_3

Bei Vernachlässigung von Chlorat fällt die Bestimmung c) Chlorid, Chlorat und Nitrat fort.

d) Chlorat und Perchlorat zusammen als Perchlorat. —

D—A gibt

multipliziert mit	die Prozente
15,941	Cl_2O_7
21,341	$NaClO_4$
24,146	$KClO_4$

Sollen nur gesamtes Chlor und Salpetersäure bestimmt werden, so fällt auch die Bestimmung a) Chlorid fort.

d) Gesamtes Chlor. —

D gibt

multipliziert mit	die Prozente
6,185	Cl

e) Salpetersäure. —

E—D gibt

multipliziert mit	die Prozente
9,408	N_2O_5

Offen bleibt bei diesem Verfahren zunächst die Frage, ob und wie weit die Gegenwart von Calcium- und Magnesiumsalzen das Resultat fehlerhaft beeinflussen würde. Zu erwarten ist eine solche Beeinflussung nicht; zwar verliert reines Magnesiumchlorid beim Trocknen im Dampfbade einen Teil seines Chlors, das geschieht aber nicht bei den hier in Betracht kommenden Doppelsalzen des Magnesiumchlorides mit den Alkalichloriden. Calciumsalzen würde schon wegen ihrer Geringfügigkeit kaum eine Bedeutung zufallen können.

Digitized by Google

Fraglich bleibt ferner, ob hier der Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung des geglühten Salpeters (Absatz III) wird beibehalten werden können, oder durch eine andere Säure, Essigsäure, Kohlensäure, wird ersetzt werden müssen; denn Salpetersäure könnte von der Abnutzung des Tiegels herrührendes Eisen lösen, wodurch die Bestimmung des Silberchlorides = E fehlerhaft werden würde.

Die Einfachheit dieses letzteren Verfahrens, das ich als „Chloridmethode" bezeichnen möchte, gegenüber dem ersteren, das ich „Carbonatmethode" benennen möchte, wird jedem, der beide Methoden einmal durcharbeitet, sicherlich derartig in die Augen springen, daß er sich für die Chloridmethode entscheiden wird. Die Behandlung mit Salzsäure gestaltet sich viel einfacher, als die mit Oxalsäure; die Sättigung der Carbonatlösung mit Kohlensäure fällt bei der Chloridmethode fort; die Chloridmethode erfordert nur die einfachsten Geräte, welche sich in jedem Laboratorium vorfinden, sie erfordert nicht einmal eine Platinschale. Ich bin auf diese sehr einfache Methode nachträglich erst dadurch gekommen, daß der Carbonatmethode sich bei Kalisalpeter die besprochenen Schwierigkeiten in den Weg stellten, und daß die Reduktion des Perchlorates zu Chlorid ebensogut durch einfaches Glühen, ohne jeden Zusatz, als durch Glühen mit den bekannten Zusätzen gelingt. Letzteres macht die Methode überhaupt nur möglich.

Die beiden Methoden sind nun aber, wie sich noch herausgestellt hat, bezüglich der Bestimmung des Nitrats keineswegs gleichwertig. Ich erhielt an einem quantitativen Gemisch garantiert reiner Kalisalze für Chlorid, Chlorat und Perchlorat nach beiden Methoden untereinander und mit den zu erwartenden Resultaten gut stimmende Zahlen, aber für Nitrat Zahlen, die zwar bei jeder der beiden Methoden unter sich gut stimmten, aber bei der Carbonatmethode erheblich niedriger, bei der Chloridmethode erheblich höher ausfielen, als zu erwarten war. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung habe ich nur teilweise auffinden können. Sie kann nach meinem Dafürhalten kaum in etwas anderem liegen, als in schwer zugänglichen Verunreinigungen der angewendeten Kalisalze. Tonerde, die hier in Betracht kommen muß, war zwar anwesend, aber nicht in so großer Menge, daß sie allein den Fehler hätte verursachen können.

Die Frage, welche störenden Nebenumstände, Fehlerquellen usw. hier zur Geltung kommen können, welche von den beiden Methoden danach in den einzelnen bestimmten Fällen vorzuziehen sein würde, muß eben weiteren Erfahrungen überlassen bleiben.

Zur Trennung von Wolfram und Zinn.

Von Ed. Donath-Brünn.

(Eingeg. d. 17./2. 1906.)

In dieser Z. **19**, 140 (1906) beschreibt H. Angenot-Antwerpen gelegentlich der Besprechung der Analyse eines Wolfram-Zinnminerals ein Verfahren zur Bestimmung des Zinns neben Wolfram, welches letztere er selbst in der von H. Bornträger beschriebenen Weise (Fresenius, Z. anal. Chem. 1900, 361) zur Abscheidung bringt. Angenot scheint jedenfalls nicht in Kenntnis einer Methode zur Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure zu sein, welche ich gemeinschaftlich mit Franz Müllner (Wiener Monatshefte 8, 647 [1887]) publiziert habe, obgleich Dr. J. Preusser (Fresenius, Z. anal. Chem. 1889, 174) bereits mitteilt, daß er unsere Methode bei Wolfram-Zinnlegierungen verschiedener Art anwendbar gefunden hat, und außerdem unsere Methode in dem bekannten Buche A. Classens: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 1. Bd., S. 225, ausführlich beschrieben erscheint. Ich würde trotzdem auf diesen Gegenstand nicht zurückkommen, wenn nicht die von Angenot angewendete Methode der unserigen sehr ähnlich, nur, wie ich glaube, etwas umständlicher ist. Angenot behandelt das aus alkalischer Lösung mit konz. Salzsäure gefällte Gemisch von Wolframsäure (die in einem anderen Teil dieser Lösung separat bestimmt wird) und Zinnsäure mit Zink auf nassem Wege, wodurch die Wolframsäure nur zu einem intermediären blauen Wolframoxyd reduziert wird und sich zum Teil löst, das Zinn aus dem Zinnoxyd aber zuerst als metallisches Zinn ausgeschieden und schließlich zu Zinnchlorür gelöst wird. Man filtriert die Zinnlösung von dem zum größeren Teile ungelöst bleibenden blauen Wolframoxyd ab, wobei man jedoch das auf dem Filter zurückbleibende blaue Wolframoxyd mit warmem Ammoniak zu behandeln hat, um sich zu überzeugen, daß kein metallisches Zinn noch im Rückstande geblieben ist, und fällt das Zinn dann mit Schwefelwasserstoff.

Nach unserem Verfahren wird jedoch das Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure gleich mit Zinkpulver oder Zinkfeile im bedeckten Porzellantiegel ungefähr eine Viertelstunde lang geglüht, der schwammige Inhalt nach dem Abkühlen in einem Becherglas mit mäßig verd. Salzsäure (1 : 2) erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und demnach alles Zinn gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen, und vorsichtig eine entsprechende Menge gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist, und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blau gefärbt erscheint. Die nun mit dem mindestens anderthalbfachen Volumen Wasser verd. Flüssigkeit wird 24 Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltriert, zuerst mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser, und schließlich mit einer verdünnten heißen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da beim Waschen mit Wasser allein stets trübe Filtrate erhalten werden. Schließlich wird der getrocknete Niederschlag geglüht und die Wolframsäure gewogen. Im Filtrat, das frei von Wolfram ist, wird das Zinn ebenfalls als Sulfid durch H_2S in der Kälte gefällt.

Da man Wolframsäure und Zinnsäure in der Regel gemeinschaftlich abgeschieden erhalten kann, (siehe auch Preusser a. a. O.), so kann man sich damit begnügen, nur die Wolframsäure auf die vorher angegebene Art zu bestimmen und das Zinn-

Digitized by Google

oxyd aus der Gewichtsdifferenz zu rechnen. In diesem Falle ist das beschriebene Verfahren noch viel kürzer als das von Angenot angegebene.

Zur Untersuchung von Formaldehydpastillen.

Von Dr. Ernst Rüst, St. Gallen, Schweiz.

(Eingeg. d. 10./2. 1906.)

Das Trioxymethylen oder der „feste Formaldehyd" wird in der Desinfektionspraxis in immer steigendem Maße verwendet. Es empfiehlt sich deswegen, die verschiedenen im Handel befindlichen Produkte auf ihre Eignung zu genanntem Zwecke näher zu untersuchen. Bei der Wertbestimmung von Formaldehydpastillen kommt nicht allein der Gehalt an Formaldehyd in Betracht, sondern namentlich auch die Kohleabscheidung, die beim Verflüchtigen in der Wärme stattfindet. Manche Sorten Pastillen geben einen starken kohligen Rückstand, der am Boden des Verdampfungsgefäßes eine schlecht leitende Schicht bildet und verhindert, daß die Pastillen in der berechneten Zeit und mit der berechneten Menge Brennmaterial vollständig verdampfen, abgesehen davon, daß durch die zurückgebliebenen Produkte der Apparat stark verunreinigt wird. Für die praktische Untersuchung der Pastillen empfiehlt es sich, nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen folgende Werte zu bestimmen:

1. Gewicht der Pastillen. Eine größere Anzahl Pastillen wird gewogen und der Mittelwert berechnet. Die Pastillen sollen möglichst genau 1 g wiegen. Da sie beim praktischen Gebrauche abgezählt werden, so wird bei leichteren Pastillen zu wenig Formaldehyd entwickelt, während bei schwereren Tabletten ein unnützer Mehrverbrauch des nicht eben billigen Materials stattfindet.

2. Löslichkeit in heißem Wasser. Zu einer fein gepulverten Pastille wird ca. 100 ccm Wasser gegeben, dann wird die Lösung zum Kochen erhitzt und einige Zeit im Sieden erhalten. Gute Pastillen hinterlassen keinen Rückstand oder nur wenige weiße Flocken.

3. Reaktion der wässerigen Lösung. Die erhaltene Lösung wird mit einem Tropfen einer Phenolphtaleinlösung versetzt; falls sie sich dabei nicht rötet, gibt man einen Tropfen $^1/_{10}$-n. Alkali zu. Tritt jetzt Rotfärbung auf, so sind die Pastillen neutral. Technisch reines Trioxymethylen reagiert neutral. Bei Anwesenheit von Alkali oder Säure müssen diese zur folgenden Formaldehydbestimmung titrimetrisch bestimmt werden.

4. Formaldehyd. Diese Bestimmung wird am besten nach der von Blank und Finkenbeiner angegebenen und vom Verf. modifizierten Metode ausgeführt[1]). Ein gutes Produkt zeigt 95%—97% Formaldehyd; es gibt aber im Handel solche mit nur 85% Gehalt.

5. Kohliger Rückstand. In einer kleinen Platinschale werden 10 gewogene Pastillen mit dem Brenner so weit erhitzt, daß sie zu brennen anfangen. Dann läßt man sie ohne weitere Wärmezufuhr ruhig von selbst abbrennen. Der Rückstand wird gewogen. Brauchbare Pastillen sollen bei dieser Methode nicht viel über 0,1% Rückstand hinterlassen; solche mit 0,5% sind ganz unbrauchbar. Beim Verdampfen der Tabletten im Desinfektionsapparat findet allerdings keine Verbrennung statt; es hat sich aber gezeigt, daß mit dieser Schnellmethode Werte erhalten werden, die mit den in der Praxis auftretenden Rückständen parallel gehen.

6. Aschengehalt. Die unter 5. erhaltene Kohle wird verascht. Die Asche soll nicht mehr als 0,05—0,08% betragen. Die Reaktion sei neutral oder ganz schwach alkalisch.

Es ist auch empfehlenswert, auf die bei der Behandlung unter 5. auftretenden Verbrennungsgase zu achten. Bei der Untersuchung einer Anzahl Pastillensorten ist uns ein Produkt begegnet, das beim Verbrennen stark saure und nach Chlor riechende Gase, die Jodkaliumstärkepapier bläuten, entwickelte. Bei der Formaldehydbestimmung trat ein chloroformähnlicher Geruch auf.

Chemisches Laboratorium des Kantons St. Gallen.

1) Diese Z. **19**, 138 (1906).

Das Niedenführsche Intensivsystem.

II.

Von Dr. M. Neumann-Cronberg i. T.

(Eingeg. d. 30./1. 1906.)

Ich habe Direktor Fritz Lütys Artikel resp. Vortrag (diese Z. **18**, 1253 ff. [1905]) zum Gegenstand einer Kritik gemacht und hätte demnach von ihm, dem angegriffenen Autor, eine Entgegnung erwarten dürfen. Statt seiner antwortet H. H. Niedenführ. Damit ist aber die Frage gerechtfertigt, warum dieser sich von der für alle Wissenschaften üblichen Gepflogenheit emanzipiert, selber die publizistischen Besprechungen seiner Entdeckungen und Erfindungen zu übernehmen, und aus welchen Gründen er sie jemand übertragen hat, der sich in der Hauptsache auf die ihm gemachten Mitteilungen verlassen mußte. Inwieweit ein solches Verfahren geeignet ist, für kommende Fälle als unliebsamer Präzedenzfall zu dienen, überlasse ich der allgemeinen Beurteilung[1]).

So notwendig es war, diesen Punkt zur Sprache zu bringen, ich habe es ungern getan und würde es nicht getan haben, wenn H. H. Niedenführ in seiner Entgegnung (diese Z. **19**, 61 ff. [1906]) mich nicht auf das allerschwerste provoziert, wenn er mir nicht die Vorwürfe der Unsachlichkeit und der persönlichen Animosität gemacht und sich nicht gescheut hätte, sich in eine psychologische Unter-

1) Wir mußten Herrn Dr. Neumann das Wort auch zu einigen persönlichen Bemerkungen geben, bitten jedoch die Debatte von nun an im rein sachlichen Fahrwasser zu halten.
Die Redaktion.

Digitized by Google

suchung über die Motive einzulassen, die mich zu meinen kritischen Bemerkungen veranlaßt haben.

Zur Steuer der Wahrheit muß ich ihm deshalb die Versicherung geben, daß es zum mindesten vier Beweggründe gewesen, die meine Bedenken überwunden, mich direkt oder indirekt mit ihm in einen literarischen Streit einzulassen, von denen der kleinste nicht der war, der im obigen des näheren auseinandergesetzt wurde. Inwieweit sein Vorwurf zutrifft, daß in einem Einspruche seinerseits — um nicht den Eindruck zu erwecken, als ob dieser Einspruch Erfolg gehabt, wäre in loyaler Weise besser zu sagen gewesen, in der Einleitung des Beschwerdeverfahrens[2]), — gegen eine meiner Patentanmeldungen die Veranlassung zu meiner Abhandlung zu suchen sei, möge aus der Tatsache erhellen, daß ich jetzt erst von H. H. Niedenführ höre, daß er auch in diesem Falle für gut befunden, sich selbst als Interessenten zu decken und jemand anders als Einsprechenden etc. für sich vorzuschieben.

Ich bedaure lebhaft, daß es Niedenführ nicht möglich gewesen, auf meine streng sachlichen Angriffe sachlich zu antworten. Derartige Mittel, wie er sie gebraucht, dem Gegner die bona fides abzusprechen, sind auf wissenschaftlichem Gebiete ungewohnte Maßnahmen; selbst im struggle for life dürfte nur in Ausnahmefällen von Liebhabern zu ihnen gegriffen werden, und dann auch wohl nur, wenn in Ermangelung sachlicher Einwände weiter nichts zu sagen, oder wenn die Position so gefährdet erscheint, daß eben nicht mehr viel zu verlieren ist. Und was tun hier schließlich die Motive? Nicht sie sind maßgebend, sondern lediglich die Beweiskraft der gegen sein System vorgebrachten Argumente.

Ich beklage diese Art der Polemik; die Anerkennung wird man mir indes nicht versagen können, daß mein erster Artikel in keiner Weise Grund zu derartigen, persönlichen Ausfällen gegeben, und daß ich mich jetzt im Zustande der legitimen Abwehr befinde.

Wie schon Lütys Ausführungen Prof. Dr. Duisberg Veranlassung gaben zu konstatieren, daß die Einführung des Ventilators nicht Niedenführs Verdienst sei, so veranlaßten sie mich, diesen Faden weiter auszuspinnen, um der Legendenbildung vorzubeugen, als ob das Prinzip des Überdrucks in den Kammern, als ob die Zweiteilung des Glovers usw. Niedenführ zugeschrieben werden müsse.

Lüty sagt wörtlich (diese Z. **18**, 1256 [1905]): „Das D. R. P. hat nun dieselben in einfachster und erfolgreichster Weise beseitigt, indem H. H. Niedenführ, der Erfinder desselben, die Funktionen des Gloverapparates auf zwei Türme verteilte und den Zugerreger zwischen beide plazierte". Außerdem ist zu lesen: „So stehen wir gegenwärtig mit den Erfolgen des Verfahrens des D. R. P. 140 825 Resultaten gegenüber, die für die gesamte chemische Industrie von größter Bedeutung sind". Er sagt weiterhin S. 1261: „ein Kammersystem, nach Niedenführs Grundsätzen ausgeführt", das im übrigen „nicht nur erlaubt, schon existierende Systeme jeglicher Ausführungsweise mit minimalen Unkosten lukrativer zu machen, sondern auch die fehlerhaften wieder in Ordnung zu bringen".

Ich denke, das ist deutlich genug, und wenn Niedenführ in seiner Bescheidenheit, der Ansicht ist, daß sie übertrieben waren, so hätte er mit seinen Äußerungen, mir „beliebe es, ihm maßlose Selbstüberhebung anzudichten", und ich „erlaube mir, ihm Anmaßung unterzulegen", sich nicht an meine, sondern an Lütys Adresse wenden sollen. Da er das nicht tat, hatte ich das Recht anzunehmen, er sei mit ihnen einverstanden.

H. H. Niedenführs Bescheidenheit ist denn wirklich auch nur zu berechtigt, wenn er zugibt, seine Erfindung resp. sein System sei nichts als eine „Schlußfolgerung aus Ideen und Erfahrungen, die der Praxis der Schwefelsäureindustrie usw.", d. h. nichts als eine Kombination von an sich bekannten, erprobten Einzelheiten, die zu benutzen jedermann freisteht, um in der von mir angegebenen Weise erforderlichenfalls auf dieselbe Art zu arbeiten wie H. H. Niedenführ. Um über diese Einzelheiten ein klares Bild zu bekommen und um keinen Zweifel zu lassen, wem ihre Priorität gebührt, sei es gestattet sie aufzuzählen:

1. Idee der Intensivproduktion: Franzosen, besonders Benker.
2. Ventilator resp. Doppelventilator: Muldenhütte und Falding.
3. Doppelglover: Falding.
4. Obere Gaseinführung: Th. Meyer.
5. Überdruck in den Kammern: von jeher.
6. Hohe Kammern: Benker.
7. Plattenturm: Lunge.
8. Wassereinspritzung: Sprengel.
9. Gasreinigung: Rath, resp. Kontaktprozesse.

Es ist mir nicht beigefallen, das Faldingsche D. R. P. 76 691 und das Zannersche D. R. P. 134 661 mit dem D. R. P. 140 825 identifizieren zu wollen; ist doch in jenen beiden Verfahren mit keinem Wort von Ventilatoren die Rede. Ich habe lediglich gezeigt, daß ihre Kombination mit Ventilatoren in den Stand setzen würde, unter analogen Bedingungen zu arbeiten als nach dem Verfahren des D. R. P. 140 825, unter der Voraussetzung, daß der zweite Glover resp. Zanners Glover eben voller Glover und nicht lediglich Denitrifikator ist. In Faldings Konzentrator — gleichgültig, ob Säure von 65, 63 oder 61° Bé. erzielt wird, je nach der Menge der aufgegebenen Säure zur Größe des Systems — werden ebenso die Verunreinigungen zurückgehalten, werden in ähnlicher Weise die Gase gekühlt wie in Niedenführs Konzentrationsglover. Anstatt mit 70—80° wie bei Niedenführ würden die Gase hier mit etwa 150—180° in den 2. Turm treten können, die nach Bode (Lunge I., 588 [1903]) vollkommen genügen, um volle Gloverwirkung zu er-

[2]) Durch inzwischen erfolgte Patenterteilung ist auch das Beschwerdeverfahren zu Ungunsten Niedenführs entschieden worden.

Digitized by Google

zielen. Der Vorteil der Salpetersäureersparnis in dem von Niedenführ und mir (Pat.-Anm. Nr. 6190) vorgeschlagenen Sinne würde auch in diesem Falle zutreffen müssen, da bei Temperaturen von 150—180° ebenso wie bei jenen von 70—80° jede Reduktion der Stickoxyde zu N_2O und N ausgeschlossen sind. Weiterhin wird gezeigt werden, daß schon vom theoretischen Standpunkt aus ein derartiges Arbeiten erheblich empfehlenswerter und aussichtsreicher sein muß, als der Niedenführsche Vorschlag.

Niedenführ will dem Leser zur Beurteilung überlassen, in wieweit meine Behauptung berechtigt sei, daß der Einfluß der Verunreinigungen der Röstgase für den Salpetersäureverbrauch eines Kammersystems als „nicht ins Gewicht fallend" bezeichnet werden müsse. Ich bin ganz damit einverstanden, möchte aber nicht verfehlen darauf hinzuweisen, daß ich deutlich gesagt: „Auch trotz der Staubsammler, Staubkammern, Gasreinigung usw.". Die noch mit hinübergerissenen geringen Mengen Flugstaub werden wie sonst in dem oder den Glovern niedergeschlagen und kommen in beiden mit nitrosen Gasen und Flüssigkeiten in Berührung — im ersten allerdings mit schwächeren[3]) —, und nach ihrer weiteren Elimination deren letzten Reste im zweiten mit stark nitrosen. Die Unvollständigkeit der Fernhaltung des Flugstaubs von der Nitrose auf Grund des Verfahrens des D. R. P. 140 825 gibt Niedenführ übrigens selber zu, durch seine neueste Anmeldung Nr. 7013, in der er die den 1. Glover bereits passierten Flugstaubmengen, bevor sie in den Denitrierglover treten, durch aus den Kontaktprozessen bekannte Gasfilter usw. zurückhalten will. Wie weiter unten erwiesen werden wird, bedingt aber die Praxis des Niedenführschen Systems eine wiederholte Anwendung der zwischen Glover und Gay-Lussac zirkulierenden Berieselungssäure, die durch Konzentration eines nur sehr geringen Teils Kammersäure eine nur recht begrenzte Verjüngung erfährt und die an Verunreinigungen aller Art sich immer mehr anreichern muß. Niedenführ bringt demnach auch im zweiten Glover immer mehr arsenige Säure in Berührung mit der Nitrose, so daß in dieser Beziehung gegenüber diesem offenbaren Nachteil der angegebene Vorteil der „vorgereinigten Gase" als nicht recht verständlich bezeichnet werden muß. Schon aus diesem Grunde ist die dem ersten Glover folgende Gasreinigung als verfehlt zu kennzeichnen.

Seine diesbezüglichen Angriffe gegen mich stützt er offenbar auf die in jener Beschreibung (P. A. Nr. 7013) geäußerten Behauptungen, „daß das Arsen aus den Schwefligsäuregasen in einem Stadium des Verfahrens entfernt werde, in welchem die Einwirkung von Salpetersäure noch nicht stattfindet," und „da bei den bisherigen Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure das Arsen selbst durch die Einwirkung von Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert wurde, so wurde eine erhebliche Menge von Salpetersäure stets nutzlos verschwendet". In dieser Form ist nicht nur die erste Behauptung grundfalsch, wie erwiesen, sondern auch die zweite. Im Glover und in den Kammern kann bekanntlich die Oxydationswirkung der Salpetersäure auf arsenige Säure wegen der entgegenstehenden Reduktionswirkung der schwefligen Säure eine nur recht geringe sein. Die hierbei in derselben Weise wie bei der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure gebildeten Stickoxyde werden indeß im Verlauf des Kammerprozesses und im Gay-Lussac in gleicher Weise wieder nutzbar gemacht, bedeuten als solche also keine Verluste. Die für die Oxydation der As_2O_3 notwendigerweise ebenso einzusetzenden Salpetersäureverluste wie für die Oxydation der SO_2, sind bei dem kolossalen Überschuß von SO_2 über As_2O_3 aber so überaus minimale, daß sie mit Recht zu vernachlässigen sind, es sei denn, Niedenführ lege auch in dieser Beziehung Wert auf homöopathische Dosen. — Eine weit erheblichere Oxydationswirkung auf arsenige Säure als Glover und Kammer äußert der von schwefliger Säure nahezu freie Gay-Lussac. Ist die Annahme berechtigt, daß bei diesem Vorgang relativ viel nicht oxydier- und kondensierbares Stickoxydul entsteht, so würde sie einen weiteren Grund zur Ablehnung des Niedenführschen Systems bedeuten müssen, das wegen der fortlaufenden Wiederbenutzung der Berieselungssäure im Gay-Lussac immer größere Mengen arseniger Säure zur Oxydation bringt.

Hinsichtlich der Platzfrage des Ventilators habe ich meine Ansicht, die der Niedenführschen im allgemeinen entspricht, bereits geäußert; auch darin stimme ich ihm bei, daß ein gewisser Überdruck zur Überwindung stagnierender Gasmassen, zur besseren Mischung der Gase usw. in bezug auf die Produktion nicht ohne Einfluß sein könne; nur glaube ich nicht, daß einem Mehr von 3—4 mm jene Leistungen zuzuschreiben seien, wie Niedenführ behauptet, und die er lediglich für sich in Anspruch nimmt, und entschieden verwahren muß ich mich nochmals gegen die Zumutung, Fachleute glauben machen zu wollen, die durch einen Mehrdruck von 3—4 mm erzielte höhere Reaktionstätigkeit könne eine auch nur nachweisbare Wirkung haben. Das in diesem Punkte jetzt schon erheblich weniger sichere Auftreten Niedenführs legt übrigens die Vermutung nahe, er halte wenigstens in dieser Beziehung den Rückzug für geboten.

Daß bei einer Höhe von 2300 m über dem Meeresspiegel, also bei nur 577 mm Normalquecksilberdruck, d. h. bei 183 mm Quecksilbersäule oder bei ca. 2500 mm Wassersäule unter der Norm, die Raumleistung der Kammern eine erheblich geringere sein muß als auf Meereshöhe, dürfte nicht zu bestreiten sein. Gerade aber aus dem Umstande, daß bei einer derartigen Höhe die Fabrikation immer noch lohnend gewesen, daß die Produktion nicht auf Bruchteile eines kg gesunken — und das müßte der Fall sein, wären Lütys und Niedenführs Behauptungen richtig —, wird es ersichtlich, welcher Wert ihnen eben beizumessen ist. Bei dem Niedenführschen Plus an Überdruck von 4 mm Wassersäule müßte ein um etwa 3,4 m tieferes

[3]) In wieweit Lütys resp. Niedenführs Behauptungen zutreffend sind, diese Säure enthalte nur ca. 0,2% 36°iger Salpetersäure, wird weiter unten erörtert werden.

Digitized by Google

Niveau genügen, um ohne diesen künstlichen Überdruck in dieser Beziehung dieselben Resultate zu erzielen. Sollte es wirklich notwendig sein, noch ausführlicher hierauf einzugehen, um Niedenführ zu überzeugen, daß er sich in diesem für sein patentiertes Verfahren wesentlichen Punkte einer großen Selbsttäuschung hingegeben! Meinen Einwand, jedes Arbeiten mit außergewöhnlichem Überdruck habe nach einiger Zeit des Betriebes, sobald die geringsten Risse und Sprünge sich in den Kammern zeigen, von selbst aufzuhören, hat er vorgezogen mit Stillschweigen zu übergehen. In der Annahme, er akzeptiert diesen meinen Einwurf als unwiderlegbar, kann ich es mir nicht versagen, in bezug auf letzte beiden Fakta ihn an Horaz's schönen Spruch zu erinnern: „Parturiunt montes, nascetur ridiculus mus".

Wie fast alle Angriffe Niedenführs auf flüchtiger, resp. unverstandener Lektüre meiner Abhandlung beruhen, so auch der, ich hätte behauptet, der aus dem ersten Turm frei werdende Wasserdampf müsse im 2. Turm sämtlich kondensiert werden. Ich habe vielmehr gesagt: „Es liegt Gefahr vor, — unter der Voraussetzung, daß sämtliche Kammersäure zur Konzentration gelangt, was nach Lütys Ausführungen klugerweise nicht beabsichtigt zu sein scheint —, daß die aus dem Konzentrationsglover in den Denitrierglover übertretenden Wasserdämpfe.....mehr oder weniger zum Niederschlag kommen und die unten abfließende Säure mehr verdünnen werden, als der Konzentrationsglover nachher zu verdampfen vermag". Lüty basierte seine Berechnungen auf die Fabrikation von 60°iger Säure. Meine Forderung ist demnach berechtigt, daß Niedenführ nachweise, wie er imstande ist ohne besondere Kosten dieser Behauptung zu entsprechen. Aus seinen gewundenen Erklärungen: „Größere Mengen Kammersäure im 1. Apparat", „etwas Kammersäure im 2. Apparat", geht in keiner Weise hervor, er gedenke dieser Anforderung ohne weiteres gerecht zu werden. Schaltet er etwa Konzentrationspfannen ein, so wäre Lüty der Vorwurf zu machen, daß er diese besonderen Konzentrationskosten vernachlässigt habe, was um so weniger verzeihlich wäre, als er seine Berechnungen zu Vergleichen benutzte.

Schon aus dem Zugeständnis, praktischerweise es aufgegeben zu haben, im 2. Glover eine vollkommene Denitrierung zu erzielen (nach Lüty zieht man die Säure mit 0,2%(?) 36°iger HNO_3 ab), geht hervor, daß man im anderen Falle, wenn völlige Denitrierung erzwungen wird, derart dünne Säuren erhält, daß sie im 1. Glover nicht mehr zu konzentrieren sind. **Wo bleibt dann die Konzentration der Hauptmenge der Kammersäure?**

Meine damals rein theoretischen Bedenken fanden bereits eine Stütze durch Dr. Schliebs' Mitteilungen aus der Praxis, die zwei Fälle betrafen, in denen der Konzentrator ungenügende Verdampfungsleistung aufwies. Auf Niedenführs Widerlegungen zu antworten, muß ich natürlich Dr. Schliebs überlassen; ich bin jedoch in der Lage, zwei analoge Fälle hinzuzufügen, die weitere interessante Illustrationen zu diesem Punkte bieten.

Der erste betrifft die sowohl von Lüty als besonders jetzt wieder von Niedenführ angeführte Anlage in Roubaix (Wattrelos), in der es nach ihnen gelungen ist, die glänzenden Resultate zu erzielen, auf die Niedenführ sich in erster Linie als Referenz beruft. Es wird mir als ein Faktum mitgeteilt, bis nicht allzulange vor der Zeit des Lütyschen Vortrages seien trotz der hohen Eintrittstemperatur von 400° und mehr der Gase in den 1. Glover alle Bemühungen vergeblich gewesen, durch Konzentration in ihm eine genügend starke Gay-Lussacsäure zu erzielen, so daß diese durch Zusatz stärkerer Säure aus anderen Systemen gewonnen werden mußte. Erst durch Zwischenschaltung von großen Gasfiltern zwischen die Glover, die gleichzeitig als Kondensatoren dienten, und aus denen dauernd eine Säure von ca. 40° Bé. ablief, — ebenso wie aus dem Ventilator, wie Niedenführ angibt —, war es möglich, im 1. Turm eine Säure von 60° Bé. zu erhalten. — Niedenführ wird billigerweise wohl zugeben müssen, meine damalige Behauptung, — die unter der Voraussetzung abgegeben war, sämtliche Kammersäure gelange in die Glover zur Konzentration, — daß ein Teil des Wasserdampfes im 2. Glover sich kondensieren müsse, bedarf nicht einmal jener vorsichtigen Einschränkung, um dennoch berechtigt zu sein. — Hätte jene Säure von 40° Bé. nicht in der Düngerfabrikation Verwendung finden können, so hätte man sie verloren geben müssen. An eine völlige Konzentration der Kammersäure war unter diesen Umständen natürlich nicht im entferntesten zu denken, was dort, in einer Düngerfabrik, auch nicht verlangt wurde. Ob und in wieweit es später gelungen, die Konzentration der Gay-Lussacsäure auf eine rationellere Weise zu ermöglichen als durch das primitive Mittel von Kondensation zwischen den Glovern, wodurch die Gase auf eine Temperatur von 30—40° gebracht werden, die neben anderen Mängeln eine auch nur annähernd völlige Denitrierung der Nitrose im 2. Glover ausschließen muß, entzieht sich meiner Kenntnis.

Eine zweite Anlage, auf die die in Rede stehenden Nachteile und Unzuträglichkeiten teilweise noch heute zutreffen, ist im März vergangenen Jahres in Betrieb gekommen. Ich vermute, daß es dieselbe Anlage ist, von der Lüty auf S. 1260—1261 seines Vortrages sagt: „Von besonderem Interesse sind die Resultate des neuesten, nach dem Niedenführschen Verfahren in Betrieb genommenen Schwefelsäuresystems, das in demselben Gesamtarrangement und Dimensionen, wie das mit Fig. 3 illustrierte, ausgeführt wurde und sich von letzterem nur dadurch unterscheidet, daß bei ihm die Gase in die runde Kammer nicht tangential, sondern von der Decke aus eingeführt wurden. **Beide Anlagen zeigen das völlig gleiche Bild des Arbeitsverlaufes und der Produktionsleistungen**".

Daß diese Behauptung nichts weniger als den realen Verhältnissen entsprechen dürfte — es sei denn, Anlage nach Fig. 3 lasse gleichfalls erheblich zu wünschen übrig —, wird später gezeigt werden. Obwohl die Ofengase hier mit 450° in den 1. Glover treten und ihn mit ca. 80° verlassen, gelang es in ihm, wie man mir mitteilt, nicht, die aus dem

Digitized by Google

2. Glover ausfließende denitrierte Säure von 54 bis 55° Bé. auf die Gay-Lussacstärke zu bringen, so daß auch hier Säure aus anderen Systemen zu Hilfe genommen werden mußte unter Verwendung eines großen Teils der auf nur ca. 56° Bé. konz. alten Gay-Lussacsäure zu anderen Zwecken. Ich bin gern bereit, falls Niedenführ im Zweifel sein sollte, um welche Anlage es sich handelt, ihm diese namhaft zu machen, zumal jene Mitteilungen nicht allein zu Lütys obigen Behauptungen im Gegensatz zu stehen scheinen, sondern auch mit den jüngsten Versicherungen Niedenführs: „Heute kenne ich in dieser Beziehung keine Schwierigkeiten, vielmehr habe ich bei einem System in Österreich-Schlesien usw." ohne weiteres nicht in Einklang zu bringen sind.

Über $55^1/_2$° Bé. wird die aus dem 2. Glover abfließende Säure sofort nitros, bei 57—58° Bé. enthält sie in 1 Liter bis zu 12 g HNO_3 (im Durchschnitt 0,4—0,8% von 36°, nicht etwa 0,2% wie Lüty angab), so daß es nicht angängig ist, soll völlige Denitrierung erzielt werden, sie durch Zusatz von weniger dünner Säure stärker zu erhalten als 55° Bé. Grund ist offenbar die für Stärken von über 55° Bé. zu niedrige Eintrittstemperatur der Gase von nur 70—80°. In Übereinstimmung hiermit, als auch mit meiner früheren Annahme, geben Lüty und Niedenführ an (diese Z. **15**, 251 [1902]), die denitrierte Säure sei so zu halten, daß sie nur 54° Bé. stark würde. Außerdem sagen sie auch, daß von dieser denitrierten Säure nur ein Teil zur Berieselung des 1. Glovers zu verwenden sei, wo sie die Gase reinige und selber konzentriert werde.

Der Glover ist aber nicht nur ein Apparat zur Denitrierung der Nitrose, sondern er soll auch ein ganz hervorragender Schwefelsäurebildner sein, und dieser Voraussetzung scheint mir trotz der SO_2-reichen Gase bei einer Gaseintrittstemperatur von nur 70—80° nicht entsprochen zu sein.

Auf diesen speziellen Punkt ausführlicher einzugehen und ihn theoretisch zu begründen, würde für heute zu weit führen; ich muß mir dieses Thema für einen späteren Artikel vorbehalten. Heute sei nur daran erinnert, daß der um so viel fruchtbarere Schwefelsäurebildungsprozeß im Glover in ganz anderem Sinne und auf Grund anderer Voraussetzungen hinsichtlich der Temperatur usw. verläuft als der Kammerprozeß. Wenn aber, wie durch obige Fakta erwiesen, für gewisse uns hier interessierende Säurestärken die unterste Denitrierungsgrenze bei einer Temperatur von 70—80° der Eintrittsgase erreicht wird, muß eben das Denitrierungs- oder Reduktionsoptimum für diese Säurestärken höher liegen, von dessen möglichst Erreichen resp. Ausnützen in Verbindung mit dem sich möglichst Nähern an das Nitrosylschwefelsäurebildungs- oder Oxydationsoptimum ja die Kapazität des Glovers als Schwefelsäurebildners abhängt.

Wird die Wirkung des Glovers als Schwefelsäurebildner herabgesetzt, — das event. Faktum, daß die Gesamtproduktion des Systems gestiegen, kann dieses Argument nicht beeinflussen —, so wird es verständlich, daß seine scheinbare Konzentrationswirkung, die in erster Linie auf Aufnahme von im Glover gebildeter Schwefelsäure[4]) beruht, entsprechend vermindert werden muß. Niedenführ gibt übrigens selber an, bei Mitverdampfung größerer Mengen Kammersäure (?!) im 1. Glover, also bei Aufgabe dort etwa einer Säure von 56—58° Bé., würde im 2. Glover die Stärke der allein aufgegebenen Nitrose von 60—61° Bé. auf 58 bis 59° Bé. sinken. Das heißt nichts anderes, als daß in Berücksichtigung der bei einer Temperatur von 70—80° warmen Oxydationszone in die Kammer fortgeführten beträchtlichen Wasserdampfmengen, die Aufnahme durch gebildete Schwefelsäure nur eine ganz minimale ist im Gegensatz zu den großen Mengen Säure, die ein normaler Glover bildet. Da aber andererseits bei 58—59° Bé. und jener niedrigen Reduktionstemperatur von 70—80° völlige Denitrierung nicht im entferntesten erzielt wird, wird im 2. Glover noch etwas (!?) Kammersäure zugegeben, so daß unten eine Säure von 57° Bé. resultiert, die, wie wir wissen, immer noch beträchtliche Salpetersäuremengen enthält. Diese kommt nun im 1. Glover zur Konzentration, und zwar nach Niedenführ zusammen mit einer größeren Menge (?!) Kammersäure, so daß die Berieselungssäure hier etwa 56—56,5° Bé. (?) stark sein mag.

Lunge hat bereits darauf hingewiesen, daß die Konzentrationswirkung des Glovers durch Wasserverdampfung überschätzt worden ist. Die Erfahrung in Roubaix und in der von mir zitierten Anlage bestätigen seine Ansicht. Gelingt Niedenführ nun wirklich die Konzentration jener 56 bis 56,5 (?)° Bé.-Säure im 1. Glover, so ist es klar, daß sie besonders der bekannten Schwefelsäurebildung nach der Glovergleichung und dem Gloverprinzip zu verdanken ist, die bei Gegenwart der im 2. Glover nicht völlig denitrierten Nitrose, ihrem Gehalte von 0,4—0,8% HNO_3 und der Temperatur der heißen Eintrittsgase entsprechend, durch Anreicherung und Wasserverdampfung in alter Weise wirksam ist. Denn daß ein normaler Glover, der durch mehr oder weniger energische Reaktionstätigkeit entsprechende Wärmemengen produziert, bei derselben Gaseintrittstemperatur auch hinsichtlich der Wasserverdampfung erheblich leistungsfähiger sein muß, als ein lediglich im Sinne der Wasserverdampfung tätiger Turm, dürfte selbstverständlich sein. — Abgesehen davon, daß ein gewisser Teil der Salpetersäure den Versicherungen entgegen somit nicht den hohen Temperaturen und der Berührung mit Flugstaub entzogen wird, so arbeitet Niedenführ auch außerhalb des Rahmens seines eigenen Verfahrens, das laut Patentanspruch sich auf einen Konzentrator und einen Denitrifikator beschränkt. Hier sind aber ein völliger Glover und ein nachgestellter Vordenitrifikator vorhanden! Der Nachteil der Unmöglichkeit der Konzentration der gesamten Kammersäure wird aber verbleiben, und ich möchte behaupten, der Einfluß der unvorteil-

[4]) Lunges Ansicht (I., 592 [1903]), auch Anhydrid würde hier absorbiert, dürfte auf Grund der mit der Absorption des Kontaktanhydrids gemachten Erfahrungen eine Berichtigung wohl insofern angebracht erscheinen lassen, als es sich hier um nur Absorption des allergeringsten Teils des Anhydrids handeln kann.

Digitized by Google

haften Arbeitsbedingungen wird trotzdem so groß sein, daß die Menge der konz. Kammersäure nur geringfügig sein kann. Ein weiterer großer Nachteil dieses Arbeitsganges ist dann aber dadurch gegeben, daß der Gay-Lussacturm mit fast immer derselben Säure gespeist wird, die sich im 1. Glover an Eisensalzen, an Arsen usw. immer mehr anreichert, so daß nach einer gewissen Betriebszeit ihr Ersatz durch Säure aus anderen Systemen oder ihre umständliche Reinigung erforderlich wird.

Vorteilhafter würde sich meines Erachtens der Gang offenbar gestalten, wenn auf irgend eine Weise die Temperatur der Eintrittsgase in den 2. Glover so hoch gehalten werden könnte, daß sie etwa 130 bis 150° oder mehr betrüge; bei diesen Temperaturen würde der Gloverschwefelsäurebildungsprozeß in alter Weise einsetzen, und voraussichtlich würde sich so eine Anreicherung größerer Mengen Kammersäure ermöglichen lassen. Auf Grund dieser Ausführungen glaube ich ein Recht zu haben zu der Behauptung, Niedenführs Gloverteilung ist ein Unding, denn sein Denitrifikator denitriert unvollkommen, und sein Konzentrator leistet nicht im entferntesten das, was von einem normalen Glover in dieser Beziehung erwartet werden muß.

Niedenführs Auseinandersetzungen über Bleiabnutzung beim Arbeiten mit Intensivsystemen, die er mit apodiktischer Sicherheit „als Widerlegungen" bezeichnet, kann ich als solche nichts weniger als anerkennen. Abgesehen davon, daß seine Ansichten auch zu denen Lunges, wie gezeigt, im Gegensatz stehen, vermag ich nicht einzusehen, warum der allgemein gültige Satz: „Jeder Gegenstand erfährt durch größere Inanspruchnahme auch schnellere Abnützung", in bezug auf die Abnützung der Bleikammern nicht zutreffen soll.

Die Erkenntnis unserer Zeit geht immer mehr dahin, daß selbst „das Leben der Metalle" ein beschränktes sei, und daß ihr molekularer Zusammenhang desto schneller gelockert wird, je mehr sie Erschütterungen, Stößen usw. ausgesetzt sind, und je stärker und schneller diese erfolgen. Spröde Metalle unterliegen diesen Einflüssen natürlich erheblich schneller als nachgiebige und weiche. Es ist aber nur folgerichtig anzunehmen, daß auch das Blei ein entsprechendes Verhalten zeigen wird, d. h. daß es durch die bei stärkerem Drucke notwendigerweise auch stärkeren Vibrationen schneller in seinem molekularen Zusammenhang gelockert wird, so daß, wenn es durch diese Einflüsse auch keine direkte Tension zum Platzen oder Reißen zeigen mag, es doch den Bruch- und Reißbestrebungen und den chemischen Einflüssen auf die Dauer geringeren Widerstand wird entgegensetzen können. Ohne behaupten zu wollen, gerade dieser Umstand sei für jene Anlage in Roubaix zutreffend, so wird es mir doch als Faktum bezeichnet, daß schon nach kurzer Betriebszeit die Kammern dort ungewöhnlich stark mitgenommen waren, die umfassende Reparaturen benötigten, wie das auch E. Hartmann und F. Benker in ihrem jüngsten Aufsatze bestätigen (diese Z. **19**, 133 [1906].).

Abgesehen davon, daß durch Ventilatorenbetrieb der Kammergang zweifelsohne ein geregelterer und gleichmäßigerer wird, muß doch entschieden in Abrede gestellt werden, als ob Niedenführs Behauptungen berechtigt seien, daß ohne Ventilatorbetrieb unaufmerksame Bedienung, schroffe Varianten in der Salpetersäure- und Dampfzufuhr usw. an der Tagesordnung und Anläße zu frühzeitiger Bleiabnutzung gewesen. Was bedeuten diese in Beziehung auf Bleiabnutzung erzielten kleinen Vorteile gegen die oben und im folgenden angeführten großen Nachteile!

Niedenführs Behauptung, „bei träger Reaktion, kleiner Raumleistung" und „niedriger Gastemperatur" werde das Kammermaterial eher korrodiert, als beim Gegenteil, ist in dieser Form so haltlos, daß ich wirklich nicht verstehe, wie ein Fachmann sie aufstellen kann. Was er über die Möglichkeit der Salpetersäurebildung bei niedrigen Temperaturen sagt, traf wohl früher für die letzte Kammer zu, hat aber seit Einführung des Gay-Lussacturmes, besonders jetzt im Zeitalter der Intensivproduktion, selbst für diese keine Berechtigung mehr (Lunge I., 611 [1903]). An welcher Stelle gibt es denn in einem System (wenn nicht uralter Konstruktion) mit normalem Gange so niedrige Temperaturen, die niedriger sind, als die auch nach seinem Arbeitsgange sich ergebenden, oder die in dieser Hinsicht besonders zu fürchten wären? Gerade hohe Temperaturen, kräftige Reaktion, starke Raumausnutzung bedingen den Verschleiß des Bleimaterials, wie aus dem Verhalten der 1. Kammer hervorgeht. Um wieviel schneller müssen diese Faktoren sich noch bei dem Niedenführschen System geltend machen, bei dem ein wesentlicher Teil der im Glover nicht mehr in alter Weise stattfindenden Schwefelsäurebildung in die Kammern verlegt wird und diese weit über die bisher zulässige Grenze hinaus überlastet, bei dem nicht nur die Vibrationen durch höheren Druck die schützenden Bleisalzüberzüge zu zerreißen und neue Metallflächen bloßzulegen vermögen, sondern deren Wirkung auch geeignet ist, die molekulare Konstitution des Bleies zu lockern, so daß es chemischen Angriffen leichter zugänglich wird.

Werden diese Deduktionen als berechtigt anerkannt, so erübrigt sich die Frage der „ganz beträchtlich niedrigeren Reparaturkosten". Was tuts, wenn das Bleiquantum nur die Hälfte beträgt, und wenn die Notwendigkeit der Reparaturen so groß, und diese so umfassend sind, wie angenommen werden muß, und wie der Fall in Roubaix zu bestätigen scheint! Volle Veranlassung dürfte somit gegeben sein — ebenso wie man in Lütys Selbstkostenpreisaufstellung (diese Z. **18**, 1262 [1905]) die Amortisationsquote für 100 kg H_2SO_4 nicht auf 0,2672, sondern auf 0,4—0,5 M festzusetzen habe —, die Reparaturkosten nicht mit 0,0667, sondern mindestens mit 0,12 einzuschätzen.

Dabei darf nicht vergessen werden, daß auf Grund jener Aufstellung einer Produktion von 80000 kg 50iger Säure ein Vergleich überhaupt unzulässig ist, weil derartige Riesensysteme, wenn sie gebaut sind oder wenn sie gebaut werden sollten, nicht die Regel, sondern die allergrößte Ausnahme

Digitized by Google

wären. Hinsichtlich der Genauigkeit, mit der diese Aufstellung gemacht, sei übrigens noch darauf hingewiesen, daß von laufenden Lizenzgebühren resp. von der Amortisation eines einmaligen Lizenzhonorars mit keinem Worte oder Pfennig die Rede ist. Es ist doch nicht gut anzunehmen, Niedenführs Ansprüche für Erbauung einer solchen Anlage seien so klein, daß sie mit Recht zu vernachlässigen sind.

Nachdem ich so keine einzige der gegen meine Einwände gerichteten Ausführungen Niedenführs unberücksichtigt gelassen, glaube ich mit Recht behaupten zu dürfen, daß ich vollste Veranlassung habe, meine bisherigen Einwände in allen Punkten durchaus aufrecht zu erhalten.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, wie Lüty in seinem bekannten Vortrag wörtlich sagt: „Ein weiterer Vorzug des Verfahrens ist, daß es die Zusammenkombinierung verschiedener heterogener Ofensysteme und ebenso die gleichzeitige Verarbeitung verschiedener Schwefelrohstoffe anstandslos zuläßt. So hat Niedenführ in Roubaix (Wattrelos) 3 Ofensysteme...... ohne daß sich hieraus Betriebsschwierigkeiten ergaben......!" Weiterhin wird behauptet: „Vorher möge noch auf die Wichtigkeit des Verfahrens des D. R. P. 140 825 auch für alle bestehenden Anlagen verwiesen werden, daß nämlich dasselbe nicht nur erlaubt, schon existierende Systeme jeglicher Ausführungsweise mit minimalen Unkosten lukrativer zu gestalten, sondern auch die fehlerhaften Anlagen in Ordnung zu bringen".

Über die Anlage in Roubaix habe ich bereits berichtet, daß nach mir gewordenen Mitteilungen bis nicht unlange vor Lütys Vortrag die Schwierigkeiten bzgl. der Konzentration der Gay-Lussacsäure und erst recht der Kammersäure nicht gelöst waren. Ob das ursprünglich von Benker errichtete System wirklich eine so überaus geringe Leistung aufgewiesen, wie Niedenführ behauptet, so daß sein Eingreifen aus diesem Grunde erforderlich geworden, lasse ich, als nicht in der Lage, diese Behauptungen zu kontrollieren, dahingestellt. Ist, wie anzunehmen, das nicht der Fall, so dürfte die Berichtigung von beteiligter Seite wohl nicht lange auf sich warten lassen. Immerhin scheinen die in dieser Anlage damals erzielten Resultate — es wird mir auch berichtet, die Betriebsschwierigkeiten seien außerordentliche gewesen, und der Salpetersäureverbrauch habe 1,0—1,2% 36°iger Salpetersäure betragen —, nicht derart gewesen zu sein, daß sie Lüty zu jenen so empfehlenden Anpreisungen berechtigten. Auch am Schlusse seines gegenständlichen Artikels gibt Niedenführ an, daß er in nächster Zeit wieder Gelegenheit haben werde, über Betriebsresultate mit Anlagen für verschiedene Rohstoffe, die unter teilweisen recht heterogenen allgemeinen Verhältnissen arbeiten, zu berichten. Ich weiß dahingegen bestimmt, eine solche Anlage ist bereits im Laufe des vergangenen Sommers in Betrieb gekommen, und möchte demnach meiner Verwunderung Ausdruck geben, daß Niedenführ mit der Publizierung der für derartige Anlagen erzielten Resultate auf die Zukunft vertröstet, während ihm doch Gelegenheit gegeben ist, den Beweis seiner Behauptungen schon sofort anzutreten.

Ebenso wie für die Anlage in Roubaix fordere ich Niedenführ auf, auch über die zweite von Lüty erwähnte Anlage, die in Petrowitz (Österreich-Schlesien), nähere Mitteilungen zu machen, und wenn angängig, durch zeitlich getrennte Monatsresultate. Die Produktion soll hier 11—12 kg betragen; interessant wäre es aber, zu hören, mit welchen Mitteln sie erreicht wird, ob Plattentürme vorhanden, und welches das Verhältnis ihres Kubikinhaltes zum Kammerraum ist, wie hoch die Kammern sind, wieviel Salpetersäure bei jener Produktion im Umlauf und welches ihr Verlust ist, wieviel Kammersäure zur Konzentration gelangt, und mit wieviel Gehalt an Salpetersäure von 36° Bé. die aus dem 2. Glover ablaufende Säure von x° Bé. in den 1. Glover gelangt. Durch eine Reihe einfacher Versuche wird sich hier auch mit Leichtigkeit feststellen lassen, welchen Einfluß der höhere Überdruck auf die Produktion ausübt.

Daß derartig hohe Intensivproduktionen keineswegs lediglich Eigentümlichkeit des Niedenführschen Systems sind, — ein Faktum, auf das Dr. Schliebs bereits aufmerksam gemacht, — geht aus Faldings[5]) Mitteilung (Min. Ind., 602 [1901]) hervor, der berichtet, das Tangentialsystem in Baltimore habe ohne Ventilator, ohne Wasserzerstäubung und ohne Reaktionstürme eine Produktion von 6,2 kg H_2SO_4 gleich 10 kg 50°iger Säure geleistet. Mit jenen Hilfsmitteln müßte die Produktion, falls das empfehlenswert erschienen wäre, zweifelsohne mit Leichtigkeit auf 12—13 kg zu steigern gewesen sein.

Auch über die dritte von Lüty besprochene Tangentialanlage (Fig. 3), mit der Dr. Schliebs zu arbeiten Gelegenheit hatte, wären detaillierte Angaben erwünscht. Aus der durch Niedenführ publizierten Meinungsäußerung des Nachfolgers von Dr. Schliebs geht durchaus nicht hervor, daß dieser jenem außergewöhnlichem Überdruck von 3—4 mm Wassersäule einen ganz besonderen Einfluß auf die Produktion zuspricht.

Was im übrigen von Niedenführs Behauptungen und Versicherungen zu halten ist, möge folgende Gegenüberstellung zweier seiner Mitteilungen erweisen. Wir erfahren von ihm, jetzt im Jahre 1906, auf Grund seines persönlichen Eingreifens in die Leitung jenes letzten Systems, nach Dr. Schliebs Fortgang, sei die Produktion sofort eine viel bessere geworden, und 9,5 kg 50°iger Säure pro cbm Kammern- und Plattenturmraum seien erreicht worden, Leistungen, die er als solche bezeich-

[5]) Von Interesse wird es sein zu hören, was Falding, dessen Sachkenntnis und Erfahrungen Niedenführ anerkennt, in einem Schreiben an mich über Arbeiten mit Ventilatoren sagt: „I use the fans entirely and simply for maintaining a uniform and complete control of the draft or speed of the gas through the whole system. It is my experience that if the fans are used to materially increase the pressure in the chambers, that the results of such are disastrous." Dieses Urteil, dem alle mir bekannten maßgebenden Persönlichkeiten aus der Schwefelsäureindustrie bedingungslos zustimmen, bedeutet von autoritativer Seite eine glatte Ablehnung des Niedenführschen Systems.

Digitized by Google

net, wie sie keine der bisher erbauten Tangentialkammern aufzuweisen gehabt habe. Im krassen Gegensatz zu diesen Behauptungen stehen indes seine eigenen Angaben in Nr. 1 der von ihm herausgegebenen „Mitteilungen aus der Praxis chemischer Industrien" vom Jahre 1903: „Zur Charakterisierung der durch die Kombinierung von Bleikammern mit Plattentürmen heute erreichten Maximalleistungen führe ich an, daß bei einer von mir erbauten Anlage mit Meyerschen Tangentialkammern pro cbm Reaktionsraum 9—10 kg 50°iger Säure fabriziert wurden". Das ist nicht seine damalige Ansicht, die, eventuell als durch die Zeit überholt, heute zu widerrufen wäre, sondern das ist ein von ihm selbst konstatiertes Faktum, auf Grund dessen er gerade für jenes System Freunde geworben!! Dabei waren damals weder Ventilatoren im Betriebe, — natürlich gab es erst recht keinen außergewöhnlichen Überdruck —, noch wurde Wasserzerstäubung verwandt, ein Hilfsmittel, über dessen Verwendung Niedenführ sich übrigens in jenen Mitteilungen recht reserviert, ja sogar skeptisch äußert. Wären jene Hilfsmittel in rationeller Weise schon in diesem System auch ohne den außergewöhnlichen Überdruck, ohne die Ventilatorstellung zwischen zwei Glovern, in Anwendung gekommen, so würde wie im Baltimorer Falle die Produktion von 9 bis 10 kg leicht auf 12—13 kg zu steigern gewesen sein, wie sie Niedenführ später in seiner unter Fig. 3 beschriebenen Anlage tatsächlich erreicht haben will, die er aber nun als eine Folge der Einführung seines Verfahrens in Anspruch nimmt. Alle seine Deduktionen über die Wertlosigkeit des Tangentialprinzips zerfallen auf Grund dieses von ihm selbst mitgeteilten Faktums in ein Nichts.

Eine vierte Anlage, in der sein System zur Anwendung gekommen, ist die, von der Dr. Schliebs gleichfalls nichts Rühmenswertes zu erzählen weiß. Auf Niedenführs Widerlegung, die allerdings nur auf einen Punkt eingeht, zu antworten, ist aber Dr. Schliebs' Sache.

Eine weitere Anlage ist die von mir bereits erwähnte, im März 1905 in Betrieb gekommene, von der ich vermute, daß sie mit der vierten, von Lüty erwähnten, identisch sei. Man schreibt mir, daß ihre Leistungen in keiner Weise befriedigen. Nicht nur der Gloverbetrieb sei ein ungenügender (die aus dem 2. Glover abfließende Säure hat bei ca. 57,5° Bé. immer noch 0,4—0,8% 36°iger Salpetersäure, und Konzentration der Kammersäure ist fast ausgeschlossen), der Salpetersäureverbrauch sei nicht der erhoffte (etwa 0,9—1% HNO_3 von 36° Bé.), auch die Produktion bleibe weit unter der in Aussicht gestellten, d. h. sie betrage nur ca. 8 kg pro cbm Kammerraum ohne die Plattentürme, im Sommer noch weniger. — Niedenführ hat übrigens in diesem Falle die tangentiale Gaseinführung in die runden Kammern zu einer Deckeneinführung gemacht, eine Idee, die er, wenn auch nicht in dieser so doch in variierter Form nach Lüty (Vortrag diese Z. 18, 1260 [1905]) zum Gegenstand einer weiteren Patentanmeldung machen will, obwohl gerade die hier erzielten schlechteren Resultate (vgl. die von ihm selbst mitgeteilten Resultate mit Meyers Tangentialsystem vom Jahre 1903) ein weiterer Beweis für den Wert des Tangentialprinzips sind.

Habe ich in meiner Abhandlung Beweise für die von Lüty mitgeteilten Resultate verlangt, so war ich, — ich wiederhole es —, nachdem Niedenführ durch Lütys Publikationen in einer wissenschaftlichen Zeitschrift sein Verfahren zur Diskussion gestellt, nachdem er die Angelegenheit vor das Forum der Öffentlichkeit gebracht, dazu durchaus berechtigt. Auf Niedenführs jetzige Ausflucht, „ernstlichen Interessenten" wolle er gern Beweise zugänglich machen, bin ich genötigt zu antworten, er hätte dann logischerweise auch seine Anpreisungen lediglich an jene „ernsten Interessenten" richten, seine Publikationen auf den Inseratenteil chemischer Zeitschriften beschränken und die wissenschaftliche Öffentlichkeit mit seinen Publikationen meiden sollen. In seinen Behauptungen aber wissenschaftlich sein zu wollen und in seinen Beweisen rein geschäftsmäßig, ist eine Inkonsequenz.

Daß bei der Fülle der Widersprüche alle Veranlassung vorliegt, die Fakten ernstlich zu prüfen, geht aus Dr. Schliebs und den mir gewordenen und hier veröffentlichten Mitteilungen hervor.

Abgesehen davon, daß ich mehr wie je überzeugt bin, daß alle derartig übermäßig hohen Intensivproduktionen in bezug auf die lange Haltbarkeit, auf die Solidität der Kammern unrationell sind, abgesehen davon, daß diese unrationelle Wirtschaft aus den angegebenen Gründen (höherer Druck und Verlegung eines großen Teils der Produktion des Glovers in die Kammern) beim Niedenführschen System sich zu einer Art Raubwirtschaft herausbilden wird, abgesehen ferner davon, daß jedes Arbeiten mit außergewöhnlichem Überdruck nach wenigen Jahren Betriebszeit bei Entstehung der ersten Risse usw. von selbst unterbleiben muß, habe ich den Beweis erbracht, daß Niedenführ überhaupt nicht mehr unter den Bedingungen seines patentierten Verfahrens fabriziert, daß er sich vielmehr notgedrungen meinen in meiner vorigen Abhandlung gemachten Vorschlägen nähert, die jedermann instandsetzen, in gleicher Weise zu arbeiten wie er. Dazu liegt aber nicht die mindeste Veranlassung vor! Im Gegenteil! Der einzige eventuelle Vorteil, den Niedenführ erzielt, die geringe Ersparnis an Salpetersäure wird für die meisten Interessenten mehr als aufgewogen durch den erheblichen Nachteil, daß das System nur wenig 60°ige Säure liefern kann, wozu noch die Beschwerlichkeit der Reinigung der Gay-Lussacsäure von Eisensalzen usw. kommt.

Um dieselbe Produktion zu erzwingen wie Niedenführ, bedarf es keineswegs der Gloverteilung, des Arbeitens mit außergewöhnlichem Überdruck, wie aus Faldings und seinen eigenen Mitteilungen hervorgeht. Auch ohne die kostspielige Gloverteilung können andere in rationeller Anwendung all' der modernen Hilfsmittel und Erkenntnisse in bezug auf Kammer- und Turmdimensionierung und Gasführung dieselben Resultate erzielen.

Digitized by Google

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

W. Bahrdt. Ein neues Chronoskop zum Messen kleiner Zeiten und seine Verwendung. (Z. f. phys. u. chem. Unters. **18**, 129—140 [1905]).

Der Apparat besteht aus einem leicht drehbaren Rade von großer Masse, das durch ein an einem um seine Achse geschlungenen Faden befestigtes Gewicht in Drehung versetzt wird. Nachdem dieses beschleunigende Gewicht nach einer gewissen Zeit bis auf ein kleines Reibungsgewicht abgehoben ist, bewegt sich das Rad mit konstanter Drehungsgeschwindigkeit. An seinem Umfange ist ein Papierstreifen anzubringen, auf dem die Marken erhalten werden. Über dem höchsten Teile des (in vertikaler Ebene drehbaren) Rades befinden sich nebeneinander zwei Elektromagnete, die je nach Schaltung von einem eigenen Stromkreise eines Trockenelementes oder von dem gemeinsamen Stromkreise zweier Elemente durchflossen werden. Diese Elektromagnete tragen je einen kleinen Eisenstift mit nach unten gerichteter scharfer Spitze, welche beim Auffallen auf den oberen Teil der Radperipherie die Marken hervorbringen. Der Abstand der beiden Eisenstiftspitzen (der bei dem Apparat des Verf. 25 mm betrug) ist bei der Messung des bei irgend welchem Versuche erhaltenen Markenabstandes in Abzug zu bringen. Durch Benutzung eines dritten mit dem einen der beiden erwähnten Elektromagnete in Serie geschalteten Elektromagneten, der bei Stromöffnung eine vorher angezogene Eisenkugel durch eine bestimmte Höhe fallen läßt, die beim Aufschlagen auf ein Fallbrettchen den Strom des zweiten oberen Elektromagneten öffnet, wodurch der zweite Eisenstift fällt und seine Marke hervorbringt, und durch Veränderung des beschleunigenden Gewichts, wurde bei dem vom Verf. beschriebenen Apparate erreicht, daß einem Markenabstande von 1 mm (d. h. 25 + 1 mm) ein Zeitintervall von 0,001 Sekunden entspricht. Schätzt man noch Zehntelmillimeter, so erlaubt der Apparat Zeitintervalle von zehntausendstel Sekunden zu messen. Die Einzelheiten und Kontrollversuche müssen in dem Aufsatze selbst nachgesehen werden. Der Verf. beschreibt dann, wie mit Hilfe des Apparates die Gesetze des freien Falles experimentell hergeleitet, die Schwerebeschleunigung, der Einfluß des Luftwiderstandes, die Schallgeschwindigkeit, die Schwingungszahl einer gespannten Saite, sowie die Geschwindigkeiten von Geschossen gemessen werden können. *Cl.*

P. Heermann. Über die Berechtigung der Gesichts-, Geruchs- und Geschmacksempfindungen als analytische Daten. (Chem.-Ztg. **29**, 585—586. 31./5. 1905.)

Die Bedeutung des Gesichtssinnes bei titrimetrischen und kolorimetrischen Arbeiten ist voll gewürdigt; ebenso können Geruch und Geschmack, in richtiger Weise angewandt, gute Hilfsmittel der analytischen Prüfung werden. Der Verf. empfiehlt, diesem Gegenstande mehr Aufmerksamkeit zu widmen. *V.*

H. Bücler de Florin. Zur Bestimmung der Transparenz von Flüssigkeiten. (Chem.-Ztg. **29**, 567 bis 569. 24./5. 1905.)

Der Verf. beschreibt eine besonders konstruierte Lampe, welche in das Gewässer versenkt wird, dessen Transparenz bestimmt werden soll. Die mit zunehmender Höhe der Wasserschicht abnehmende Helligkeit der Lichtquelle wird photometrisch bestimmt. *V.*

F. A. Gooch. Die Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung[1]**.** (Z. anorg. Chem. **46**, 208—210. 19./8. [26./6.] 1905. New-Haven. U. S. A.)

In das übliche Papierfilter wird vor dem Filtrieren ein aus Platingaze zusammengefalteter Konus gelegt, der sich durch die Federkraft der Gaze fest an die Filterwand anschmiegt. Die Hauptmenge des Niederschlags kann nach dem Auswaschen mit dem Konus herausgenommen und zur Wiederauflösung in ein Becherglas oder ähnliches übergeführt werden. Geringe Mengen haften lose an dem Papierfilter und können leicht abgespritzt werden. Der Winkel des Konus ist zweckmäßig etwas kleiner als 60°. Für die Filtration von Aluminiumhydroxyd, Ferrihydroxyd und basischen Acetaten hat sich die Vorrichtung als sehr zweckmäßig und Zeit ersparend erwiesen. Für die Wiederauflösung gelatinöser oder kompakter Niederschläge auf dem G o o c h t i e g e l bedient man sich einer durchlochten Platinscheibe, die an einem einfachen Handgriff aus Platindraht leicht aus dem Filtertiegel herausgehoben werden kann. Die Scheibe wird vor dem Beginn der Filtration auf die Asbestschicht gelegt. Cuprosulfocyanid und Metallsulfide lassen sich auf diese Weise leicht lösen. *Sieverts.*

Hibbert Winslow Hill. Eine starke, sterilisierbare Dialysatormembran. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1058—1060. 23./6. 1905.)

Eine sehr widerstandsfähige, beliebig oft in kochendem Wasser oder in Dampf sterilisierbare Membran stellt Verf. in folgender Weise her. Man fertigt sich aus feinmaschigem Seidengewebe zunächst eine Form, welche der der gewünschten Membran entspricht. Etwaige Nähte müssen sehr sorgfältig (zwei oder mehrere Male) genäht werden. Diese Form taucht man in eine nahe an 100° heiße, wässerige Gelatinelösung (20—30%ig), bis das Gewebe vollständig durchzogen ist. Man nimmt den Rahmen dann heraus, läßt abtropfen und taucht ihn in eiskaltes Wasser, bis er erhärtet ist. Hierauf prüft man durch Füllen des Rahmens mit kaltem Wasser, ob keine Undichtigkeit vorhanden ist. Findet sich irgendwo ein Loch, so wandert der Rahmen nochmals in die Gelatinelösung. Anderenfalls gibt man ihn direkt in eiskaltes Formalin (40%) und läßt ihn darin etwa 14 Tage lang erhärten. Das geschieht am besten im Eisschrank. Nach dem Erhärten wird das Formalin in fließendem Wasser ausgewaschen oder auch ausgekocht, und die Membran ist gebrauchsfertig. *Mü.*

---

[1]) Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) übersetzt.

Digitized by Google

G. Bredig und **W. Fraenkel. Eine neue sehr empfindliche Wasserstoffionenkatalyse.** (Z. f. Elektrochem. **11**, 525—528. 18./8. [18./7.] 1905. Heidelberg.)

Der Diazoessigsäureäthylester zersetzt sich nach Curtius mit verdünnten Säuren quantitativ nach der Gleichung:

$$N_2CH.COOC_2H_5 + H_2O = N_2 + HOCH_2.COOC_2H_5.$$

Die nähere Untersuchung dieser Reaktion zeigte, daß sie zu den empfindlichsten Katalysen durch Wasserstoffionen gehört und sich bequem gasometrisch verfolgen läßt. Die Reaktion ist erster Ordnung, und ihre Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der H-Ionen. Man kann sie zur Bestimmung von äußerst kleinen H-Ionenkonzentrationen benutzen, wo die bisher bekannten Methoden (Zuckerinversion, Methylacetatkatalyse) nur schwierig zum Ziele führen. *Dr—*

W. Schloesser. Reduktion des bei der Temperatur t beobachteten Volumens von Titrierflüssigkeiten auf dasjenige bei der Normaltemperatur. (Chem.-Ztg. **29**, 509—510. 10./5. 1905.)

Der Verf. hat die Korrektionswerte für eine große Reihe der gebräuchlichen Maßflüssigkeiten auf die Normaltemperaturen 15 und 20° berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. *V.*

K. Hopfgartner. Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber. (Wiener Monatshefte **26**, 469—482. Mai. [3./2.] 1905. Innsbruck.)

Die Urprüfung von maßanalytischen Permanganatlösungen wird in der Weise vorgenommen, daß gewogene Mengen von reinem Silber in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von reinem Eisenalaun aufgelöst werden; das metallische Silber geht in Silberion über, und eine entsprechende Menge Ferriion gibt eine Ladungseinheit ab und geht in Ferroion über:

$$Ag + Fe^{\cdots} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \quad \text{resp.} \quad 2\ Ag + Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Ag_2SO_4 + 2\ FeSO_4.$$

Die Reaktion ist also umkehrbar; der Wert der Gleichgewichtskonstante, welcher etwas mit der Konzentration und mit der Verwendung von Eisenalaun statt Ferrisulfat veränderlich ist, wurde zu annähernd 0,004 gefunden. Schüttelt man z. B. eine Lösung von 0,1 bzw. 0,2 Grammatom Eisen im Liter mit 1,9 bzw. 2,8 g Silber oder weniger, so geht die ganze Menge allmählich in Lösung, und gleichzeitig enthält die Lösung die genau gleiche Anzahl von Ferroionen. Für die praktische Ausführung löst man also eine genau gewogene Menge Silber in einer Lösung von Eisenalaun hinreichend starker Konzentration unter Luftabschluß auf und titriert dann das entstandene Ferrosalz, welches seiner Menge nach genau berechnet werden kann, mit Permanganat; daraus kann weiter der „Eisenwert" der Permanganatlösung berechnet werden. Durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure drängt man die Hydrolyse des überschüssigen Ferrisalzes zurück. — Die Lösung des Silbers wird durch Erwärmen beschleunigt und geht genügend schnell vor sich. Das Verfahren erfordert keine besonderen Apparate, und seine Ergebnisse sind ebenso genau, wie bei anderen guten, aber umständlicheren Titerstellungsmethoden. Silber, welches aus reinem Silbersulfat durch Fällen der heißen Lösung mit chlorfreiem, in verd. Schwefelsäure gelösten Eisenvitriol gewonnen war, erwies sich für diese Zwecke am geeignetsten. *V.*

J. Sebelien. Zur Frage der Titerstellung von Normalsäuren. (Chem.-Ztg. **29**, 638—642. 14./6. 1905. Aas.)

Der Verf. behandelt die Brauchbarkeit von Soda und Natriumoxalat nach Soerensen als Urtitersubstanzen für die Einstellung von Säuren. Nach Ansicht des Verf. ist dem Natriumoxalat der Vorzug zu geben. (Vgl. hierzu Lunge, diese Z. **18**, 1525 ff. [1905].) *V.*

B. North und **W. Blakey. Darstellung von Titerschwefelsäure.** (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 395 bis 397. 29./4. [20./3.] 1905. Bradford.)

Die Verff. empfehlen, für die Titerstellung von Schwefelsäure reines Natriumbicarbonat anzuwende. Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten: ca. 400 g Natriumbicarbonat werden auf einem Saugtrichter so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Salz nach qualitativen Prüfungen rein ist, abgesehen von einem geringen Gehalt an Carbonat. Dann wird es auf Tontellern an der Luft getrocknet, fein zerrieben und in dünner Schicht mehrere Stunden einer feuchten Kohlensäureatmosphäre ausgesetzt, bis die Prüfung mit Phenolphtalein Abwesenheit von Carbonat anzeigt. Hierauf wird das Salz im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. In trocknem Zustand ist das Natriumbicarbonat lange frei von Carbonat zu erhalten; an feuchter Luft bildet sich Carbonat. Zur Titerstellung titriert man gewogene Mengen des so gewonnenen reinen Salzes mit der einzustellenden Schwefelsäure und Methylorange als Indikator. Die Umwandlung des Bicarbonats in Soda durch Glühen ist nicht empfehlenswert, da dabei stets etwas Natriumhydroxyd entsteht. Reine wasserfreie Soda konnten die Verff. nicht darstellen. (Vgl. hierzu Sörensen, Ref. dies. Z. **19**, 96 [1906].) *V.*

B. M. Margosches. Zur Verwendung des Benzols bzw. Toluols als Indikator in der Jodometrie. (Z. anal. Chem. **44**, 392—395. Juni 1905. [März]. Brünn.)

Der Verf. weist darauf hin, daß das von Schmezow (Z. anal. Chem. **44**, 85—88 [1905]; Ref. diese Z. **18**, 1773 [1905]) als Indikator für die Jodometrie empfohlene Benzol schon im Jahre 1852 von E. Moride (Compt. r. d. Acad. d. sciences **35**, 789) zu gleichem Zweck vorgeschlagen wurde. Toluol wurde schon von Ditz und Margosches (Chem.-Ztg. **28**, 1191 [1904]) als Indikator für Jod empfohlen. *V.*

C. Friedheim. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse. (Z. anal. Chem. **44**, 388—392. Juni 1905. [Februar.] Bern.)

Eine Kritik der von Jannasch vorgeschlagenen Trennungsmethoden mittels Wasserstoffsuperoxyd seitens des Verf. und E. Brühl (Z. anal. Chem. **38**, 681 [1899]) wird von Jannasch als unberechtigt bezeichnet. Trotzdem hat Jannasch in der 2. Auflage seines Lehrbuches Änderungen im Sinne dieser Kritik vorgenommen. *V.*

Digitized by Google

S. R. Benedict und **J. F. Snell. Ein Verfahren zum Nachweis der häufiger vorkommenden Säuren.** (J. Am. Chem. Soc. **27**, 736—744. Juni 1905. Cincinnati.)

Die Verff. teilen einen systematischen Analysengang zum Nachweis der häufiger vorkommenden Säuren mit, der mit den von B a i l e y und C a d y sowie von A b b e g und H e r z angegebenen Verfahren Ähnlichkeit hat; die Abänderungen bezwekken eine möglichst große Abkürzung des Analysenganges. *V.*

S. Dickson. Die Bestimmung von Sauerstoff in Kupfer. (Analyst **30**, 145—148. Mai. [1./3. 1905.])

Für die Bestimmung des Sauerstoffs im Kupfer durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und Auffaugen des entstandenen Wassers ist entweder große Hitze zum Schmelzen des Metalls oder sehr feine Zerteilung desselben erforderlich. Verf. fand, daß das Verfahren sehr vereinfacht wird, ohne an Genauigkeit zu verlieren, wenn man das Kupfer mit einem leicht schmelzenden Metall legiert. Demnach bringt man 10 g Kupfer in einem Stücke und 20 g Zinn, welches vorher im Wasserstoffstrom geschmolzen war, in das Porzellanverbrennungsrohr und erhitzt im Wasserstoffstrom zum Schmelzen. Die Anordnung der Apparate und das Aufsaugen des Wassers geschieht in üblicher Weise. *V.*

E. Maigret. Über die Löslichkeit von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd in Kochsalzlösungen mit und ohne Zusatz von Ätznatron; Anwendung zur Bestimmung und Trennung dieser beiden Körper. (Bll. Soc. Chim. Paris **33**, 631—634. 5./6. 1905.)

Der Verf. fand, daß in einer Lösung von 160 g Kochsalz und 0,8 g Ätznatron im Liter Magnesia vollständig unlöslich ist, während die Löslichkeit von Calciumoxyd noch 1,2 g beträgt. B e s t i m m u n g v o n M a g n e s i a i n G e g e n w a r t v o n K a l k: 100 ccm der zu prüfenden Lösung versetzt man in einem 1000 ccm-Kolben mit 10 ccm einer 8%igen Ätznatronlösung, welche durch Zusatz von Chlorbaryum von Kohlensäure befreit und mit $^2/_1$-n. Salzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator titriert wurde. Nach kräftigem Umschwenken füllt man mit 16%iger Kochsalzlösung zum Liter auf, filtriert durch ein Faltenfilter und titriert 500 ccm des Filtrats mit $^2/_1$-n. Salzsäure und Phenolphtaleïn. Die Zahl der verbrauchten ccm Säure mit 2 multipliziert, das Produkt um den Säureverbrauch der angewandten 10 ccm Natronlauge vermindert und die Differenz mit 0,95 multipliziert, ergibt den Gehalt an Chlormagnesium im Liter. — B e s t i m m u n g v o n K a l k u n d M a g n e s i a: 100 ccm der zu prüfenden Lösung bringt man in einen 200 ccm-Kolben und fügt 20 ccm einer Lösung hinzu, welche 100 g Soda und 20 g Ätznatron im Liter enthält und mit $^2/_1$-n. Salzsäure und Tropäolin als Indihator titriert ist. Man erhitzt zum Sieden, kühlt in fließendem Wasser ab und füllt mit 16%ger Kochsalzlösung zur Marke auf.; 100 ccm der filtrierten Flüssigkeit werden mit $^2/_1$-n. Salzsäure und Tropäolin titriert. Die Zahl der verbrauchten ccm Säure wird mit 2 multipliziert und das Produkt um den Säureverbrauch der 20 ccm Lauge vermindert; die Differenz entspricht dem Säureverbrauch von Kalk und Magnesia. Zieht man noch den oben ermittelten Wert für Magnesia allein ab, so ergibt die Differenz, mit 1,36 multipliziert, den Gehalt an Calciumsulfat im Liter. *V.*

Ernst Heinrich Schultze. Zuverlässige Schnellmethoden zur Bestimmung von Kalk, Kali und Phosphorsäure. (Chem.-Ztg. **29**, 508—509. 10./5. 1905. Halle a. S.)

Vorschriften für die titrimetrische Bestimmung von Calciumoxyd in Kalksteinen, Mergeln, gebr. Kalken, Zementen und beliebigen Kalkmischungen, für eine abgekürzte Kalibestimmung in Kainiten und 40%igen Kaliumsalzen und für titrimetrische Bestimmungen der Phosphorsäure in allen Phosphaten. *V.*

L. de Konink. Prüfung des Zinkoxydes für die Mangantitration. (Stahl u. Eisen **25**, 722. 15./6.)

2—3 g ZnO werden mit einer Lösung von 0,5—1,0 g Eisenalaun verrieben, und $^1/_5$-n. H_2SO_4 bis zur Lösung zugesetzt. Ein Tropfen $KMnO_4$ soll bei genügender Reinheit Rosafärbung hervorrufen. Enthält das ZnO Sulfid oder Metall, so wird das Eisenoxydsalz zu Oxydul reduziert, und dieses entfärbt $KMnO_4$. Eine direkte Einwirkung von $KMnO_4$ auf die Verunreinigungen findet fast gar nicht statt. *Ditz.*

A. A. Noyes und **W. H. Whitcomb. Die Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetatlösungen.** (J. Am. Chem. Soc. **27**, 747—759. Juni [20./4.] 1905.)

Neue Messungen der Leitfähigkeit von Bleiacetatlösungen bei 25° zwischen $^1/_2$- und $^1/_{192}$-normal ergaben, daß dieses Salz in abnorm geringem Grade ionisiert ist. Qualitative Überführungsversuche mit gesättigten Lösungen von Bleisulfat in n.-Ammoniumacetatlösungen zeigten, daß das Blei in diesen Lösungen nicht in erheblichem Maße in Form positiver oder negativer Ionen vorhanden ist. Die Löslichkeit des Bleisulfats (in Millimol per Liter) wurde gefunden zu 2,1 in 0,104 n.-Ammoniumacetatlösung, zu 4,55 in 0,207 normaler Lösung und zu 10,1 in 0,414 normaler Lösung. Die Löslichkeit ist erheblich größer als in reinem Wasser (0,134 Millimol per Liter, nach B ö t t g e r) und ist annähernd proportional der Konzentration des Ammoniumacetats. Vorläufige vergleichende Versuche mit Natriumacetat- und Ammoniumacetatlösungen zeigten, daß die Löslichkeit des Bleisulfats in den Lösungen dieser Salze von etwa gleicher Größe ist. — Die größere Löslichkeit des Bleisulfats in Acetatlösungen beruht hauptsächlich auf der Bildung undissoziierten Bleiacetats. *V.*

Vaubel und **Bartelt. Beitrag zur Bestimmung der Borsäure.** (Chem.-Ztg. **29**, 629—630. 10./6. 1905. Darmstadt.)

Die bei Einwirkung von Borsäure auf Kurkumapapier entstehende rotbraune Färbung schlägt beim Behandeln mit Natronlauge in eine andere Färbung um, die nach Beobachtungen der Verff. stets grünschwarz bis grünbraun ist und beim Trocknen rein braun wird. Von der Färbung, die Natronlauge allein bewirkt, ist diese Färbung scharf zu unterscheiden. — Bei der Titration der Borsäure bei Anwesenheit von Glycerin ist zu beachten,

Digitized by Google

daß stets genügend Glycerin vorhanden ist. Phosphorsäure darf nicht vorhanden sein. Kohlensäure, schweflige Säure und Stickoxyde müssen vor der Titration weggekocht werden. Andere Säuren werden nach Zusatz von Dimethylaminorange neutralisiert, und dann erst wird nach Zusatz von Glycerin und Phenolphtalein die Borsäure titriert. *V.*

Al. Batěk. Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit. (Z. anorg. Chem. **45**, 87—88, 27./4. [3./4.] 1905. Pilsen.)

Der Verf. bemerkt im Anschluß an die Arbeit von Großmann (Z. anorg. Chem. **44**, 228; Referat diese Z. **18**, 1271 [1905]), daß er in einer der böhmischen Akademie der Wissenschaften in Prag am 2. Mai 1902 vorgelegten Arbeit über: „Die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf basische Sulfate der Edelerden der Ceritgruppe", berichtet habe. Dabei wurde durch wiederholte Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die in Wasser suspendierten basischen Sulfate der Erden ein von Didym praktisch freies Sulfat erhalten. Das Neodym- und Praseodymsulfat geht dabei leichter in das leichtlösliche normale Sulfat über als das entsprechende Cersalz. *Sieverts.*

Eduard Jordis. Über Silikatanalyse I. (Z. anorg. Chem. **45**, 362—367. 8./7. [12./5.] 1905. Erlangen.)

Der Verf. sucht, im Anschluß an seine Untersuchungen: „Über Kieselsäure", folgende Fragen zu beantworten: 1. Wie weit läßt sich im üblichen Analysengang die Genauigkeit treiben? 2. Welche Folgen haben bestimmte Abweichungen vom üblichen Analysengang? 3. Welche Fehlerquellen liegen vor, und wie lassen sie sich vermeiden? Die Analysen von Ba-, Sr- und Ca-Silikaten ergaben stets ein Minus an SiO_2. Die Hauptursache der Differenz ist die Löslichkeit der Kieselsäure und ihr Übergehen in die Filtrate. Dafür tritt Kompensation ein durch die Eigenschaft des Siliciumdioxyds, Alkali und Mineralsäuren in glühbeständiger Form zurück zu halten. Gewöhnlich wird man deshalb die Filtrate vernachlässigen können. Ist das nicht angängig, so sind sehr reine Reagenzien anzuwenden, die Lösungen frisch mit neu destilliertem Wasser herzustellen, und Porzellanschalen beim Eindampfen zu vermeiden. Das geglühte Siliciumdioxyd ist durch mehrfaches Abrauchen mit Wasser von zurückgehaltener Mineralsäure zu befreien. Über den Einfluß des Eisens und der Alkalien wird der Verf. später berichten. Die Angabe von Kéhrmann (Z. anorg. Chem. **39**, 105 [1904]), daß Kieselsäure im Moment der Abscheidung durch Säuren flüchtig sei, hält der Verf. für einen Irrtum. *Sieverts.*

C. Friedheim und **A. Pinagel. Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren.** (Z. anorg. Chem. **45**, 410—411. 8./7. [6./6.] 1905. Bern.)

Kehrmann (Z. anorg. Chem. **39**, 98 [1904]) und Flürschheim (Dissertation Heidelberg, S. 34) haben einen Verlust von SiO_2 bei ihren Analysen auf eine Verflüchtigung von Kieselsäure zurückgeführt; die Kieselsäure soll sich bei ihrer Abscheidung aus alkalischer Lösung mit HCl oder HNO_3 im „status nascens" verflüchtigen. Die Verff. haben die Versuche nachgeprüft und bei Anwendung der üblichen Vorsichtsmaßregeln (Erhitzen des Siliciumdioxyds auf 150° und Auswaschen mit HCl-haltigem Wasser) gefunden, daß der Verlust an SiO_2 durch Übergehen der Kieselsäure in das Filtrat verursacht wird. (Vergl. hierzu auch das vorstehende Referat. *Sieverts.*

Ferd. Seemann. Studien über die quantitative Bestimmung und Trennung der Kieselsäure und des Fluors. (Z. anal. Chem. **44**, 343—387. Juni 1905. Prag.)

Die Bestimmung von Kieselsäure und Fluor nebeneinander hat der Verf. eingehend mit folgendem Ergebnis studiert. Die Abscheidung der Kieselsäure mit Quecksilberoxydammoniumcarbonat ist, wenn die mit dem Reagens im Überschusse versetzte Lösung 1—2mal zur Trockne verdampft wird, die vollkommenste. Sie bietet auch die einfachste Wägung des Kieselsäureanhydrids, das durch direktes Glühen des durch Abfiltrieren und Auswaschen gereinigten Niederschlags erhalten werden kann. Die Fällung der Kieselsäure mit ammoniakalischer Zinklösung steht diesem Verfahren nicht nur in bezug auf die Genauigkeit der Resultate, sondern auch in bezug auf die Einfachheit des Verfahrens nach. Die Abscheidung der Kieselsäure ohne Eindampfen der Flüssigkeit aus alkalischer Lösung ergibt wegen der Löslichkeit des kolloidalen Kieselsäurehydrates ungenügende Resultate. Zusatz von neutralen Salzen erniedrigt zwar die Löslichkeit der kolloidalen Kieselsäure, hebt dieselbe aber nicht vollständig auf. Das beschriebene Verfahren der Fällung mit Quecksilberoxydammoniumcarbonat eignet sich vortrefflich für die Trennung der Kieselsäure von Fluor, da es nach der Abscheidung der Kieselsäure eine Lösung liefert, in welcher das Fluor direkt bestimmt werden kann. Die Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid und Wägung ist nicht empfehlenswert, und ist für diese Bestimmung entweder die Methode von Fresenius, Brandl, Oettel oder jene von Carnot oder Offermann vorzuziehen. *V.*

P. Truchot. Die Bestimmung der Titansäure in Mineralien. (Revue générale de Chimie pure et applique, 00, 173—176. Mai. 1905.)

Der Verf. bespricht verschiedene bekannte Verfahren zur Bestimmung der Titansäure in Mineralien. Für den qualitativen Nachweis werden die Methoden von Levy, Weller und Jorissen empfohlen. Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung wird besonders die von Tourel anempfohlen, doch führt der Verf. die Reduktion mit schwefliger Säure in essigsaurer, nicht in ameisensaurer Lösung aus. Auch die Methode von Arnold, modifiziert nach Morgan ist gut brauchbar. Die volumetrischen Verfahren von Wells und Mitchell, Pisani und Baud sind weniger empfehlenswert. *V.*

R. W. Gray. Das Atomgewicht des Stickstoffs. Vorläufige Mitteilung. (Proc. Chem. Soc. **21**, 156 bis 157. 12./5. 1905.)

Der Verf. hat das Atomgewicht des Stickstoffs neu bestimmt aus der relativen Dichte und Kompressibilität von Stickoxyd und Sauerstoff sowie aus der Zersetzung des Stickoxyds durch fein verteiltes

Digitized by Google

Nickel. Das Gewicht eines Liters reinen Stickoxyds wurde als Mittel aus 10 Bestimmungen zu 1,3406 g gefunden, woraus sich mit Hilfe der Berthelotschen Formel das Molekulargewicht des Stickoxyds zu 30,005 und des Atomgewicht des Stickstoffs zu 14,005 berechnet. Aus der Analyse des Stickoxyds ergab sich als Mittel aus sechs Bestimmungen 14,006 für das Atomgewicht des Stickoxyds. Die so ermittelten Werte sind also niedriger als die Stassche Bestimmung, welche 14,055 ergab, stimmen dagegen überein mit den Beobachtungen von Guye und Rayleigh (14,010 als Maximalwert), Leduc (14,000) und Guye und Pintza (13,990). *V.*

Trillat und **Turchet. Ein neues Verfahren zum Nachweis von Ammoniak; Anwendung desselben zur Prüfung von Wasser.** (Ann. chim. anal. appl. **10**, 179—182. Mai. 1905. cf. Bll. Soc. Chim. Paris **33**, 304—308 u. 308—310; Ref. diese Z. **19**, 98 [1906].) *V.*

G. Barbieri. Volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure mittels vierwertigen Cers. (Chem.-Ztg. **29**, 668—669. 21./6. 1905. Ferrara.)

Cerisulfat und Kaliumnitrit setzen sich um nach der Gleichung:

$$2Ce(SO_4)_2 + KNO_2 + H_2O = Ce_2(SO_4)_3 + KNO_3 + H_2SO_4.$$

Dieses Verhalten gestattet eine titrimetrische Bestimmung von Nitriten. Das Verschwinden der gelben Farbe des Cerisalzes zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Man kann auch einen Überschuß an Cerisalz anwenden und den Überschuß nach Zusatz von Jodkalium durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmen. Der Titer der Cerisalzlösung wird auf jodometrischem Wege nach Knorre ermittelt. *V.*

F. Winteler. Über Gehaltsbestimmung hochkonzentrierter Salpetersäure. (Chem.-Ztg. **29**, 689. 28./6. 1905.)

Da ein Gehalt an salpetriger Säure das spez. Gew. der Salpetersäure in sehr erheblichem Maße beeinflußt, hat der Verf. mit reinster Salpetersäure eine neue Tabelle der spez. Gewichte von Säuren von 86,3%—99,7% ausgearbeitet. Die gefundenen Werte weichen erheblich von den von Lunge und Rey mitgeteilten Zahlen ab. Die mit Hilfe der neuen Tabelle ermittelten Gehalte stimmen aber mit den auf titrimetrischem Wege gefundenen überein. *V.*

K. K. Järvinen. Über die Bestimmung von Magnesium und Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. (Z. anal. Chem. **44**, 333—342. Juni 1905. [Februar.] Helsingfors.)

Der Verf. hat die Bestimmung von Magnesium und Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat eingehend studiert und gefunden, daß man die besten Resultate erhält, wenn man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Man erhitzt die mit 20 bis 30 ccm 10%igem Ammoniak versetzte Flüssigkeit zum Sieden, fügt tropfenweise Ammoniumphosphatlösung hinzu, versetzt mit Ammoniak und läßt erkalten. Ammoniumsalze können in beliebiger Menge — mindestens 2—3 g — vorhanden sein; auch geringe Mengen von Ammoniumoxalat stören nicht; der Niederschlag fällt grobkristallinisch aus. Dasselbe Verfahren eignet sich umgekehrt zur Phosphorsäurebestimmung. *V.*

O. Seib. Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten. (Z. anal. Chem. **44**, 397—398. Juni 1905. Neerpelt, Belgien.)

Zur Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten gibt der Verf. ein Verfahren an, welches dieselben Resultate gibt, wie die offizielle Petermannsche Methode, dabei aber schneller zum Ziele führt. 2,5 g Superphosphat werden mit 10 ccm einer noch warmen Mischung von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 80 ccm Wasser zusammengerieben; die Flüssigkeit wird in einen 1/4-Literkolben gegossen. Diese Operation wird noch dreimal wiederholt; dann wird der Rest des Superphosphats mit der restierenden Säure in den Kolben gebracht. Nach 1/2stündigem Schütteln füllt man zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrates, wie üblich, die Phosphorsäure. *V.*

H. Cantoni und **J. Chautems. Über eine neue Methode zur Trennung des Arsens.** (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 213—214. Juni 1905. Genf.)

Friedheim und Michaelis verwenden zur Reduktion der Arsensäure bei der Destillation mit Salzsäure Methylalkohol (Berl. Berichte **28**, 1414 [1895]). Dabei destilliert aber auch Antimon über, wenn die Destillation nicht in einem bestimmten Augenblick abgebrochen wird. Die Verff. haben nun gefunden, daß aus einem Gemisch von arseniger Säure, konz. Salzsäure und Methylalkohol das Arsen — wahrscheinlich als Methylester der arsenigen Säure — schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Luftstrom quantitativ abgetrieben werden kann. Antimon ist unter diesen Bedingungen nicht flüchtig. Die Verff. stellen weitere Versuche in Aussicht und machen darauf aufmerksam, daß diese Reaktion für forense Zwecke von Nutzen sein kann, da sie erlaubt, arsenige Säure vollständig in der Kälte auszutreiben. *V.*

Charles E. Caspari und **Leo Suppan. Eine bequeme Methode für die Bestimmung von Arsentrioxyd.** (Transactions Am. Pharm. Association, Atlantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 490—491. 4.—9./9. 1905.)

Die gegenwärtig für die Bestimmung von Arsentrioxyd angewendeten Jodmethoden sind mit Zeitverlust verbunden, wenn das Trioxyd bei gewöhnlichen Temperaturen in Natriumbicarbonat aufgelöst wird, oder fehlerhaft infolge der Einwirkung von Jod auf Natriumcarbonat, welches aus dem Bicarbonat gebildet wird, wenn die Lösung bei höheren Temperaturen vor sich geht. Die von den Verf. beschriebene Methode sucht diese Schwierigkeiten zu beseitigen und ermöglicht, die Bestimmung innerhalb 10 Minuten mit einem Maximalfehler von 0,2% auszuführen. *D.*

H. Mennicke. Über die Schwefelbestimmung in Kiesabbränden. (Chem.-Ztg. **29**, 495. 3./5. 1905. Leipzig.)

Der Verf. bemerkt zu der Abhandlung gleichen Inhalts von K. Jene (Chem.-Ztg. **29**, 362; ref. diese Z. **19**, 100), daß die Aufschlußmethode mit Königswasser für die Kontrolle des Röstbetriebes weit wichtiger sei, als die durch Schmelzen mit Soda oder Natriumsuperoxyd, da erstere den noch nutzbaren

Digitized by Google

Schwefel angibt, während letztere nur einseitige Resultate liefert. *V.*

B. N. Gottlieb. Zur Schwefelbestimmung in Kiesabbränden. (Chem.-Ztg. **29**, 688—689. 28./6. 1905.)

Der Verf. bemerkt zu der Veröffentlichung gleichen Inhalts von K. Jene (Ref. diese Z. **19**, 100 [1906]), daß die nasse Oxydationsmethode ihre volle Berechtigung habe für Schwefelsäurefabriken, da sie den für diese Fabrikation nicht nutzbaren Schwefel, welcher durch einen Baryum- oder Bleigehalt der Kiese gebunden wird, auch nicht mit anzeigt. Die Schmelzmethode gibt dagegen den Gesamtschwefelgehalt an und ist sehr brauchbar, wenn es sich darum handelt, diesen zu bestimmen. *V.*

C. Friedheim, W. H. Henderson und **A. Pinagel. Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silikowolframate.** (Z. anorg. Chem. **45**, 396—409. 8./7. [6./6.] 1905. Bern.)

Das von Friedheim und Castendyck (Berl. Berichte **33**, 1611 [1900]) für die Trennung des Siliciumdioxyds von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd ausgearbeitete Verfahren wenden die Verff. für die Scheidung des Siliciumdioxyds von Wolframtrioxyd an. Das in einem Platinschiffchen befindliche, zuvor bei mäßiger Temperatur geglühte Gemisch der Oxyde wird in einem Strom trokkenen, luftfreien Chlorwasserstoffs auf nahezu „kirschrot Glühhitze" erwärmt, dabei verflüchtigt sich das Wolframtrioxyd. Das Sublimat bleibt zum Teil in dem umgebenden Glasrohre haften, der Rest wird in einer mit starker Salzsäure gefüllten, angeschliffenen Vorlage aufgefangen. Das Prinzip der Methode ist schon früher von Périllon (Bull. Soc. l'indust. minér. 1884, Heft 1) angegeben worden, aber scheinbar in Vergessenheit geraten. Das Verfahren ist, wie die Beleganalysen dartun, der älteren Trennungsmethode — Behandeln des Oxydgemisches mit Fluorwasserstoffsäure — überlegen. Auf die Einzelheiten kann hier nur hingewiesen werden. *Sieverts.*

Jar. Milbauer und **R. Hac. Bestimmung von Jodcyan neben Jod.** (Z. anal. Chem. **44**, 286—292. Mai. 1905. Prag.)

Die Methode beruht auf der Bestimmung des Stickstoffs des Jodcyans nach Kjeldahl. Das zu untersuchende Jod wird in einer Reibschale innig mit konz. Schwefelsäure verrieben, dann mit Schwefelsäure in einen Kjeldahlschen Kolben gespült und vorsichtig erwärmt. Nachdem alles Jod übersublimiert ist, erhitzt man stärker und führt die Verbrennung des Jodcyans mit konz. Schwefelsäure in üblicher Weise durch. Alle von den Verff. untersuchten Proben von käuflichem Jod enthielten kein Jodcyan und nur Spuren von Stickstoff. *V.*

J. A. N. Friend. Die Bestimmung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat. (J. Chem. Soc. **87**, 738—740. Mai. 1905. Watford.)

In verd. Lösungen macht Kaliumpersulfat aus Jodkalium nur sehr langsam Jod frei, so daß unter gewissen Bedingungen kleine Mengen Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat, dessen Menge nicht größer als 0,08 g auf 150 ccm sein darf, jodometrisch genau bestimmt werden können. Es darf nur ein geringer Überschuß an Jodkalium angewandt werden, und es soll nur wenig überschüssige Säure vorhanden sein. *V.*

J. W. Leather. Die Bestimmung geringer Mengen von Eisen. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 385—387. 29./4. [3./4.] 1905.)

Bei kolorimetrischen Bestimmungen des Eisens in Wässern mit Ferrocyankalium resp. Rhodanammonium ist zu beachten, daß die Stärke der auftretenden Färbungen bis zu einem gewissen Grade von der Menge der angewandten Reagenzien abhängig ist. Bei Anwendung von Ferrocyankalium gibt man zweckmäßig auf 20 ccm Wasser von 1 mg oder weniger Gehalt an Eisenoxyd 1 Tropfen konz. Salzsäure und 1 Tropfen 10%ige Ferrocyankaliumlösung; nach 5—10 Minuten hat sich die Färbung voll entwickelt. Die Reaktion mit Rhodansalzen ist empfindlicher. Auf 20 ccm des zu prüfenden Wassers gibt man 1 Tropfen konz. Salzsäure und 2 Tropfen einer gesättigten Lösung von Rhodanammonium oder Rhodankalium; die Färbung tritt fast sofort ein. Die kolorimetrischen Bestimmungen wurden mit dem Lovibondschen Tintometer ausgeführt. *V.*

E. Rupp. Über titrimetrische Bestimmungen und Trennungen von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden. (Ar. d. Pharmacie **243**, 458—467. 19./9. [25./7.] 1905. Marburg.)

I. Cyanide wie Rhodanide sind bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen mit ätzalkalischer Jodlösung bestimmbar. Man vermischt die zu bestimmende Lösung eines dieser Salze mit Normalkalilauge in einer Stöpselflasche, fügt Jodlösung hinzu, läßt das Gemisch entweder einige Stunden in der Kälte oder ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade stehen, säuert mit verdünnter HCl an und mißt den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. Die Mengenverhältnisse sind im Text ersichtlich. Umsetzungsformeln: 1. $2NaOH + 2J = NaJO + NaJ + H_2O$, $2NaJO + Cy' = NaJ + CyO'$; $1KCy = 1NaJO = 2J$. — 2. $CyS' + 4NaJO = CyO' + SO_3 + 4NaJ$; $1KCyS = 4NaJO = 8J$.

II. Cyanide + Rhodanide sind nebeneinander bestimmbar, wenn die Oxydation in ätzalkalischer Lösung mit einer solchen in bicarbonatalkalischer kombiniert wird. Und zwar ist aus einem Gemische von $Cy' + CyS'$ das Rhodanid deshalb glatt heraustitrierbar, weil der Jodverbrauch in bicarbonatalkalischer Lösung fürs Cyanid gleich Null ist, denn beim Ansäuern eines jodkaliumhaltigen Oxydationsgemisches des Cyanids wird ebensoviel Jod wieder ausgeschieden, als vorher zur Oxydation nötig war. Die bei der Oxydation von $Cy' + CyS'$ gebundene Jodmenge ist sonach auf Rhodan zu $1CyS' = 6J$ umzurechnen. Praktisch hat man einen aliquoten Teil erwähnten Gemisches mit einem Überschuß von Jodlösung und ca. 2 g Mononatriumcarbonat ca. 4 Stunden sich selbst zu überlassen, danach mit HCl anzusäuern und den Jodüberschuß in der üblichen Weise durch Thiosulfat zu bestimmen. — In einem weiteren Substanzteile ist die Summenbestimmung von $Cy' + CyS'$ analog 1. oder argentometrisch nach Volhard oder auch mit Jod in mononatriumcarbonat-

Digitized by Google

haltiger Lösung unter Rücktitration nach 3—4 stündiger Einwirkungsdauer ohne vorhergehende Säuerung auszuführen. $1CyS' + 1Cy' = 10J$. —

III. Cyanide + Rhodanide + Chloride. Da Chloride die jodometrische Bestimmung von Cyan und Rhodanwasserstoff nicht stören, läßt sich eine Bestimmung dieser 3 Ionenarten leicht dadurch erreichen, daß in einem Lösungsteile des Untersuchungsmaterials die Summe aller drei Verbindungen mit Silberlösung, in einem weiteren Teile auf jodometrischem Wege Cyanid nebst Rhodanid und in einer letzten Titration das Rhodanid ermittelt wird. *Fritzsche.*

R. Perotti, Bestimmung des Cyanamids. (Gaz. Chim. ital, **35**, II, 228.)

Wenn man eine Lösung von Cyanamid mit Silbernitrat in Gegenwart von Ammonium behandelt, erhält man einen Niederschlag von der Silberverbindung des Cyanamids und zwar nach folgender Gleichung:

$$CN.NH_2 + 2AgNO_3 = CN_2Ag_2 + 2HNO_3.$$

Auf diese Reaktion kann man eine Bestimmungsmethode des Cyanamids gründen.

In einen Kolben läßt man aus einer Bürette eine bestimmte Zahl von ccm einer $^1/_{100}$-n. neutralen Silbernitratlösung fließen, man fügt NH_3 hinzu, bis die Lösung schwach alkalisch ist, dann läßt man aus einer andern Bürette die Cyanamidlösung abtropfen. Man erhält so schöne gelbliche Flocken; welche sich in der Wärme leichter setzen. Man filtriert und wäscht mit einer sehr schwachen Ammoniumlösung aus; im Filtrate titriert man den Überschuß von Silbernitrat nach der gewöhnlichen Rhodanmethode. *Bolis.*

A. Leuba. Zur Bestimmung des Ferrocyankupfers. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 218—219. Juni 1905. Genf.)

Der Verf. empfiehlt, die Zersetzung des Ferrocyankupfers mit Oxalsäure statt mit Natronlauge vorzunehmen; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$Cu_2Fe(CN)_6 + 3C_2O_4H_2 = FeC_2O_4 + 2CuC_2O_4 + 6HCN.$$

0,3—0,5 g des fein zerriebenen Ferrocyankupfers werden mit einer 5%igen Oxalsäurelösung 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert die gelbe Lösung von dem grüngelben Niederschlage ab, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in Salpetersäure und fügt diese Lösung zum Filtrat hinzu. Nach dem Eindampfen der Lösung trennt man Eisen und Kupfer in üblicher Weise. *V.*

R. H. Williams. Studien über die Methoden zur Formaldehydbestimmung. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 596—601. Mai. [9./3.] 1905.)

Über die gebräuchlichsten Methoden zur Formaldehydbestimmung urteilt der Verf. auf Grund seiner Studien folgendermaßen: Die jodometrische Methode von Romijn ist schnell ausführbar, genau und für reine, verdünnte Lösungen vorzuziehen. Die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner ist die geeignetste für konzentrierte und unreine Lösungen; die zur vollständigen Oxydation notwendige Zeit ist sehr verschieden und hängt von der Konzentration und Temperatur ab. Die Cyankaliummethode Romijns eignet sich für verdünnte unreine Lösungen; sie gibt niedrigere Resultate als die Oxydationsmethoden. Bei der Leglerschen Methode ist der Endpunkt nicht scharf; diese Tatsache ebenso wie die niedrigen Resultate müssen in anderen Umständen begründet sein, als in der Einwirkung starker Säuren auf das Hexamethylentetramin. Vorhandener Paraformaldehyd verhält sich wie Formaldehyd. Die Abweichungen in den nach den zwei verschiedenen Arten von Methoden erhaltenen Resultaten haben ihren Grund in den Methoden selbst, nicht aber in dem Vorhandensein von Verunreinigungen oder polymeren Formen des Formaldehyds. Augenscheinlich verlaufen entweder die Kondensationsreaktionen nicht vollständig, oder die bei den Oxydationsreaktionen entstandene Ameisensäure wird zum T. weiter oxydiert und gibt so zu höheren Resultaten Veranlassung. *V.*

G. B. Frankforter und R. West. Gasometrische Bestimmung von Formaldehyd. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 714—719. Juni [10./4.] 1905. Minnesota.)

Nach Beobachtungen der Verff. verläuft die Einwirkung von Kalilauge auf Formaldehyd bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd — also z. B. bei der Methode von Blank und Finkenbeiner — nach der Gleichung:

$$2CH_2O + 2KOH + H_2O_2 = 2HCOOK + 2H_2O + H_2.$$

Wie Kalihydrat wirken auch die Hydroxyde aller Leichtmetalle bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd oder die Superoxyde der betreffenden Metalle. In konz. Lösungen verläuft die Reaktion explosionsartig, in verd. Lösungen erlaubt sie eine gasometrische Bestimmuug des Formaldehyds. Für die Bestimmung verwenden die Verff. ein sogen. Calcimeter nach Scheibler-Finkner mit einem Meßrohr von 300 ccm Inhalt. Man wendet 1 ccm Aldehyd an und läßt dazu in kleinen Anteilen ein Gemenge von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm Kalilauge fließen; der entwickelte Wasserstoff wird in üblicher Weise aufgefangen und gemessen. Bei Anwendung einer Lösung von Natriumsuperoxyd fallen die Resultate ein wenig zu hoch aus, da stets eine kleine Menge Sauerstoff mit entwickelt wird. Anwesenheit von Ameisensäure, Methylalkohol und anderen Verunreinigungen beeinflussen das Resultat nicht. *V.*

G. P. Baxter und J. C. Zanetti. Die Bestimmung der Oxalsäure durch Permanganat in Gegenwart von Salzsäure. (Am. Chem. J. **33**, 500 bis 506. Mai. [12./1.] 1905. Cambridge, Mass.)

Es wurde gefunden, daß Oxalsäure mit größter Genauigkeit durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure bestimmt werden kann, wenn folgende Vorsichtsmaßregeln beachtet werden: 1. Die Temperatur der Lösung muß beim Beginn der Titration mindestens 70° betragen. 2. Die Konzentration der Salzsäure soll nicht größer sein als 20 ccm verd. Säure (D. 1,04—1,05) in 150 ccm. 3. Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein; in 150 ccm sollen etwa 0,3 g Oxalsäure vorhanden sein. 4. Die Permanganatlösung muß unter beständigem Umrühren der Lösung und nicht zu schnell ein-

Digitized by Google

fließen. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so entstehen — namentlich bei tieferen Temperaturen — Fehler, welche die Verff. durch die Annahme zu erklären suchen, daß bei niedrigen Temperaturen durch Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure primär unterchlorige Säure entsteht, welche wenig dissoziiert und leicht flüchtig ist und so zu Verlusten an Chlor resp. einem Mehrverbrauch an Permanganat Veranlassung gibt. — Bei Temperaturen bis zu 90° ist Oxalsäure aus verdünnten Lösungen nicht merklich flüchtig, auch tritt keine Zersetzung ein. *V.*

A. R. Ling und **Th. Rendle. Volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker.** (Analyst **30**, 182 bis 190. Juni 1905. [1./2.].)
Als Indikator bei der titrimetrischen Zuckerbestimmung mittels Fehlingscher Lösung empfehlen die Verff. eine Lösung von Ferrothiocyanat. Wird ein Tropfen dieses Indikators mit Kupferlösung zusammengebracht, so tritt Oxydation ein und Bildung des tiefrot gefärbten Ferrithiocyanats. Man bereitet die Indikatorlösung nach folgender Vorschrift: 1 g Ferroammoniumsulfat und 1 g Ammoniumthiocyanat löst man bei 45—50° in 10 ccm Wasser, kühlt sofort ab und fügt dann 50 ccm konz. Salzsäure hinzu. Die braunrote Farbe der Lösung entfernt man durch etwas Zinkstaub. Dieses Reagens zeigt noch 2 ccm Fehlingsche Lösung in 1000 ccm an. — Die Fehlingsche Lösung bereiten die Verff. auf folgende Weise: 1. 69,278 g kristallisiertes Kupfersulfat zu 1000 ccm gelost; 2. 346 g Seignettesalz und 142 g Ätznatron zu 1000 ccm gelöst; gleiche Volumina beider Lösungen werden kurz vor dem Gebrauche gemischt. — Für die Zuckerbestimmung erhitzt man 10 ccm der Fehlingschen Lösung und gibt nach und nach die Zuckerlösung hinzu; 20—30 ccm der Zuckerlösung sollen 10 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen. Den Endpunkt der Titration ermittelt man nach der Tüpfelmethode mit dem Ferrothiocyanatreagens. 1 ccm Fehlingscher Lösung entspricht unter diesen Bedingungen 0,005 096 g Invertzucker resp. 0,004 907 g Dextrose resp. 0,008 158 g Maltoseanhydrid. *V.*

Bernhard Merk. Die qualitative und quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn. (Pharm. Ztg. **50**, 791—792. 20./9. 1905. Berlin.)
Die Harnsäure im Harn läßt sich sowohl qualitativ als auch quantitativ durch Jodsäure, bzw. deren Anhydrid, bestimmen; letztere verursachen in Harnsäurelösungen Jodausscheidung. Die quantitative Bestimmung der äquivalenten Jodmenge geschieht kurz so: Verdünnter, mit Wein- oder Zitronensäure angesäuerter Harn wird mit einer Jodsäurelösung bekannten Gehaltes versetzt und nach energischem Schütteln 2 Minuten sich selbst überlassen, worauf das ausgeschiedene Jod mittels Chloroforms völlig zu extrahieren und die Jod-Chloroformlösung zum Entfernen etwa vorhandener Jodsäure mit Wasser zu waschen ist. Zur nunmehr reinen Lösung von Jod in Chloroform wird jodkaliumhaltiger Alkohol gefügt und das freie Jod wie sonst üblich durch Natriumthiosulfat bestimmt. Als störende Faktoren treten bei solchen Bestimmungen auf und sind in der im Original ersichtlichen Weise zu umgehen: Eiweiß, Jodide, Acetessigsäure usw. — Die Anwesenheit von Kreatin und Kreatinin hält Verf. für die Ausführung der Titration bei gewöhnlicher Temperatur als nicht nachteilig. *Fritzsche.*

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

C. von Rechenberg und **W. Weißwange. Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen.** (J. prakt. Chem. **72**, 478 [1905].) Fabrik von Schimmel & Co., Miltitz.)
Die Verff. wenden sich gegen den von Charabot und Rocherolles (Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 497 [1904] und Bll. Soc. chim. Paris **31**, 533 [1904]) aufgestellten Satz, daß bei der gleichzeitigen Destillation von Wasser und einem überhitzten flüchtigen Öl in dem Dampfgemisch der Wasserdampf den im Destillierapparat herrschenden Druck habe, der Öldampf den Druck, der der Temperatur des Dampfgemisches entspricht. Die Irrtümlichkeit dieser Behauptung geht aus der längst bekannten Tatsache hervor, daß der Gesamtdampfdruck P zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten sich summiert aus den Einzeldrucken p und p_1, also $P = p + p_1$. Weiterhin ist seit langem nachgewiesen, daß die Dampfvolumina v und v_1 proportional sind den Dampfdrucken p und p_1, ebenso daß die Dampfdrucke g und g_1 proportional sind den Produkten aus Partialdruck und Molekulargewicht Mp und M_1p_1: $v : v_1 = p : p_1$; $g : g_1 = Mp : M_1p_1$. Diese Gesetze gelten aber nur, wenn beide Teile des Dampfgemisches gesättigt sind. In der Praxis der Ölgewinnung ist aber meist nur ein Bestandteil des Dampfgemisches gesättigt, der andere ungesättigt. So ist bei der Destillation ölhaltiger, in Wasser liegender Materialien und auch bei rascher Rektifikation eines in Wasser liegenden Öls (z. B. bei der Vakuumdestillation) meist der Wasserdampf gesättigt, als Öldampf ungesättigt. Die Temperatur des Dampfgemisches ist höher, als dem Ölgehalt entspricht, und demgemäß bewirkt eine teilweise Abkühlung desselben nur Wasserabscheidung. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn ein durch eine äußere Wärmequelle (z. B. Manteldampf) überhitztes (d. h. über die gemeinsame Siedetemperatur erhitztes) Öl mit Wasserdampf destilliert wird, wie dies bei den von Charabot und Rocherolles beschriebenen Versuchen der Fall war. Hier ist der Wasserdampf überhitzt, ungesättigt. Um bei Vorliegen eines nur teilweise gesättigten Dampfgemisches das Verhältnis der Dampfgewichte kennen zu lernen, muß der Partialdruck des ungesättigten Anteils bekannt sein. Dieser ergibt sich als Differenz zwischen dem auf dem Flüssigkeitsgemisch lastenden äußeren Druck und dem normalen Einzeldruck des gesättigten Teils. Als neue Größe muß also der auf der siedenden Flüssigkeit ruhende Druck P beobachtet werden. Die obigen Formeln gewinnen dann folgendes Aussehen, je nachdem der eine oder andere Bestandteil des Dampfes ungesättigt ist: $g : g_1 = Mp : M_1(P-p)$, bzw. $g : g_1 = M(P-p_1)$

Digitized by Google

$: M_1p_1$, während Charabot und Rocherolles für den von ihnen untersuchten ersten Fall irrtümlich setzten: $g : g_1 = Mp : M_1P$. Eine Reihe von Destillationsversuchen mit Wasser und Terpentinöl bzw. Benzol und Carvon, die bei verschiedenen äußeren Drucken und unter abwechselnden Sättigungsverhältnissen vorgenommen wurden, bestätigte die Richtigkeit der von den Verff. aufgestellten Formeln, indem die für $g : g_1$ beobachteten Werte den aus ihren Formeln berechneten Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut entsprachen, nicht dagegen (oder nur bei den niedrigsten Werten angenähert) den nach Charabot und Rocherolles enthaltenen Werten.

Rochussen.

Die Reinigung der Kesselwässer im Verhältnis zu Sparsamkeit und Kesselwirksamkeit. (The Oil And Colourman's J. **28**, 980. 30./9. 1905.)

Die Kesselsteinbildung hat eine größere Bedeutung für die Produktionskosten, als man gewöhnlich glaubt. Verf. bespricht nur die Methoden zur Beseitigung der schädlichen Salze vor Eintritt des Wassers in den Kessel. Sie bestehen in Erhitzen, in Zufügen von Soda und Calciumphosphat. $CaSO_4$ braucht für den Brennstoffsparer nicht entfernt zu werden, wohl aber für den Kessel, in dem es Stein bildet. Das hängt mit der Löslichkeitskurve des Gipses zusammen. Würde man Mg-Salze ruhig im Speisewasser lassen aus dem Grunde, weil sie ja keinen Stein bilden, so würde man einen großen Fehler begehen, denn sie bilden freie Säuren, welche natürlich die Kesselbleche stark angreifen und so große Gefahren bringen. Die Kesselhaltbarkeit wird also durch Entfernen der Mg-Salze mittels $Ca_3(PO_4)_2$ sicher erhöht. In vielen Gegenden ist es ja weit eher möglich, Chemikalien zu bekommen als Kessel zu reparieren, resp. ganz zu ersetzen. Verf. gibt auch einige Zahlenbeispiele für die Wirksamkeit der Behandlung der Speisewässer, bestimmt die ungefähren Kosten des Verfahrens und spricht schließlich über die Entfernung von Öl aus dem Kondenswasser. Auch diese sollte nicht versäumt werden, wo die Brauchbarkeit des Kessels möglichst verlängert werden muß. Oft findet durch die Anwesenheit von Öl „Brennen" der Bleche statt, und entstehen überdies bedeutende Wärmeverluste. Zur vollkommenen Entfernung muß dem Filtrieren eine Behandlung mit Aluminiumhydroxyd oder Aluminium-Magnesiumhydrosilikat vorangehen. Die Kosten werden sich in den meisten Fällen lohnen. Die nötigen Substanzen sind leicht herzustellen resp. käuflich (Floridine).

Bucky.

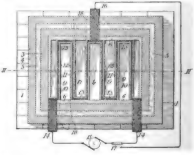
Heinrich Göckel. Über Bergkristallgewichte. (Apothekerztg. **20**, 944. 22./11. 1905. Berlin.)

Verf. hat gelegentlich der Nachkontrolle von Bergkristallgewichtssätzen die interessante und sehr beachtenswerte Beobachtung gemacht, daß bis jetzt alle diese teueren Normalgewichtssätze keine wirklichen Massengewichtssätze vorstellten. Er führt somit die bekannten Klagen über zeitweise Veränderungen der Bergkristallgewichte, die man meistens durch elektrische Zustände zu erklären versucht hat, auf falsche Voraussetzungen bei der Justierung zurück. Man hat diese Gewichte einfach gegen Normalgewichte aus Messing in Luft von beliebiger Dichte abgestimmt, ohne irgend eine Reduktion auf den luftleeren Raum der in ihren eigenen Dichten so verschiedenen Gewichte aus Bergkristall und Messing vorzunehmen. Ein rechnerisch erläutertes Beispiel zeigt, wie die Masse eines 100 g-Stückes aus Bergkristall unter den erwähnten, nicht berücksichtigten Voraussetzungen um den bedeutenden Betrag von 31,5 mg zu groß sein kann. Bei dieser Gelegenheit hat es sich gezeigt, daß auch ein von Clemens Winkler benutzter Bergkristallgewichtssatz von einer Dresdener Firma ebenfalls keine in der Luftleere gewogenen, somit keine wirklichen, absoluten Gewichte enthielt.

Fritzsche.

F. A. Fitzgerald und P. Mac N. Bennie. Elektrischer Ofen. (U.-S.-Patent Nr. 792 255. 13./6. [1905].)

Der in nachstehender Abbildung dargestellte Ofen ist durch eine Anzahl refraktorischer Wände in beliebig viele, voneinander unabhängige Abteile (9, 10) geschieden. Innerhalb der Wände, die aus gleichem Material bestehen wie das Ofenfutter, befinden sich die Widerstände (11), die serienweise



durch die an den entgegengesetzten Seiten der benachbarten Abteile befindlichen Widerstände (13) elektrisch verbunden sind.

D.

Farbige Alkoholfirnisse für Metallrohre. (The Oil And Colourman's J. **28**, 1041. 7./10. 1905.)

Für Metallrohre und -folien werden farbige Firnisse gebraucht. Da der Bedarf sich auf jeweilig geringe Mengen beschränkt, die Anzahl der gewünschten Farben aber sehr groß ist, so macht man am besten eine farblose Firnisgrundsubstanz, die je nach Bedarf mit ebenfalls präparierten alkoholischen Farblösungen gemischt werden kann, so daß die Nuancen durch das Mischen nicht beeinträchtigt werden. Verf. gibt ein Rezept für Herstellung des geeigneten Firnisses. Als Farbstoffe nimmt man Anilinfarben bester Qualität. Oft ist der entstehende Farbenton je nach Menge verschieden. Die hauptsächlichsten Farbstoffe mit ihren anzuwenden Mengen werden aufgezählt.

Bucky.

Vereinigte Sauerstoffwerke, Berlin. Sauerstoffexplosionen. (Pharm.-Ztg. **50**, 929. 4./11. 1905. Berlin.)

Verff. erblicken den Hauptgrund des letzten bedauerlichen Unfalls durch eine Sauerstoffexplosion in Winterthur[1]) in der explosiblen Beschaffenheit des Gases bzw. Gasgemisches. Bei der Unter-

[1]) Diese Z. **18**, 1110.

Digitized by Google

suchung einer noch vorhandenen Flasche Sauerstoff gleicher Provenienz hat es sich herausgestellt, daß dieselbe ein solches Gasgemenge enthielt. Wäre das entströmende Gasgemisch nicht brennbar gewesen, dann hätten Öl oder fettige Substanzen am Dichtungsmaterial der Umfüllvorrichtung keine Explosion entfachen können. Verff. halten den durch Elektrolyse des Wassers gewonnenen Sauerstoff wegen eventueller Vermischung mit Wasserstoff für gefährlicher als den aus der atmosphärischen Luft erzeugten. Das Produkt der Sauerstoffwerke der Verff. ist absolut frei von Wasserstoff.

Fritzsche.

R. Nowicki. Über Sauerstoffflaschen-Explosionen. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **3**, 31—34 [1906].) Anläßlich im Ostrau-Karwiner Reviere vorgekommener Explosionen von Sauerstoffflaschen hat Verf. Versuche angestellt, um die Ursache dieser Explosionen zu erforschen. Auf Grund dieser Untersuchungen empfiehlt er folgende Vorsichtsmaßregeln. 1. Die Verwendung von fetthaltigem Dichtungsmaterial ist zu vermeiden. Zur Dichtung für das Einschrauben der Ventile kann Glycerin in geringer Menge und Asbest verwendet werden. 2. Die Konstruktion der Ventile soll so beschaffen sein, daß ein toter Gang der Ventilspindel, bzw. das Steckenbleiben des Ventilkegels ausgeschlossen ist. 3. Die Flaschen müssen vor der Füllung auf das sorgfältigste gereinigt werden. 4. Vermeidung aller scharfen Kanten und plötzlichen Übergängen der Wandstärken. 5. Das Sauerstoffgas soll möglichst trocken sein, und soll dem zu füllenden Sauerstoffcylinder ein Reiniger vorgeschaltet werden. *Cl.*

Schmierung von Maschinen, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten. (Nr. 165 744. Kl. 23c. Vom 2./2. 1900. Eugène Claude in Paris.) *Patentanspruch:* Die Verwendung von Petroläther oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen, allein oder im Gemisch mit anderen Schmiermitteln als Schmiermittel für Maschinen, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten. —

Es wurde gefunden, daß von allen bekannten Flüssigkeiten allein Petroläther bzw. Gazoline vom spez. Gew. 0,62—0,74 bei einer Temperatur von etwa —140 bis —194° nicht gefrieren, sondern vielmehr bei diesen Temperaturen sehr geeignete Schmiermittel sind. Bei höheren Temperaturen kann selbstverständlich der Petroläther mit anderen zähflüssigen Schmierölen vermischt werden. Schmiermittel von den oben bezeichneten Eigenschaften sind nötig bei der Herstellung von flüssiger Luft mittels Maschinen, deren Wirkungsweise auf dem Prinzip der Luftexpansion mit äußerer gewinnbarer Arbeit beruht.

Wiegand.

Isoliermasse für Dampfrohre u. dgl. (Nr. 165 342. Kl. 39*b*. Vom 20./2. 1904 ab. V. Holczabek in Reichenbach i. Schl.)
Patentanspruch: Isoliermasse für Dampfrohre u. dgl., gekennzeichnet durch einen Gehalt an faserhaltigen Samenkapseln der Baumwolle, die in üblicher Weise mit Bindemitteln angerührt und je nach dem Zwecke mit bekannten anderen Isolationsstoffen, wie Kieselgur, Asbest, Teer oder Asphalt, vermischt werden.

Zur Isolierung für Dampfrohre werden 80 kg Samenkapseln mit etwa 20 Litern Wasser vermengt nach und nach etwa 15 kg Bindemittel, wie Ton, Kleister usw. hinzugesetzt und dann noch 12—20 kg Kieselgur beigefügt, worauf die Masse verwendungsfähig ist. *Wiegand.*

II. 7. Gärungsgewerbe.

Emil Chr. Hansen. Studien über Variation und Erblichkeit. (Centralbl. Bakt. II. Abt. **15**, 353—361. 3./11. [8./10.] 1905. Kopenhagen.) Die Frage, ob ein und dieselbe Hefenart sowohl mit Unterhefe- als auch mit Oberhefeform auftreten kann, oder ob jede dieser Formen an ihre bestimmte Art geknüpft ist, wurde schon oft erörtert. Verf. hat früher selbst gezeigt, wie vorübergehend Obergärungserscheinungen hervortreten können. Auch von anderer Seite sind Mitteilungen über ähnliche Beobachtungen gemacht worden, und ging die Anschauung allgemein dahin, daß eine merkliche Umwandlung von Oberhefe in Unterhefe nicht stattfindet. Bei den neuen Versuchen des Verf. mit Sacch. turbidans zeigte eine junge, kräftige Vegetation Untergärungserscheinungen. Eine Spur der Hefe wurde sodann in einige Freudenreichkölbchen, welche eine dünne Schicht von Bierwürze enthielten, gebracht und bei $^1/_2$° stehen lassen. Bei einer Prüfung nach drei und fünf Monaten traten immer wieder Obergärungserscheinungen auf. Eine Analyse der Hefe ergab für 100 Zellen 50% obergärige und 50% untergärige. Bei wiederholtem Stehenlassen unter den gleichen Bedingungen behielten die Zellen ihre Gärungsform bei. Es hatte also ursprünglich nur eine Auswahl der Zellen, aber keine Umbildung stattgefunden. Beide Kategorien von Zellen haben sich bis jetzt konstant erhalten, selbst wenn die Züchtung von untergärigen Zellen unter Verhältnissen vorgenommen wurde, welche Obergärungserscheinungen hervorzurufen geeignet waren, und umgekehrt. Eine Kultur der Weinhefe Johannisberg II enthielt nicht selten über 70% obergärige Hefezellen; es konnten sowohl Ober- wie Unterhefezellen isoliert werden, deren Vegetation durch zahlreiche Generationen gleich blieb. Der Übergang von Untergärungsform in Obergärungsform scheint leichter vor sich zu gehen, als umgekehrt. Eine Kultur des obergärigen Sacch. validus zeigte unter 100 Zellen drei untergärige, die bei zahlreichen Züchtungen gleich blieben. Die beiden physiologischen Formen, die Ober- und Unterhefeform, können sich also auseinander entwickeln. Die beiden Formen, in welche sich die Art spaltet, können lange Zeit hindurch in demselben Nährsubstrat nebeneinander fortleben. Die Faktoren, welche die Entstehung der beschriebenen Variationen (Mutationen) bewirken, können zurzeit nicht bestimmt werden. *H. Will.*

J. Hirsch. Der Einfluß von Formaldehyd auf Vermehrungsenergie und Gärungsenergie sowie auf die Generationsdauer verschiedener Hefenarten. (Allgem. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **33**, 351 bis 353, 366—369, 376—382, 387—389. 9./8. 1905. Wien.)
Verf. hat auf Veranlassung von Prior den Einfluß studiert, welchen Formalin bzw. Formaldehyd auf die Vermehrungs- und Gärungsenergie sowie auf die Generationsdauer verschiedener Hefen

Digitized by

(Frohberg, Saaz, Logos) ausübt. Die Vermehrung wurde, mit Ausnahme von Hefe Saaz, bei 3° bei Anwendung der geringsten Aldehyddosen (0,261 mg) angereizt. Die Zellen von Hefe Saaz und Sacch. ellipsoideus I waren früher abgetötet als von Sacch. Pastorianus III, und diese wieder rascher als Frohberg und Logos. Auch die Gärungsenergie zeigt Verschiedenheiten. Im allgemeinen wurde das Gärungsmaximum erst bei bedeutender Abnahme der Vermehrungsenergie erreicht, und fiel das Ende der Gärung, wenn es nicht etwas früher erfolgte, mit dem Abtöten der Zellen zusammen. Ein Anwachsen der Inversion trat in allen Fällen, sobald keine Vermehrung und Gärung mehr stattfand, hervor. Deutlich war dies bei Hefe Frohberg sichtbar. Bei 1,565 mg Formaldehyd werden 5,16 mg Rohrzucker, bei 1,828 mg 21,6, bei 2,612 mg 157 mg Rohrzucker von einer Million Zellen invertiert. Bei Anwendung von größeren Aldehyddosen, als zur Abtötung der Zellen notwendig war, blieb bei 25° das Inversionsmaximum konstant. Formaldehyd hindert also bei 25° nicht die Invertinsausscheidung. Bei den Versuchen über den Einfluß des Formaldehyds auf die Generationsdauer waren die Kulturhefen ebenfalls widerstandsfähiger als die übrigen, und ist die Generationsdauer bei Behandlung mit geringen Formalinmengen sogar eine kleinere als ohne jede Behandlung. *H. Will.*

Alfred Röhling. Morphologische und physiologische Untersuchungen über einige Rassen des Saccharomyces apiculatus. (Inaugural-Dissertation Erlangen. Mai 1905.)

Verf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen. Die zugespitzten Hefen (Saccharomyces apiculatus) bilden bei der Gipsblockkultur Sporen, die in mit Traubenzucker versetztem Pferdemistauszug zur Keimung gebracht werden können. Die zugespitzten Hefen sind demnach echte Saccharomyceten. Das Alkoholbildungsvermögen der verschiedenen Rassen von Saccharomyces apiculatus kann durch Sauerstoffzufuhr bedeutend erhöht werden. Zugleich findet eine starke Zellvermehrung statt. Die untersuchten Rassen des Sacch. apiculatus sind gegen den Einfluß chemischer Stoffe sehr empfindlich; namentlich wirken schweflige Säure und Alkohol hemmend. Befinden sich in einer gärenden Flüssigkeit Apiculatusrassen und Weinheferassen anfangs in gleicher Menge, oder sind erstere in größerer Zahl vorhanden, so wird der Gärverlauf durch die Apiculatusrassen verlangsamt und das Gärprodukt durch die von ihnen erzeugten unangenehmen Bukettstoffe stark beeinflußt. War dagegen die Weinhefe von Anfang an in der Überzahl, so unterdrückt sie die Apiculatusrassen, und die Gärung verläuft rasch ohne Bildung unangenehmer Bukettstoffe und verhältnismäßig großer Mengen flüchtiger Säuren. *H. Will.*

Ed. Buchner und **W. Antoni. Existiert ein Coenzym für die Zymase?** (Zeitschr. physiol. Chem. **44**, 136—154. 15./8. 1905. Berlin.)

Verff. haben die Versuche von Harden und Young (The Journ. of Physiology **32**, Nr. 1) mit Preßsaft aus untergäriger Berliner Bierhefe wiederholt und gleichzeitig geprüft, wie weit die in der Versuchsanordnung begründeten Mängel, die Änderung der Zuckerkonzentration und des Alkoholgehaltes die Resultate zu beeinflussen vermögen. Zunächst wurde in völliger Übereinstimmung mit den Angaben der englischen Forscher festgestellt, daß beim Verdünnen von Preßsaft mit 1—8 Vol. Kochsaft bei Zusatz der gleichen Zuckermenge eine Steigerung der Gärkraft am ersten Tage bis auf das Doppelte, nach 4—7 Tagen Gärdauer als Gesamtwirkung auf das 3—5fache eintritt. Mit der Menge des zugesetzten Preßsaftes steigt auch die Dauer der Gärwirkung. Die Vergärung von Glukose und Rohrzucker wird durch Kochsaft in gleicher Weise beeinflußt.

Die Gegenwart von Phosphorsäure im Kochsaft und die mit steigendem Kochsaftzusatz sinkende Zucker- und Alkoholkonzentration sind wohl hauptsächlich die Ursache der Wirkung des Kochsaftes. Wahrscheinlich kommen auch organische Phosphorsäureverbindungen in Betracht. Ob man eine solche verhältnismäßig einfache Substanz, welche z. B. dem Lecithin nahestehen könnte, zweckmäßig als Coenzym bezeichnet, ist fraglich. Verff. haben noch den Einfluß des Mangansulfat, Aluminiumsulfat, Ferrosulfat und Kobaltsulfat ohne Erfolg geprüft, außerdem, ob die zellfreie Gärung durch Zusatz von Asparagin, Glykokoll, Harnstoff, Guanin, Pepton und verschiedene Albumosen gefördert wird. Nur bei Zusatz von 0,6% Harnstoff bzw. Glykokoll wurde eine kleine, kaum nennenswerte Erhöhung festgestellt. Ein durch Dialyse fast wirkungslos gewordener Saft wird durch Zufügen des eingedampften Dialysates oder von Kochsaft wieder wirksam. Ebenso kann die Gärwirkung der Acetonfällung aus Preßsaft durch Zusatz von Kochsaft wesentlich gesteigert werden. Die Gärkraft der Fällung durch 1 Vol. Aceton konnte durch Zusatz von Kochsaft auf das 3fache, die Gärkraft der Fällung durch 10 Vol. Aceton dagegen nur auf das $2^1/_2$fache gesteigert werden. Der Salzgehalt des Niederschlages steigt mit der Menge des angewandten Fällungsmittels. *H. Will.*

P. Lindner. Die Assimilierbarkeit der Selbstverdauungsprodukte der Bierhefe durch verschiedene Heferassen und Pilze. Nach Versuchen von Rülke und H. Hoffmann. (Wochenschr. f. Brauerei **22**, 528—530. 7./10. 1905. Berlin.)

Die Tatsache, daß die Hefen die Produkte der Selbstverdauung zum Aufbau neuer Generationen verwerten können, ist schon lange empirisch fest gestellt. Die von Kutscher und Schenk gefundenen stickstoffhaltigen Selbstverdauungsprodukte sind: Leucin, Tyrosin, Ammoniak, Histidin, Arginin, Adenin, Hypoxanthin, Guanidin, Lysin, Cholin, Uracil, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Tetramethyldiamin. Verf. hat eine größere Anzahl von Hefenarten daraufhin geprüft, welche von diesen Produkten assimiliert werden; außerdem wurden noch Asparaginsäure, Thymin, Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat einbezogen, wobei die Beijerinck sche auxanographische Methode in Anwendung kam. In der Hauptversuchsreihe trug Verf. die Hefen reihenweise mit einem sterilen Tuschpinsel auf eine möglichst gleichmäßige Schicht von Traubenzuckeragar auf. Die Hefeverdauungsprodukte wurden dem Agar erst kurz vor dem Erstarren zugesetzt. Am besten

Digitized by Google

werden jene von den luftliebenden, wenig oder gar nicht Gärung erregenden Pilzen assimiliert, weiterhin insbesondere von den Nachgärungshefen und der Kulturbierhefe selbst. Hefen, welche kräftige Gärungserreger sind und dementsprechend auch den Luftabschluß vertragen können, wie der als biertrübende Art bekannte Sacch. turbidans, sind verhältnismäßig gut befähigt, die Mehrzahl jener Stoffe zu assimilieren. *H. Will.*

Ed. Buchner und **W. Antoni. Weitere Versuche über die zellfreie Gärung.** (Zeitschr. physiol. Chem. **44.** 206—228. 15./3. 1905. Berlin.)

Durch Einleiten von Sauerstoff bzw. Wasserstoff in Hefepreßsaft wird dessen Gärkraft nicht geschädigt. Alle Bemühungen, die Zymase von der Invertase zu trennen, scheiterten. Verff. haben außerdem die Angaben von Th. Bokorny (Chemiker-Ztg. 1903, **27**, 1106) nachgeprüft, konnten aber bei gleicher Konzentration beider Zucker keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Vergärung zwischen Rohr- und Traubenzucker feststellen. Nimmt man dagegen solche Mengen, daß zwar der Rohrzucker, nicht aber der Traubenzucker ganz in Lösung geht, dann allerdings tritt, wie Bokorny beobachtet hat, mit Traubenzucker die Gärung rascher ein. In 66%iger Rohrzuckerlösung erfolgte mit Hefepreßsaft noch Invertierung.

Die Gärkraft der Dauerhefe wird durch Zerreiben meistens vorübergehend geschädigt, gleichgültig, ob die Dauerhefe nur mit reiner Zuckerlösung oder mit gezuckertem Hefepreßsaft, also einer Kolloidlösung übergossen wird.

Verff. haben im Anschluß an frühere Versuche die Einwirkung von Formaldehyd, Natriumfluorid, Chininchlorhydrat, Alkohol und Aceton auf die Gärkraft des Hefepreßsaftes geprüft. Durch Zugabe von 0,12% Formaldehyd betrug die Abnahme nur $^1/_5$, durch 0,24% $^1/_3$—$^3/_5$. Natriumfluorid in Mengen von 0,5—2% ist außerordentlich schädigend für die Wirkung der Zymase. Zusatz von 0,05% Chininchlorhydrat verstärkt in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Grigoriew in Beziehung auf Acetondauerhefe die Gärwirkung des Hefepreßsaftes. Die höheren Kohlensäurezahlen bei Zusatz von 0,5% des Salzes treten erst nach längerer Gärwirkung in die Erscheinung. Bei Zusatz von 1% ist das Maximum der günstigen Wirkung offenbar schon wieder überschritten. Neuere Versuche mit Zugabe von Äthylalkohol zu gärendem Preßsaft lassen die schrittweise Abnahme der Gärkraft mit steigendem Alkoholzusatz erkennen. Eine Begünstigung der Zymasewirkung durch 5% Äthylalkohol, wie sie O. Grigoriew beobachtet hat, konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Zusatz von 10% bzw. 14% Alkohol geht die Gärwirkung auf $^1/_2$ bzw. $^1/_4$—$^1/_5$ herab, bleibt aber immerhin noch deutlich nachweisbar.

Aceton wirkt auf den Preßsaft schädlicher als Alkohol. *H. Will.*

J. Effront. Über das Kolophoniumgärverfahren (Moniteur Scient. Quensville.) 721—722. Oktoberheft 1905.

Verf. führt die Erscheinung, daß trotz großer Hefengabe in Maischen eine starke Entwicklung infizierender Bakterien: Milchsäure-, Essigsäure- und Buttersäurebakterien stattfinden kann, auf verschiedene spezifische Gewichte der Hefenzellen einerseits und der Bakterien andererseits zurück, so daß, ganz besonders leicht in klaren Maischen, wie Rüben- und Melassemaischen eine Sonderung der Mikroorganismen nach ihren spezifischen Gewichten eintritt, und infolgedessen die leichten, nach oben gehenden Bakterien in ihrer Entwicklung nicht von der schweren, nach unten gehenden Hefe gehemmt werden können. Zum Beweis dieser Ansicht stellte Verf. einen 2 m hohen, zu $^3/_4$ mit Melassemaische gefüllten Bottich mit einem Gemenge von Hefe mit Milchsäurepilzen, auf 100 Hefezellen ca. 5 Milchsäurestäbchen, zur Gärung an. In Proben aus verschiedenen Schichthöhen des Bottichs zeigte bei der Zählung unterm Mikroskop jede Probe ein anderes Verhältnis zwischen Hefe und Milchsäurestäbchen, am Boden kamen auf 100 Hefezellen kaum 1—3 Stäbchen, in den oberen Partien dagegen auf dieselbe Hefenzahl 400—450 Stäbchen. Diese, die Reinheit der Gärung gefährdende Trennung der verschiedenartigen Mikroorganismen soll Verf.'s Kolophoniumverfahren hindern: zu je 1 hl der Maische werden 20—30 g alkalische Kolophoniumlösung gegeben, diese Lösung erzeugt in der Maische zunächst einen außerordentlich feinen Niederschlag, der nach einiger Zeit zusammenballt und sich in Flocken absetzt. Ohne im eigentlichen Sinne antiseptisch zu wirken, verhindert dieser Zusatz eine Bakterienentwicklung; indem sich der Niederschlag in verhältnismäßig stärkerem Maße auf den Bakterien absetzt, macht er diese spezifisch schwerer, so daß sie sich nicht von der Hefe zu trennen vermögen und infolgedessen keinen für ihre Entwicklung günstigen Boden finden. Die Vorteile des Verfahrens für die Melasse-Spiritusfabrikation, nach welchem, wie Verf. angibt, in Frankreich bereits 90% des Melassespiritus gewonnen werden, liegen darin, daß die Sterilisierung der Maischen durch Hitze überflüssig wird, daß der Zusatz von Schwefelsäure so weit reduziert werden kann, als zur Neutralisation der Melasse nötig ist, so daß die Ausbeute an Pottasche gesteigert wird, und schließlich, daß die Hefengabe auf die Hälfte herabgesetzt werden kann. *Mohr.*

Frederik T. Bioletti. Die Fabrikation trockener Weine in heißen Ländern. (Bulletin Nr. 167, California Agricultural Experiment Station. April. 1905.)

Verf. hat im Auftrage der University of California einige der hauptsächlichen Weingegenden in Europa und Algier besucht, auch eine Anzahl von Lehranstalten (Geisenheim a. Rh.) und Versuchsstationen, um die bei der Fabrikation von trockenen Weinen angewendeten Methoden kennen zu lernen. Das kalifornische Fabrikat läßt sich auf zweierlei Art verbessern, nämlich 1. durch Verbesserung des Charakters des Rohmaterials und zwar 1. durch Auswahl geeigneter Traubensorten; 2. durch zweckmäßige Kulturmethoden; 3. richtige Zeit der Einerntung; 4. vollkommenere Verwertung der in den Trauben enthaltenen Stoffe; 5. Zusatz von Stoffen, die in den Trauben in nicht genügender Menge vorhanden sind; und 6. Zusatz von Stoffen, die normalerweise in Trauben nicht vorhanden sind; — B. durch Regulierung der Gärung und zwar I.,

Digitized by Google

durch Veränderung der Temperatur 1. mittels physikalischer Abkühlung; 2. mittels chemischen Abkühlung; 3. durch Verschiebung der Gärung bis zum Winter; 4. durch Gärung an einem kühlen Ort; II. durch Regulierung der Gärstoffe und zwar 1. durch physikalische Sterisilierung; 2. durch chemische Sterilisierung und 3. durch Verwendung von reiner und ausgewählter Hefe. — Die zweckmäßigste Methode besteht nach dem Verf. 1. in dem Erwärmen der zerstampften Trauben auf eine genügend hohe Temperatur und für eine genügend lange Zeit, um die nötige Menge Farbstoff, Tannin und andere Stoffe zu extrahieren; 2. in sofortiger Abscheidung des Mostes und Abkühlung auf 85° F. und 3. in sofortiger Vergärung des Mostes bei einer Temperatur von nicht über 90° F. Die 66 Seiten lange Arbeit ist mit wohlgetroffenen Abbildungen reich illustriert. *D.*

P. Kulisch. Denkschrift, betreffend die Zusammensetzung und Beurteilung der Portugieserweine im Sinne der Bekanntmachung des Herrn Reichskanzlers vom 2. Juli 1901; aufgestellt in der Kaiserlichen Versuchsstation Kolmar i. Els. (Das Weinblatt 1905, 412—413, 424—428. Kolmar i. Els.)

Verf. stellt die Analysen von 20 Portugieserweinen und von 32 Gemischen mit Portugieser zusammen, um zu zeigen, daß die Voraussetzung, von welcher die Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 hinsichtlich der Portugieserweine, ausging, unrichtig ist. Die Rotweine weisen im Naturzustand Extrakt- und Mineralstoffgehalte auf, welche im allgemeinen erheblich über den in der Bundesratsverordnung vom 2. Juli 1901 festgestellten Grenzzahlen liegen, wie aus der Gegenüberstellung der beobachteten Mindestgehalte und jetzt geltenden Grenzzahlen für Rotweine hervorgeht:

	Extrakt	nach Abzug der Gesamtsäure	nach Abzug der nicht flücht. Säure	Mineralstoffe
Grenzzahl ..	1,700	1,200	1,300	0,160
Beobachteter Mindestgehalt	2,091	1,460	1,520	0,230

Auch sämtliche ausdrücklich als Weißweine aus Portugieser bezeichneten Proben entsprechen noch den Grenzzahlen für gezuckerte Weine. Alle Weine, welche aus einer Mischung von Portugiesertrauben mit Weißweintrauben gewonnen und als Weißwein dargestellt sind, genügen den für Weißwein aufgestellten Grenzzahlen, teilweise haben sie sogar recht hohe Extraktgehalte. Die als Rotweine ausgeführten Gemische lassen im allgemeinen auch durchaus nicht einen extrakterniedrigenden Einfluß der Portugiesertraube hervortreten. Aus dem gesamten Zahlenmaterial ergibt sich der Schluß, daß auf Grund der amtlichen Weinstatistik sich eine Sonderstellung der Portugieserweine mit bezug auf die jetzt geltenden Grenzzahlen für Rotweine nicht rechtfertigen läßt. *H. Will.*

Fr. Fuhrmann. Morphologisch-biologische Untersuchungen über ein neues Essigsäure bildendes Bakterium. (Centralbl. Bakt. II. Abt., **15**, 377—379. 3./11. [1905]. Graz.)

Diese Äthylalkohol zu Essigsäure umwandelnde Bakterienart, Acetobacter plicatum benannt, wurde aus einer dem Fasse steril entnommenen Weinprobe reingezüchtet. Sie bildet Stäbchen von 1,4—1,6 μ Länge und 0,4—0,6 μ Breite. Eine Peptonisierung der Gelatine findet nicht statt. Auf der schief erstarrten Wein- oder Fleischwassergelatine bildet das Bakterium nach einigen Tagen eine zusammenhängende, zart weißgelb gefärbte Auflagerung mit zierlicher, quer zum Impfstrich verlaufender Faltenbildung. Das Wachstum auf Biergelatine ist ähnlich, nur hat die Auflagerung eine mehr schleimige Beschaffenheit. Nach längerer Zeit nehmen Biergelatinekulturen eine rötliche Farbe an. Bei Anwesenheit von Alkohol wird in neutralen Nährgelatinen keine Säure gebildet. Das Temperaturoptimum liegt bei 28—30°. Die Kahmhaut gibt weder mit Jodlösungen Blaufärbung, noch die Zellulosereaktion. Nur auf alkoholfreiem Bier begünstigt ein Zusatz von Rohr- oder Traubenzucker die Kahmhautbildung, während in alkoholhaltigem letzterer die Zooglöabildung ungünstig beeinflußt. Ein Schwärmstadium wurde nicht beobachtet. Sporenbildung scheint vorhanden zu sein. Acetobacter plicatum gedeiht in Wein bei einem Alkoholgehalt von 11 Gewichtsprozenten, in Bier bei einem Gehalt von 9,5 Gewichtsprozenten, wenn die Züchtungstemperatur 25° nicht oder nur unbedeutend überschreitet und nicht unter 22° liegt. Im allgemeinen verlangt das Bakterium zum optimalen Wachstum auf viel Alkohol enthaltendem Wein und Bier eine niedere Temperatur (um 25°), während es auf alkoholarmen Substraten bei höherer Temperatur am besten gedeiht. *H. Will.*

F. Schardinger. Bacillus macerans, ein Aceton bildender Rottebazillus. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. **14**, 772—787. 29./7. 1905. Wien.)

Verf. fand den Bazillus zunächst als zufällige Verunreinigung eines hauptsächlich aus Kartoffelbrei bestehenden Nährgemisches, später auch in mit gerottetem Flachs vermischten Schlamm- und Flachsröstgruben. Im Schwärmstadium stellt der Bazillus schlanke, lebhaft bewegliche Stäbchen von 4—6 : 0,8—1 μ dar. Die hervorragendsten Eigenschaften dieses Bazillus sind ein ganz bedeutendes Auflösungsvermögen pflanzlicher Zellverbände und die Fähigkeit, Kohlehydrate unter Bildung von Aceton zu vergären. Hoher Säuregehalt verhindert oder verzögert zum mindesten den Vorgang der Verrottung. Einige im Kleinen vorgenommene Versuche der Gewinnung von Kartoffelstärke auf dem Weg der Verrottung fielen nicht ungünstig aus.

Vergorene Kartoffeln ergaben 6,9, Pflaumen 6,4 Gewichtsprozente Aceton, und sind jedenfalls Kohlehydrate die Quelle desselben. In keinem Falle wurde Milchsäure oder Bernsteinsäure vorgefunden, dagegen Essig- und Ameisensäure und zwar von letzterer bedeutend mehr als von ersterer. *H. Will.*

C. Wehmer. Untersuchungen über Sauerkrautgärung. (Centralbl. Bakteriol. II. Abt. **14**, 682 bis 713, 781—800. 8./7. 1905. Hannover.)

Das aus dem Weißkohl hergestellte saure Kraut ist im wesentlichen das Produkt eines zweierlei leistenden mikrobiologischen Prozesses: Zerstörung leicht zersetzlicher Brühenbestandteile und Erzeugung sowohl regulierend auf den Vorgang wie konservierend auf das Erzeugnis wirkender Milchsäure. Die Sauerkrautgärung spielt sich lediglich im austretenden Weißkohlsaft unter Einwirkung der den

Digitized by Google

Blättern anhaftenden Organismen ab. Sie wird ganz allgemein durch solche Momente eingeleitet, welche den Austritt des Saftes zur Folge haben. Abtöten des Blattes wirkt jederzeit in diesem Sinne, speziell kann das durch Einwirkung gewisser Salze erzielt werden. Obenan steht das Kochsalz. Ein sehr hygroskopisches Salz wirkt nicht besser; in Frage kommt allein das osmotische Vermögen desselben. Nur völlige Bedeckung des Krautes von der Brühe schützt gegen unreine Gärung. Der Zellsaft des Kohles geht mit fast absoluter Sicherheit in milchsaure Gärung über. Auf den Verlauf der Milchsäuregärung wie auf die milchsäurezersetzende Wirkung der Kahmvegetation hat das Kochsalz keinen nachweislichen Einfluß, bewirkt auch keine längere Haltbarkeit des Krautes. Die Gärung ist eine Wirkung bestimmter Bakterien und Hefen; erstere bewirken die Säuerung, letztere die gleichzeitige Gasentbindung (Alkoholgärung). Die hauptsächlichste Säuerungsbakterie war in allen beobachteten Fällen ein unbewegliches, nicht gasbildendes Bakterium, anscheinend das B. Güntheri Lehm. et Neum. oder doch eine demselben sehr nahstehende Form. Die Hefen sind verschiedener Art und untergärig. Sie werden einstweilen als Saccharomyces Brassicae I—III bezeichnet. Die Kahmhaut (Oidium oder Hefen) zerstört die gebildete Milchsäure wieder; Zusatz von neuer Milchsäure (1%) erleidet dieselbe Zersetzung. Die Kahmhautpilze (Reinkulturen) verzehren Milchsäure (1%) ohne Schwierigkeit. *H. Will.*

C. Wehmer. Versuche über Mucorineengärung. II. Versuche mit Mucor javanicus. (Centralbl. Bakteriol. II. **15**, 8—19. 2./8. 1905. Hannover.)

Mucor javanicus wirkt ungleich energischer als M. racemosus; schon weit unter seinem wesentlich höher liegenden Optimum erregt er lebhaftere Gärungserscheinungen als dieser und erzeugt in gleicher Zeit ungefähr das Doppelte an Alkohol, auch greift er die konzentrierte Würze von 15—16% Bllg. ohne Schwierigkeit an und zersetzt unter günstigen Umständen die Würzebestandteile bis auf wenige Prozente. Die durchschnittlich erzeugte Alkoholmenge in Würze bei 20° beträgt 5%. Bei der Zuckerzersetzung entstehen außerdem geringe Mengen von nichtflüchtiger Säure. Die Alkoholgärung ist auch hier nicht Folge von Luftmangel; sie geht vor sich, gleichgültig, ob der Pilz als Mycel oder als Kugelhefe wächst. Der entstandene Alkohol wird auch bei Gegenwart von Sauerstoff allem Anschein nach kaum von dem Pilz angegriffen. *H. Will.*

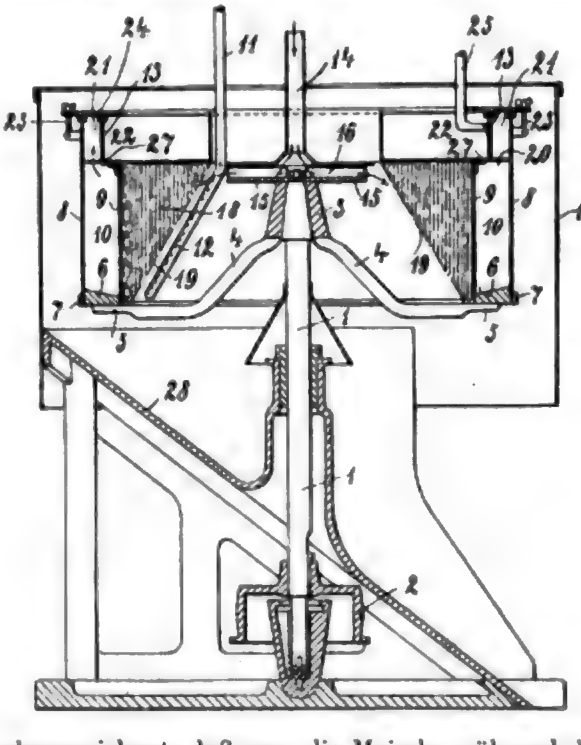
Kombinationsverfahren zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufs bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation und Rektifikation von Spiritus. (Nr. 165 148. Kl. 6*b*. Vom 22./4. 1904 ab. Otto Pampe in Halle a. S.)

Patentanspruch: Kombinationsverfahren zur Abscheidung des Vor- und Nachlaufs bei der periodischen und kontinuierlichen Destillation und Rektifikation von Spiritus, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Dampfraum der Destillations- oder Rektifikationskolonne an derjenigen Stelle, an der sich die Nachlaufprodukte (Fuselöl) in flüssigem, unaufgelöstem Zustande niederzuschlagen und anzusammeln beginnen (d. i. an der Grenzschicht der Löslichkeit und Unlöslichkeit des Fuselöls), Wasserdampf einführt, an bzw. unmittelbar über dieser Stelle die von den Wasserdämpfen aufgenommenen Nachlaufprodukte aus der Kolonne ab- und in die Heizkammer des zum Austreiben des Vorlaufs aus dem Kondensat der Spiritusdämpfe dienenden Verdampfers einleitet, in welcher die Dämpfe in eine an Nachlauf arme Flüssigkeit und in an Nachlauf reiche Dämpfe zerlegt werden, worauf aus letzterem das Fuseöl in konz. Zustande in bekannter Weise gewonnen werden kann. —

In der Patentschrift ist eine zur Ausführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung eingehend beschrieben. *Karsten.*

Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Würze aus Maische mittels Schleuderns. (Nr. 165 002. Kl. 6*b*. Vom 24./1. 1904 ab. Max Güttner in Chemnitz und Richard Baeger in Ehrenberg b. Altenburg i. S.-A.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Würze aus Maische mittels Schleuderns, dadurch



gekennzeichnet, daß man die Maische während des Schleuderns über eine schwebende, nach unten zu in ihrer Dicke gleichmäßig abnehmende Treberschicht hinwegführt.

2. Eine zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 dienende Schleuder mit einer um eine aufrechte Achse sich drehenden gelochten Zarge, welche mit der Horizontalebene einen so großen Winkel bildet, daß die gegen sie geschleuderten Trebern auf ihrer Innenwandung festgehalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß im oberen Teil der Zarge zentrisch zu ihr ein mit der Zarge drehbarer horizontaler Maischeverteiler (15, 16) angeordnet ist. —

Bei den bisherigen Verfahren zum Trennen der Bierwürze von den Trebern bleibt die aus der Trebermasse bestehende Filterschicht stets dieselbe. Infolgedessen dauert die Abläuterung mehrere Stunden, und es wird verhältnismäßig viel Flüssigkeit an den Trebern festgehalten. Bei Anwendung einer

Digitized by Google

Filterpresse ist ebenfalls viel Zeit erforderlich, außerdem muß hoher Druck angewendet werden. Bei den vorliegenden Verfahren dagegen bildet sich aus den Trebern der Körper 18, dessen Stärke von oben nach unten abnimmt, so daß die aus der Verteilungsvorrichtung eintretende Maische, indem sie sich auf der inneren konischen Fläche nach unten bewegt, mit immer dünneren Treberschichten in Berührung kommt. Hierdurch wird die Läuterung in kurzer Zeit und mit besserer Ausbeute erzielt, ohne daß die Beschaffenheit der Würze leidet. *Karsten.*

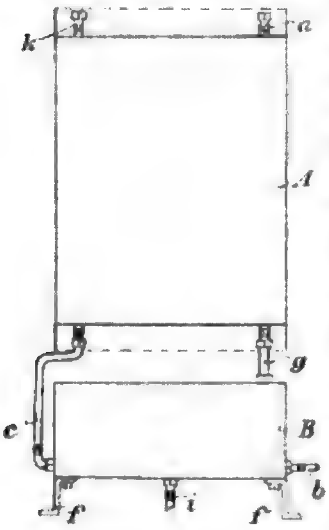
Lockerungsmittel für das Abläutern von Maische im Gärungsgewerbe. (Nr. 163 801. Kl. 6*b*. Vom 14./1. 1905 ab. D a v i d E r n s t in München.)

Patentanspruch: Die Benutzung der Fäden (des Bartes) von Maiskolben als Lockerungsmittel für das Abläutern von Maische im Gärungsgewerbe. —

Bei der Spiritus- und Preßhefefabrikation können die Fäden von Maiskolben an Stelle der bisher benutzten Malzkeime, Haferschalen, Häcksel, Kaff usw. mit Vorteil benutzt werden, da sie einerseits sehr billig sind, dann aber auch infolge ihrer langen Fadenform ein rasches Abläutern der Würze aus dem Maischgut ermöglichen. Die Fäden sind auch im trockenen Zustande haltbar, sie zerbröckeln nicht; ihre kleinsten Teile behalten mindestens eine Länge von 3—4 cm. Auch lassen sich die Fäden leicht von Staub usw. vor der Benutzung reinigen. *Wiegand.*

Verfahren zum Pasteurisieren von Bier im Transportfaß. (Nr. 163 551. Kl. 6*d*. Vom 2./9. 1904 ab. H u g o G r o n w a l d in Berlin und S t a n z - u n d E m a i l l i e r w e r k e, vorm. C a r l T h i e l & S ö h n e, A.-G. in Lübeck.)

Patentanspruch: Verfahren zum Pasteurisieren von Bier im Transportfaß, dadurch gekennzeichnet, daß die dessen Fassungsraum genau entsprechende Menge Bier auf zwei zusammenhängende, übereinander liegende Behälter (Vorlage B und Transportfaß A) derart verteilt wird, daß das Bier die Vorlage vollständig und das Transportfaß teilweise füllt, worauf das Bier in beiden Behältern (B und A) zugleich pasteurisiert, nach seiner Abkühlung mit der bei seiner Erwärmung entwichenen Kohlensäure durch Schütteln wieder vereinigt und schließlich bei geeigneter Stellung der Gefäße und nach dem Öffnen eines den Druck zwischen ihnen ausgleichenden Rohres (c) der Inhalt der Vorlage in das Transportfaß mittels eines besonderen Rohres (g) sich entleert und das Faß gänzlich gefüllt wird. —



Nach dem Pasteurisieren und Schütteln wird der gesamte Apparat so umgedreht, daß die Vorlage b oben und das Transportfaß a unten steht. Das Wesentliche bei der Erfindung ist die Möglichkeit, die aus dem Bier beim Pasteurisieren aus Vorlage und Faß entweichende Kohlensäure innerhalb des Fasses zu sammeln und sie nach dem Pasteurisieren dem Bier ohne Verlust wieder zuführen zu können. Außerdem wird ermöglicht, das Transportfaß gänzlich füllen zu können. *Wiegand.*

Verfahren zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Bier und Wein durch Gefrierenlassen. (Nr. 164 499. Kl. 6*d*. Vom 30./5. 1903 ab. E u d o M o n t i in Turin. Zusatz zum Patente 163 101 vom 23./11. 1902; s. diese Z. **18**, 1958. [1905].)

Patentanspruch: Ausführungsform des durch Patent 163 101 geschützten Verfahrens zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Bier und Wein, durch Gefrierenlassen, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der oder den ersten Verdrängungsoperationen den oberen Teil der Eiskristallmasse durch Wärmezufuhr zum Schmelzen bringt, um auf diese Weise systematisch und in einzelnen Fraktionen die immer verdünnter werdenden Lösungen zu erhalten, welche zur Verdrängung der löslichen Bestandteile bei den folgenden Operationen notwendig sind. —

Gegenstand vorliegender Erfindung besteht darin, daß bei den beiden ersten Verdrängungsapparaten nach dem Verfahren des D. R. P. 163 101, bei denen man noch nicht über die notwendige Menge verdünnter Verdrängungsflüssigkeit von den vorhergehenden Operationen verfügt, die Verdrängung dadurch bewirkt wird, daß man den Zylinder, in dem die Verdrängung vor sich gehen soll, nur in seinem unteren Teil gegen Wärme isoliert und das Eis in seinem oberen Teil durch Erwärmung langsam zum Schmelzen bringt. *Wiegand.*

II. 15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

Ferdinand Ulzer. Mitteilungen aus der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. **15**, 219—243. Wien.)

Die Inanspruchnahme der Versuchsanstalt seitens der verschiedenen Gewerbe war im Betriebsjahre eine gesteigerte, insbesondere konnte auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung, der Fette, Mineralöle, Anstrichfarben und der Brennmaterialien eine nennenswerte Steigerung der Untersuchungstätigkeit konstatiert werden. Verf. teilt einige teils durch ihre Provenienz, teils durch die Zusammensetzung interessante Prüfungsergebnisse mit. Erwähnt sei das Resultat eines Patentgutachtens, welches entscheiden sollte, ob der A c e t y l i e r u n g s p r o z e ß von H y d r o z e l l u l o s e Phosphorsäure als Kondensationsmittel gegenüber der Anwendung von Schwefelsäure bei der Acetylierung einen technischen Fortschritt bedeute. Es wurde konstatiert, daß das Phosphorsäureverfahren einen Fortschritt bedeute, indem man 1. ohne Kühlvorrichtung arbeiten könne; 2. der Reaktionsverlauf ruhiger und gleichmäßiger ist, wodurch die Zeit der Beaufsichtigung des Prozesses eine kürzere ist; 3. die Erzeugungszeit eine kürzere ist; 4. die Chloroformlösung des nach dem Phosphorsäureverfahren hergestellten Produktes eine höhere

Digitized by Google

Viskosität besitzt als die des nach dem Schwefelsäureverfahren hergestellten Produktes. *Wiesler.*

W. Schellens. Über das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen. (Mitteilung aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Straßburg. Ar. d. Pharmacie **243**, 617—627. 28./11. [17./10.] 1905. Straßburg.)

Verf. studierte die Einwirkung verschiedener Fasern — Baumwollfaser, Filtrierpapier, Fruchthaare von Eriodendron anfractuosum, Jute, tierische Wolle und verschiedene Sorten von Seide — auf wässerige und alkoholische Eisenchloridlösung, Eisenacetatlösung, die Lösungen verschiedener Quecksilbersalze, und auf Bleinitrat-, Kaliumbichromat-, $^1/_{10}$-n. Jod- und Kaliumnitratlösung. Das Fixierungsvermögen der einzelnen Fasersorten ist selbst bei ein und derselben Lösung verschieden. Ferner wird aus verdünnten Eisenchloridlösungen relativ mehr als aus konz., jedenfalls infolge einer weiter fortgeschrittenen Dissoziation des ersteren, fixiert. Alkohol steigert hierbei das Fixierungsvermögen der Faser. Aus Sublimatlösungen werden größere Mengen als aus wässeriger Eisenchloridlösung, am meisten aber aus Quecksilberacetatlösungen, fixiert. Die Fasern von Eriodendron, Seide und Wolle fixieren reichlich Bleinitrat, Watte und Papier dagegen kaum nachweisbare Spuren. Besonders reichlich nimmt Wolle Jod auf, nämlich 7,62%, und wiederum ist es letztere, die stark reduzierend auf Kaliumnitratlösungen einwirkt, in einer 0,1% KNO_3-Lösung wurden innerhalb 8—14 Tagen 56,1% des vorhandenen Nitrats zu Nitrit reduziert, während Papierfaser nahezu unwirksam ist. *Fritzsche.*

Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide. (D. R. P. 168 830. Vom 21./6. 1904. La Société Générale de la Soie artificielle Linkmeyer, Brüssel.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß eine gegen den oberen Boden eines Behälters abgedichtete Düse mit einer Bohrung im unteren Boden desselben eine kegelförmige Ringdüse bildet, so daß das aus dieser letzteren unter Druck ausströmende Fällungsmittel den Spinnfaden in röhrenförmigem Strahle umhüllt, trägt und dabei seine Erstarrung in an sich bekannter Weise herbeiführt. *Cl.*

Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide. (Nr. 165 331. Kl. 29*b*. Vom 23./4. 1904 ab. J. M. A. Denis in Reims [Frankr.].)

Aus den Patentansprüchen: Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnformen bzw. Preßdüsen in die Leitung einer einem geschlossenen Kreislauf unterworfenen, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden, derart, daß einerseits unter vollständigem Luftabschluß der Ätherdampf hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter tritt, aus dem er mittels selbsttätig spielenden Ventiles in einen Kondensator gelangt, der mit einem oder mehreren Gefäßen zum Ablassen des Kondensates und einer selbsttätig gesteuerten Luftpumpe verbunden ist, und andererseits der Alkohol in der kreisenden Flüssigkeit absorbiert wird, um nach genügender Anreicherung aus dieser später abdestilliert zu werden, wobei in bekannter Weise durch Wahl einer denitrierenden Flüssigkeit für den Kreislauf in der Maschine außer der Wiedergewinnung der Lösungsmittel auch die Denitrierung des Gespinstes erfolgen kann.

Der zweite Anspruch bezieht sich auf die besondere in der Patentschrift beschriebene und abgebildete Form der Vorrichtung. Durch die Anwendung einer Flüssigkeit von hoher Temperatur und den verhältnismäßig langen Aufenthalt des Fadens in dem Flüssigkeitsbade wird die vollständige Wiedergewinnung unter gleichzeitiger Denitrierung besser gesichert als bei den bisher üblichen Vorrichtungen und Verfahren. Wegen der Einzelheiten muß auf die sehr ausführliche Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung undurchsichtiger Kollodium- oder Zelluloidschichten. (Nr. 161 213. Kl. 22*g*. Vom 5./12. 1903 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung zusammenhängender undurchsichtiger Schichten mittels Kollodium oder Zelluloid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf geeigneten Unterlagen Lösungen von Kollodium oder Zelluloid in solchen Lösungsmitteln bzw. Gemischen derselben zur Verdunstung bringt, welche entweder bei der durch die Verdunstung bewirkten Abkühlung oder aber infolge teilweiser Verflüchtigung die Kollodiumwolle nicht mehr in Lösung zu halten vermögen.

Das Verfahren beruht auf einer Ausscheidung der Kollodiumwolle vor vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels. Die Lösung sind entweder solche, bei denen die Ausscheidung infolge Abkühlung bei Verdunstung eines Teiles des Lösungsmittels geschieht, oder solche, bei denen die gleiche Wirkung durch schnelleres Verdunsten eines von mehreren gleichzeitig benutzten Lösungsmitteln eintritt. Zur Herstellung gefärbter Schichten können Farbstoffe zugesetzt werden. Beim Auftragen auf gefärbte Unterlagen können durch Behandlung mit Lösungsmitteln an einzelnen Stellen Schriftzüge oder Muster erhalten werden. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Einwickelstreifen für photographische Films, von sog. Barytierungsschichten für Gelatineemulsionspapiere, zum Überziehen von verschiedenen Stoffen und zur Herstellung von Zelluloidgegenständen. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen durch Verwendung von Alkylaminen. (Franz. Pat. Nr. 357 171. Vom 24./8. 1905. E. M. Friedrich, Brüssel.)

Anstatt der bisher zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen verwendeten Kupferoxydammoniaklösungen sollen Kupferoxydalkylaminlösungen Verwendung finden. Als Beispiel wird angegeben: 320 g gut gereinigte Zellulose werden mit heißem Wasser angefeuchtet, abgepreßt und dann in 3400 ccm Natronlauge von 30° Bé. eingetragen. Nach beendeter Mercerisiation sollen nun 250 g Kupfersulfat zugesetzt und das Wasser, welches Natriumsulfat in Lösung enthält, abfiltriert werden. Die Masse wird abgepreßt und fein verrieben und dann derselben unter Vermeidung von Temperatur-

Digitized by Google

erhöhung eine 33%ige wässerige Monomethylaminlösung zugesetzt. Zuerst gelatiniert die Masse und geht später glatt in Lösung. An Stelle des Monomethylamins können auch andere Alkylamine, die lösliche Verbindungen mit Kupferoxyd bilden, verwendet werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen. (Nr. 162 239. Kl. 39*b*. Vom 30./4. 1902 ab. Dr. Zühl & Eisemann in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrozellulose mit Acetylzellulose bzw. mit anderen Zelluloseestern organischer Säuren und mit Kampfer bzw.

2. Eine Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrozellulose mit anderen Zelluloseestern organischer Säuren in gemeinsamen leicht flüssigen Lösungsmitteln löst und die Lösung verdunstet. —

Um die Brennbarkeit von Zelluloid stark zu verringern, wird ein Teil der Nitrozellulose ersetzt. Im übrigen kann man mit den Mischungen ganz so verfahren, wie dies bei Zelluloidmassen üblich ist, insbesondere auch Zusätze von Kampfer, Harzen, Fetten, Ölen, Kasein usw. beimengen. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Fäden und Films aus Viskose. (Belgisches Patent Nr. 186 556. Vom 15./9. 1905. Serge Pissarov, St. Petersburg.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Unlöslichmachen der Viskose die Salze organischer Basen wie Anilin, Naphtylamin oder Pyridin verwendet werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Seide, Haare und Gewebe. (Belg. Patent 185 997. Franz. Patent 356 404. Vom 25./7. 1905. Fr. Todtenhaupt, Dessau.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden zu Haaren und Geweben aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß Kasein jeder Art in beliebiger Weise in Lösung gebracht und aus dieser in Form mehr oder weniger dünner Fäden gefällt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das Kasein in alkalischen Flüssigkeiten gelöst und durch Säuren in Form von Fäden gefällt wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das Kasein in reiner konzentrierter Säure oder in einer konzentrierten Salzlösung gelöst und durch Wasser oder durch wässerige Chemikalien gefällt wird.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß Kasein mit Glycerin und geringen Mengen Wasser in Lösung gebracht und heiß in ein alkoholisches Bad gepreßt wird.

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 2.6-Dioxynaphtalin. (Nr. 164 317. Kl. 22*a*. Vom 3./8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 2.6-Dioxynaphtalin vereinigt. —

Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren ebenso licht-, wasch-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen wie die aus 1.5-Dioxynaphtalin (Patent 157 786), was insofern überraschend ist, als die Farbstoffe aus 2.7-Dioxynaphtalin nur violette bis bordeauxfarbige Töne ergeben, die zudem vollkommen pottingunecht sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1.7-Dioxynaphtalin. (Nr. 164 318. Kl. 22*a*. Vom 3./8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1.7-Dioxynaphtalin vereinigt. —

Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren ebenso licht-, wasch-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen wie die aus 1.5-Dioxynaphtalin (Patent 157 786),[1]) was insofern überraschend ist, als die Farbstoffe aus 2.7-Dioxynaphtalin nur violette bis bordeauxfarbige Töne ergeben, die zudem vollkommen pottingunecht sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1.7-Amidonaphtol. (Nr. 164 319. Kl. 22*a*. Vom 8./8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 1.7-Amidonaphtol vereinigt. —

Die Farbstoffe ergeben beim Nachchromieren ebenso echte, insbesondere pottingechte, schwarze Farblacke wie die aus Dioxynaphtalinen nach Patent 157 786[1]) und 164 317 (s. obenst. Ref.) erhaltenen, was insofern überraschend ist, als die analogen Farbstoffe aus 2.7-Amidonaphtol (französ. Pat. 300 011) beim Nachchromieren nur ein ganz pottingunechtes Violett liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung brauner, nachchromierbarer Monoazofarbstoffe. (Nr. 163 645. Kl. 22*a*. Vom 5./11. 1904 ab. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren, braunen Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man Derivate des 1 : 2 : 4- bzw. 1 : 2 : 6-Triamidobenzols der allgemeinen Formel

$$R - NH - C_6H_2 \begin{cases} X \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

(wobei R ein Radikal der Benzol- oder Naphtalinreihe und X = Wasserstoff, SO_3H oder COOH bedeutet), wie solche durch Kondensation von Basen der Benzol- und Naphtalinreihe bzw. deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren mit 1 : 2 : 4-Chlordi-

[1]) s. diese Z. **18**, 549 (1905).

Digitized by Google

nitrobenzol oder Dinitrochlorbenzolsulfosäure bezw. -carbonsäure

$$(NO_2 : NO_2 : Cl : SO_3H \text{ (oder } COOH)$$
$$= 1 : 3 : 4 : 5 \text{ oder } 2 : 6 : 1 : 4)$$

und nachfolgende Reduktion erhalten werden, mit o-Diazophenolderivaten kombiniert. —

Triamidoderivate des Benzols haben für die Darstellung brauner nachchromierbarer Monoazofarbstoffe bisher noch keine Verwendung gefunden. Die vorliegenden Derivate ergeben Produkte, die gegenüber den analogen Farbstoffen aus m-Diaminen bei gleicher Walk- und Lichtechtheit erheblich bessere Kupferechtheit besitzen. Die Herstellung der Kondensationsprodukte geschieht nach üblichen Methoden. Die Kombination mit den üblichen Diazophenolen geschieht teils in mineralsaurer, teils in essigsaurer oder sodaalkalischer Lösung. In der Patentschrift ist eine große Reihe von Kombinationen näher beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. (Nr. 165 502. Kl. 22a. Vom 30./11. 1904 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man 2.6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit den Diazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe kombiniert. —

Die Farbstoffe liefern auf Wolle im sauren Bade klare, reingelbe bis rotgelbe Töne von lebhaftem Überschein und guter Säureechtheit. Das Farbbad wird vollständig ausgenutzt, und die Farbstoffe egalisieren gut. Diese Eigenschaften stehen im Gegensatz zu denen anderer Farbstoffe, die als Endkomponente Diamine enthalten, und die meist unbrauchbar sind, trübe Töne liefern und aus dem Färbebad nicht vollständig ausgezogen werden. Dies trifft auch auf die Kombinationen mit der isomeren 2.4-Diamido-1-chlorbenzol-6-sulfosäure zu, die sich zudem nicht aussalzen lassen. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Gestaltung des Außenhandels im Jahre 1905.

Die Ausweise über den **Außenhandel des deutschen Zollgebietes** im vergangenen Jahre liegen nunmehr vor. Von Interesse ist ein Rückblick auf die Gestaltung des deutschen Außenhandels seit fünfzehn Jahren. 1891 betrug die deutsche Wareneinfuhrmenge 290 Mill. dz, 1897 war sie auf 401 Mill. gestiegen, und im vergangenen Jahr 1905 hat sie bereits 543 Mill. dz erreicht. Noch schneller ist die Ausfuhr gewachsen: 1891 erst 201 Mill. dz, 1898 schon 301 Mill. und 1905 405 Mill. dz. Der Menge nach hat sich also die deutsche Ausfuhr seit 1891 ungefähr verdoppelt. Nicht ganz so günstig ist das Bild, das die Entwicklung des deutschen Ausfuhrhandels darbietet, wenn man ihn nach Werten mißt. Die Einfuhr belief sich 1891 auf 4403 Mill. M, 1900 auf 6043 Mill. und 1905 auf 7046 Mill. M; die Ausfuhr hatte 1891 einen Wert von 3339 Mill. M, 1900 dagegen 4753 und 1905 5693 Mill. M. Immerhin liegt auch kein Grund vor, sich über den Fortschritt des Außenhandels dem Werte nach zu beklagen. Die letzten 10 Jahre weisen im einzelnen folgende Zahlen auf:

	Wert (Mill. M)		Gewicht (1000 t)	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1905	7046	5693	54 305	40 567
1904	6864	5315	48 886	38 855
1903	6321	5130	47 034	38 281
1902	5806	4813	43 336	35 029
1901	5710	4513	44 305	32 363
1900	6043	4753	45 912	32 682
1899	5784	4368	44 652	30 403
1898	5440	4011	42 730	30 094
1897	4865	3786	40 162	28 020
1896	4558	3754	36 410	25 720

Der Rückschritt der wirtschaftlichen Entwicklung im Jahre 1901 tritt auch in diesen Zahlen deutlich zutage.

Über die Gestaltung des Außenhandels anderer Staaten im Jahre 1905 liegen ebenfalls Angaben vor.

Nach Mitteilung des Handelsamtes ist der Wert der Einfuhr Großbritanniens von 551 038 628 £ im Jahre 1904 auf 565 279 402 £ im Jahre 1905 gestiegen, die Ausfuhr von 300 711 040 £ im Vorjahre auf 330 023 467 £.

Der russische Außenhandel hat im Jahre 1905 günstig abgeschlossen. Die Ausfuhr, die seit einer Reihe von Jahren fortgesetzt eine Zunahme zeigte, wies im verflossenen Jahre einen Wert von fast 1 Millarde Rubel auf; sie übertraf die Einfuhr um rund 469 700 000 Rubel, eine noch nie dagewesene Höhe. Es betrug (Werte in 1000 Rubel) die

	Ausfuhr	Einfuhr
1905	992 683	523 003
1904	955 542	583 467

Der Außenhandel der Vereinigten Staaten von Nordamerika macht ebenfalls große Fortschritte; er betrug in Dollars:

	Einfuhr	Ausfuhr
1905	1 179 358 846	1 626 962 343
1904	1 035 909 190	1 451 318 740

Während unsere Ausfuhr sich dem Werte nach seit 1891 verdoppelt hat, haben die Vereinigten Staaten nur bis zum Jahre 1895 zurückzublicken, um heute eine Verdoppelung ihrer Ausfuhrziffern feststellen zu können. *Wth.*

Außenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika im Fiskaljahre 1904/05. Über den Außenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika in dem am 30. Juni 1905 abgelaufenen Fiskaljahre gibt das Statistische Bureau des Departements für Handel und Arbeit auf Grund der nunmehr vollendeten Statistik eine zusammenfassende Darstellung (Annual Report of the Secretary of Commerce and Labor), der folgendes entnommen sei.

Der Handel mit dem Auslande überstieg im Jahre 1904/05 sowohl in der Einfuhr wie in der

Digitized by Google

Ausfuhr den Umfang jedes früheren Jahres. Die Einfuhr bewertete sich auf 1 117 513 071 Doll. und war um 91 793 834 Doll. größer als diejenige für 1903, das bisher bedeutendste Einfuhrjahr. Der Wert der Ausfuhr stellte sich auf 1 518 561 666 Doll., er war damit um 30 796 675 Doll. höher als in dem bisher besten Exportjahr.

Die Einfuhr, die zum zweiten Male seit Bestehen der Union die Wertgrenze von 1 Milliarde Doll. überschritt, erfuhr ihre Steigerung fast ausschließlich in Materialien für die Industrie und in Nahrungsstoffen tropischen Ursprungs. Die Einfuhr von Rohmaterialien für die inländische Industrie bewertete sich auf 386 459 421 Doll., diejenige von Halb- oder Ganzfabrikaten zur Weiterverarbeitung in Industrie und Handwerk auf 143 152 036 Doll. Der Anteil der Materialien für die Industrie stellte sich für 1905 auf 47,39% der Gesamteinfuhr, für 1895 auf 37,10%, für 1885 auf 33,14% und für 1875 auf 26,50%. Für die hauptsächlichsten Waren dieser Gruppe finden sich nachstehende Einfuhrwerte verzeichnet: rohe Seide 61 040 053 Doll. (1895: 22 626 056), Kautschuk 51 683 312 Doll. (1895: 18 475 382), Wolle 46 225 558 Doll. (25 572 763), Pflanzenfasern außer Baumwolle 38 118 071 Doll. (13 282 081), Zinn 23 378 471 Doll. (6 787 424), Holz 22 047 054 Doll. (14 690 416), Häute und Felle 64 764 146 Doll. (26 122 942), Tabak 18 038 677 Doll. (14 745 720), Rohbaumwolle 9 414 750 Doll. (4 714 375), Chemikalien Drogen und Farben 64 794 238 Doll. (43 567 609); diese zehn Warenklassen trugen 75% zum Werte der Industriematerialeinfuhr bei.

Die Ausfuhr zeigte im Vergleich mit 1904 eine kleine Abnahme in Erzeugnissen der Land- und Forstwirtschaft sowie der Fischerei, während sich der Export von Fabrikaten genügend steigerte, um nicht nur jenen Rückgang auszugleichen, sondern auch den Gesamtwert der Ausfuhr um 58 Mill. Doll. gegenüber 1904 zu erhöhen. Der Wert der ausgeführten Fabrikate stellte sich im Berichtsjahre auf 543 607 975 Doll. gegen 452 415 921 Doll. für 1904, 183 595 743 Doll. für 1895, 147 187 527 Doll. für 1885 und 92 678 814 Doll. für 1875. Die Fabrikate trugen zum Gesamtwerte der Ausfuhr im Jahre 1905: 36,44%, 1895: 23,14%, 1885: 20,25% und 1875: 16,57% bei. Die Zunahme von 91 Mill. Doll. gegenüber dem Jahre 1904 ist größer als in jedem früheren Jahre mit Ausnahme von 1900, wo für 94 Mill. Doll. mehr Fabrikate als 1899 zur Ausfuhr gelangten. An der Zunahme gegenüber 1904 waren besonders beteiligt: Eisen und Stahl mit 23 Mill. Doll., Kupfer mit 29 Mill. Doll., Baumwollenzeuge mit 27 und Leder mit 4 Mill. Doll. *Wh.*

Neu-York. Die Kupferminen am Oberen See. Das vergangene Jahr ist für die Kupferminen der Keweenaw-Halbinsel ein sehr günstiges gewesen. Die gesamte Produktion hat sich auf 221 Mill. Pfd. belaufen, während sie im vorhergehenden Jahre erst 208 Mill. Pfd. betragen hat. Die Zunahme beträgt hiernach rund 6850 t Kupfer; im Jahre 1904 stellte sich die Zunahme allerdings dem Vorjahre gegenüber noch höher. Auf die Calumet and Hecla entfielen allein 41 250 t Kupfer. Die Industrie befindet sich in einem äußerst blühenden Zustande, was in der Ausschüttung von erheblich höheren Dividenden zum Ausdruck gekommen ist, wie aus der nachfolgenden Aufstellung ersehen werden mag.

Mine:	Gesamtbetrag der ausgeschütteten Dividenden: 1905	1904
Calumet and Hecla	5 000 000	4 000 000
Champion	1 000 000	200 000
Wolverine	660 000	450 000
Quincy	550 000	500 000
Osceola	384 000	192 300
Baltic	1 250 000	—
Tamarack	120 000	90 000
Atlantic	50 000	—
zusammen Doll.	9 041 600	5 432 300

Diese Dividenden, so bedeutend sie sind, repräsentieren indessen noch keineswegs den ganzen Gewinn, welchen die Gesellschaften im vergangenen Jahre gehabt haben, vielmehr berechnet man, daß sie noch mindestens 4 Mill. Doll. mehr hätten ausschütten können. Wenn sie dies nicht getan haben, so liegt dies daran, daß sie einen sehr bedeutenden Teil des letztjährigen Reingewinnes als Reserve zurückgelegt haben, um die für die Zukunft geplanten umfangreichen Vergrößerungsprojekte ausführen zu können. Der hauptsächliche Grund für die letztjährigen Resultate ist natürlich in der hohen Marktlage des Metalles zu suchen. Unter normalen Verhältnissen darf der durchschnittliche Preis von Kupfer zu ungefähr 13 Cents für 1 Pfund angenommen werden, zu Ende des vergangenen Jahres stand Lakekupfer sowohl wie elektrolytisches Kupfer aber über 18 Cents. Da jeder Cent eine jährliche Mehreinnahme von nahezu $2^1/_4$ Mill. Doll. für die Lakeminen bedeutet, so profitieren sie bei dem augenblicklichen hohen Preisstande monatlich ungefähr 1 Mill. Doll. bei dem gegenwärtigen Produktionsumfange. *D.*

Gründung großer Aktienunternehmen in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1905. Die Unternehmungslust, welche sich im Laufe des vergangenen Jahres in den Vereinigten Staaten unter der Einwirkung der günstigen geschäftlichen Verhältnisse entwickelte, findet darin ihren Ausdruck, daß die Kapitalisation der innerhalb des Jahres 1905 in Staaten des Ostens vollzogenen Neugründungen sich insgesamt auf den Betrag von 2 153 334 871 Doll. beläuft. Davon entfallen 1 674 105 211 Doll. auf A.-G. mit mindestens 1 Mill. Doll Aktienkapital und der Rest auf solche mit 100 000 bis zu 1 Mill. Doll. Aktienkapital. (Nach Neu-Yorker Handels-Ztg.)

Mexikanische Zollschikanen. Die mexikanische Zollverwaltung verlangt von den Importeuren die größte Genauigkeit in bezug auf die Deklarierungen, irgend welche Unrichtigkeiten in Hinsicht auf Gewicht, Bezeichnung der Ware usw. sind mit enorm hohen Strafen bedroht, auch wenn dieselben auf einem offenbaren Irrtum beruhen. Da nach dem mexikanischen Gesetz die Zollbeamten Anspruch auf den dritten Teil der Strafgebühren haben, so sind sie nur allzu geneigt, derartige Strafen auch für die geringsten Versehen zu erheben, und es sind

Digitized by Google

seit Einführung des neuen Zolltarifs vom 1./9. 1905 wiederholt Klagen über Schikanen laut geworden, welchen die Importeure ausgesetzt worden sind. Neuerdings veröffentlicht Edgar Rickard, der Geschäftsleiter der „Mining and Scientific Press" in San Francisco, eine Anzahl kaum glaublicher Fälle. Bei dem großen Anteil, welchen Deutschland an der mexikanischen Einfuhr hat, dürften dieselben auch hier von Interesse sein.

Bei der Bezeichnung der Waren werden allgemeine Bezeichnungen als nicht genügend betrachtet, mögen dieselben auch noch so genau sein. In dem Hafen La Paz in Lower California war eine Ladung Gerste als „Nahrungsmittel" (food stuff) deklariert worden: der Empfänger hatte eine Strafe von 300 Doll. zu bezahlen, bevor er die Ware vom Zollamt erhalten konnte.

Selbst wenn die größte Sorgfalt beobachtet worden ist, werden Irrtümer entdeckt oder erfunden und Strafen auferlegt. Die Progress Mining Co. ist zur Zahlung von Strafen auf Entscheidungen hin gezwungen worden, die geradezu lächerlich erscheinen. Runde, 1/2zöllige Kesselpackungen waren der Wahrheit gemäß als „Packungen" deklariert worden, da sie aber hohl waren, erklärten die Zollbeamten zu La Paz sie für „hose" (Schlauch), und eine Strafe war zu bezahlen. Eine Ladung P & B, Farbe, als „Farbe" deklariert, wurde als „Firnis" klassifiziert und, obwohl die Gesellschaft den Regierungschemiker für die Ausführung einer Analyse bezahlte, wurde der Bericht der lokalen Zollbehörde aufrecht erhalten. Wahrscheinlich wird das nächste Mal, wenn der gleiche Artikel als „Firnis" deklariert wird, er als „Farbe" klassifiziert werden. 1 Dutzend Ingersolltaschenuhren (Wert 1 Doll.) wurden auf dem Zollamte zurückgehalten, weil die Beamten erklärten, die Uhren hätten einen Wert von 5 Doll. Eine Uhr wurde nach der Stadt Mexiko zwecks höherer Entscheidung gesandt, auf Kosten der Gesellschaft, während zwei andere im Zollamt zum Vergleich verblieben. Nachdem die Sache entschieden worden war, weigerten sich die Beamten, die Uhr aus der Stadt Mexiko zurückzuerstatten, da nur die Regierung berechtigt ist, Juwelen mit der Post zu versenden.

Die Gewichte werden häufig auf ganz groben Wagen nachgewogen, und der Empfänger hat für die geringsten Ungenauigkeiten zu büßen. Ein Fall diene zur Illustrierung. Die Progreso Minig Co. erhielt eine Ladung von 50 Kisten Fett, von denen jede richtig mit dem Brutto-, Netto- und „gesetzlichen" Gewicht vermerkt war. Die Kisten wurden zunächst einzeln gewogen und für richtig befunden. Darauf wurde die ganze Ladung (3000 Pfund) auf die Wage gestellt, die zu jener Zeit für große Quantitäten ungenau arbeitete, wobei das Gesamtgewicht mit der Summe der Einzelgewichte nicht übereinstimmte. Kein Verhandeln mit den Beamten half, obwohl die Wage unmittelbar darauf abgeändert wurde: erst Monate später gelang es der Gesellschaft, die bezahlte Strafe zurückerstattet zu erhalten.

Eine Zeitlang wurden die von der Progreso Co. versandten Nahrungsmittel mit übertriebener Sorgfalt inspiziert. Von jeder Art wurde je eine Flasche oder Büchse geöffnet und, da es unmöglich war, die Waren in offenem Zustande 35 Meilen per Achse weiterzutransportieren, mußten sie im Zollhause gelassen werden, wo sich die Beamten daran gütlich taten. Schließlich überließ die Gesellschaft die geöffneten Waren ihrem Agenten am Platze: der treue Pflichteifer der Beamten hörte daraufhin auf, und die Büchsen und Flaschen wurden nicht mehr geöffnet.

Die angeführten Fälle lassen es jedenfalls sehr ratsam für jeden Exporteur erscheinen, bei der Sendung von für Mexiko bestimmten Waren die größtmögliche Sorgfalt zu beobachten, in bezug auf die Klassifizierung, Verpackung und Gewichtsangabe. In der in spanischer Sprache abzufassenden Deklarierung sind sowohl das Brutto-, Netto- und „gesetzliche" Gewicht, wie die Handelsmarke oder der dem Artikel gegebene Handelsname und der Charakter für jeden einzelnen Artikel genau anzugeben. Vor allem empfiehlt es sich, sich der Dienste eines bewährten Zollmaklers im Zollhafen zu versichern. Exporteure von chemischen und pharmazeutischen Artikeln mögen insbesondere folgende in dem „Allgemeinen Regulativ für die Anwendung des Zolltarifes" enthaltene Bestimmung (XXVI) beachten: „Wenn chemische oder pharmazeutische Produkte auf ihrem unmittelbaren Behältnis Aufschriften tragen, welche den Inhalt anders beschreiben als in der Deklarierung angegeben ist, so soll der höchste Zollsatz, sei es entsprechend der Aufschrift oder der Deklarierung, zur Anwendung kommen, auch wenn die Produkte mit der Deklarierung übereinstimmen. *D.*

Die Mineralienproduktion von Peru im Jahre 1904. (Boletin del Cuerpo de Ingenieros de Minas del Peru, nach Mining Magazine **12**, 303—306. [1905].)

Während Peru noch bis vor kurzem fast ausschließlich auf ausländische Kohle angewiesen war, hat in den letzten Jahren die inländische Förderung beständig zugenommen, bis sie im vergangenen Jahre 59 920 Metertonnen erreicht hat. Daneben wurden 108 618 t aus Deutschland, Großbritannien und Chile importierter Kohle verbraucht. — Die Produktion von rohem Petroleum ist von 37 079 t im Jahre zuvor auf 38 683 t gestiegen; es wurden davon 32 703 t als Heizöl von den Eisenbahnen verbraucht, und aus dem Rest extrahierten die Raffinerien 2744 cbm Kerosin, 110 cbm Gasolin und 50 cbm Benzin. — Von Blei wurden im Berichtsjahre 2 209 199 t produziert, was 906 834 t mehr ist als im vorhergehenden Jahre; es beteiligten sich daran die vier Departements Ancachs, Huancavelica, Junin und Lima. Im laufenden Jahre dürfte auch in dem Departement Cajamarca Blei gewonnen werden. — Die Produktion von Kupfererz betrug im Berichtsjahre 38 994 266 t, der Kupfergehalt 9 503 938 t. — Die Silbererzproduktion belief sich auf 46 984 106 t, der Silbergehalt stellte sich auf 145 165 606 kg. Von Gold wurden 601 425 kg produziert.

Über den Umfang des **Hüttenbetriebes in Colorado** gibt die nachstehende Zusammenstellung der im vergangenen Jahre von den einzelnen Hütten ausgebrachten Metallwerte ein deutliches Bild; sie läßt daneben auch die dafür benutzten Verfahren erkennen:

Digitized by Google

Namen der Hütte	Verfahren	Gold in Doll.	Silber in Doll.	Blei in Doll	Kupfer in Doll.	Zink in Doll.	Insgesamt, Doll.
Am. Smelting and Ref. Co. . .	Bleischmelzen	9 951 364	8 972 587	9 555 034	1 466 150	—	29 945 135
Ohio-Colorado, Salida	„	287 760	459 795	602 446	45 203	—	1 395 204
United States Reduction Co.. .	Chlorieren und Schmelzen	7 555 000	181 500	272 600	186 000	802 500	8 997 600
Portland, Colorado City.. . . .	Chlorieren	2 228 000	—	—	—	—	2 228 000
Economic, Cripple Creek. . . .	„	1 832 900	—	—	—	—	1 832 900
Dorcas, Florence	Chlorieren und Cyanidbehandlung	1 029 150	—	—	—	—	1 029 150
Anaconda, Cripple Creek . . .	Cyanidbehandlung	133 530	—	—	—	—	133 530
Wild Horse, „	„	118 785	—	—	—	—	118 785
Homestake, „	„	85 400	—	—	—	—	85 400
Santa Rita, „	„	19 195	—	—	—	—	19 195
Sioux Falls „	„	12 200	—	—	—	—	12 200
Los Angeles „	„	7 575	—	—	—	—	7 575
Micharado, „	„	4 080	—	—	—	—	4 080
Boston-Colorado, Argo.	Kupferschmelzen	1 264 632	229 911	—	521 420	—	2 015 963
United States Zinc Co., Pueblo	Zinkschmelzen	—	—	—	—	1 186 258	1 186 258
Iron-Silver, Denver	Konzentrieren	—	—	658 692	—	735 425	1 394 117
Empire Zinc, Canon City . . .	„	240 000	267 000	375 000	—	2 160 000	3 042 000
	zusammen:	24 769 271	10 110 793	11 463 772	2 218 773	4 084 183	52 646 791

Mehr als die Hälfte der ganzen Produktion des Staates entfällt hiernach auf die Hütten der Am. Smelting and Refining Co. *D.*

London. Zur Bearbeitung der Eisenerzfelder bei Arendal und auf den Lofoten hat sich eine norwegisch-englische Exportgesellschaft mit 2 700 000 Kr. Kapital gebildet, wovon der größte Teil in England gezeichnet wurde. Gleichzeitig wurde in West-Hartlepool der „Northern Ore Trust, Limited" gegründet, die den Verkauf und die Verfrachtung der Eisenproduktion ausführt. Es besteht die Absicht, bei Arendal ein Schmelzwerk zu errichten, um das ärmere Eisenerz, dessen Ausfuhr nicht lohnt, zu verwerten.

Amsterdam. Steuerfreiheit für Essig und Holzsäure zur Verwendung in Färbereien und Wäschereien in den Niederlanden. Laut königlicher Verordnung vom 3./1. 1906 wird für Essig und Holzsäure, die zum Gebrauche in Färbereien und Wäschereien von Garnen und Geweben oder Wirkstoffen Verwendung finden sollen, nach Maßgabe der durch die Königl. Verordnungen vom 12./7. 1847 und vom 26./11. 1876 festgesetzten, durch Verordnung vom 14./6. 1901 abgeänderten Vorschriften und unter den vom Finanzminister etwa für nötig erachteten weiteren Vorkehrungen gegen Mißbrauch Steuerfreiheit gewährt. (Staatsblad 1.)

Wien. In jüngster Zeit wurden einigen ungarischen Fabriken die üblichen staatlichen Begünstigungen bewilligt, darunter der Dynamit-A.-G. Nobel für die neue Preßburger Schwefelsäureanhydritanlage und der projektierten Chemischen Fabriks-A.-G. in Agram.

In Kärnten wurden seitens der Gewerkschaft „Merkur" zwei neue reiche Quecksilberbergwerke erschlossen.

Während für die Deckung des Petroleumbedarfs der deutschen Eisenbahnen bisher vornehmlich amerikanische Firmen in Betracht kamen, ist es nunmehr der A.-G. für österreichisch-ungarische Mineralölprodukte gelungen, mit den deutschen Bahnverwaltungen einen Lieferungsvertrag auf 1500 Zisternen Petroleum abzuschließen. Die Preise sind um $1^1/_2$ M per dz höher als im Vorjahre.

Die Generalversammlung der deutsch-galizischen Petroleum-A.-G. Harklowa hat den Erwerb der Ölgerechtsame auf ca. 2500 preuß. Morgen beschlossen. Die Terrains befinden sich in den Katastralgemeinden Harklowa, Pagorzyna und Slavencien. Mit den Gerechtsamen wurden die im Pumpbetriebe befindlichen 72 Schächte sowie das gesamte Inventar miterworben.

Die Hohlglashütte in Bras bei Pilsen stellt mit dem 15./4. ihren Betrieb ein, dafür wird die benachbarte Glasfabrik Bohemia in Heiligenkreuz wieder in Betrieb gesetzt.

Die im Jahre 1904 aus der Fachgruppe der Spiritusgroßindustrie im Bunde österreichischer Industrieller ausgetretenen, mit kleinen Kontingenten bedachten Melassebrennereien haben sich zu einem selbständigen Verbande mit dem Sitze in Wien konstituiert. *N.*

Berlin. Der Verein deutscher Großhändler in Dünge- und Kraftfutter-

Digitized by Google

mitteln hat sich mit folgender Eingabe an den Handelsminister gewandt:

Die Geschäftsleitung des Kalisyndikats hat infolge unserer vorjährigen Vorstellungen zwar eine Art Gleichstellung des Handels mit den Agrargenossenschaften — welche bisher außerordentlich bevorzugt waren — hinsichtlich der Verkaufsbedingungen eingeführt, das Syndikat ergreift aber gleichwohl jede Gelegenheit, um den Agrargenossenschaften Extrazuwendungen zu machen. So hat die Geschäftsleitung des Syndikats erst neuerdings wieder die landwirtschaftliche Genossenschaftsschule in Darmstadt hoch subventioniert, angeblich mit 100 000 M. Das Ziel dieser Schule ist es, kaufmännisch gebildete Beamte heranzubilden, um den Zwischenhandel vollends auszuschalten und die agrargenossenschaftlichen Organisationen, bzw. die Zentralgenossenschaftsgeschäfte an dessen Stelle zu setzen. Die geschilderte hohe Subvention trägt den Charakter einer gegen den Handel gerichteten Bevorzugung, die geeignet ist, das erst jüngst wieder durchgesetzte Prinzip der gleichen Behandlung von Handel und Agrargenossenschaften zu durchbrechen.

Änderung der Anlage B der Eisenbahnverkehrsordnung. Vom 8./2. 1906.

In Nr. 35e der Anlage B zur Eisenbahnverkehrsordnung wird der mit „Gesteins-Dahmenit" beginnende Absatz wie folgt gefaßt:

Gesteinsdahmenit, auch Perfectiv-Dahmenit (Gemenge von Ammonsalpeter mit festen Kohlenwasserstoffen oder Nitrokohlenwasserstoffen — Dinitrobenzol, Nitronaphtalin, Nitrotoluole — mit oder ohne Zusatz von Wurzelmehlen, Kalisalpeter, Natronsalpeter, Chlorammonium, Alkalichromaten, Alkalioxalaten, Alkaliphosphaten, Braunstein oder Blutlaugensalz). *Cl.*

Handelsnotizen.

Berlin. Wie bekannt führen die am 1. März 1906 in Kraft getretenen Handelsverträge einschneidende Veränderungen der Ausfuhrverhältnisse herbei. Viele Firmen sehen sich veranlaßt, im Auslande Filialen zu errichten. So soll die chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering sich mit der Absicht tragen, in Rußland eine Fabrik zu errichten.

Es hat sich eine größere internationale Zinkgesellschaft gebildet, an der die Metallfirma Aron Hirsch & Sohn beteiligt ist und die alle Vorbereitungen getroffen hat, um demnächst in der Nähe von Hamburg eine Zinkhütte für eine jährliche Erzeugung von 15—20 000 t Metall zu errichten.

Im vergangenen Geschäftsjahre ist der Reingewinn der Vereinigten Fabriken photographischer Papiere, A.-G., von 372 253 M auf 355 275 M zurückgegangen, woraus wiederum ein größerer Betrag zum Vortrag auf neue Rechnung gelangen soll, nämlich 27 393 M gegenüber 20 892 M im Vorjahre. Die Dividende wird in Höhe von 10% (gegenüber 12% im Vorjahre) vorgeschlagen, während die Genußscheininhaber 35 M (40 M) erhalten sollen. Die Unkosten ermäßigten sich von 177 841 M auf 152 552 M, während der Gewinnanteil der mit der Gesellschaft liierten Gesellschaften von 314 226 M auf 255 242 M zurückging.

Bingen. Es wird beabsichtigt, am Fuße des Scharlachberges eine chemische Fabrik zu errichten.

Bremen. Unter der Fa. Metallwerk Unterweser hat sich hier eine Gesellschaft gebildet, deren Zweck der Erwerb von Grundstücken am Unterlauf der Weser, auf welchen Metallschmelzwerke errichtet werden können, ist, sowie die Erlangung von Konzessionen zum Betriebe dieser Werke. Der Gesellschaftsvertrag ist für drei Jahre abgeschlossen. Geschäftsführer sind Regierungsrat Petzet in Bremen und der Chemiker Dr. A. Sondheimer in Frankfurt a. M. Hiernach zu urteilen, steht die Gesellschaft in Beziehungen zum Norddeutschen Lloyd und zu einem ähnlichen Unternehmen in Frankfurt a. M.

Dresden. Einschließlich 2567 M Vortrag beträgt 1905 der Gewinn der Hasseröder Papierfabrik, A.-G. in Heidenau 162 052 M, wovon für Abschreibungen 92 212 M (i. V. 79 910 M) gefordert werden, wovon 69 839 M (68 394 M) Reingewinn zur Verfügung stehen. Hieraus sollen 6% (i. V. 5%) Dividende verteilt werden.

Düsseldorf. Die in Liquidation befindliche Litopone- und Farbenfabrik, G. m. b. H. in Düsseldorf-Reißholz soll in eine A.-G. mit einem Grundkapital von 2 Mill. M umgewandelt werden.

Emden. Die Gründung des Hohenzollernhochofenwerks ist für den 1. Juli gesichert.

Erfurt. Unter der Fa. „Flüssige Luft", Maschinen und Apparate, System Paulus Heylandt, G. m. b. H., hat sich beim Amtsgericht Greußen in Thüringen unter Führung des Hannoverschen Bankvereins eine G. m. b. H. mit einem Kapital von 1 000 000 M konstituiert. Der Gegenstand des Unternehmens ist die Herstellung, Aufbewahrung und Verwertung von flüssiger Luft, insbesondere Verwertung der Paulus Heylandtschen Erfindungen auf diesem Gebiete. Zum Geschäftsführer wurde der Bankier Lebenberg, Hannover, bestellt, zum technischen Direktor der Physiker Paulus Heylandt, Erfurt.

Hamburg. Die Generalversammlung der Winterschen Papierfabriken genehmigte die Herabsetzung des Grundkapitals durch gleichzeitige Zusammenlegung und Gleichstellung der bisherigen Aktien A und B, sowie die Kapitalserhöhung durch Ausgabe von 419 400 M neuer Aktien.

Hannover. Der Aufsichtsrat der A. G. Georg Egestorffs Salzwerke, Linden, schlägt 9% Dividende vor gegen 9, 8, 6½ und 7% in 1901—1904. Der Geschäftsgewinn ist um 154 625 M höher als im Vorjahr, wozu in erster Linie die chemischen und Farbewaren der Fabriken beitrugen.

Köln. In das Handelsregister zu Köln ist die neubegründete Gesellschaft Hallesche Kaliwerke A.-G. eingetragen worden.

Digitized

Zweck des Unternehmens sind der Kalibergbau und die damit im Zusammenhang stehenden Unternehmungen. Das Grundkapital der Gesellschaft beträgt 5 Mill. M; der Gesellschaft wurden seitens der Internationalen Bohrgesellschaft in Erkelenz, der Fa. Joh. Ohligschläger, Bankgeschäft in Aachen, der Rheinischen Bank in Essen und der Sächsisch-Thüringischen A.-G. für Braunkohlenverwertung in Halle ein im Oberbergamtsbezirk Halle belegenes, acht preußische Maximalfelder großes Kaliinteressengebiet eingebracht. Diese vier Interessenten haben als Entgelt für dieses Einbringen 2000 Aktien der neuen Gesellschaft erhalten.

— Die chemische Fabrik vorm. Geremont, Goldenberg & Co., Winkel, erzielte einen Reingewinn von 179 653 M (i. V. 153 977 M), aus dem 10% (9%) Dividende verteilt werden. Der Bericht hebt hervor, daß auf fast allen Gebieten der Betriebe trotz unbefriedigender Verkaufspreise größere Umsätze und damit ein erhöhtes Erträgnis erzielt wurde. Der günstige Sommer und die niedrigen Preise förderten besonders den Verbrauch von Weinsteinsäure und Zitronensäure, während in Cremortartari der Verbrauch der Herstellung nicht folgte. Die Verschmelzung mit der chemischen Fabrik Durlach hat sich gut bewährt. Die Beteiligung am Nickelwerk, G. m. b. H., in Hönningen wurde im Laufe des Jahres voll eingefordert. Der Gewinn am Hönninger Sprudel ging infolge des auch jetzt noch andauernden Wettbewerbes zwar zurück, doch ist dieser Mindererlös durch den Mehrgewinn beim Absatz pharmazeutischer Erzeugnisse mehr als aufgehoben worden.

Leipzig. Nach Abschreibungen von 44 119 Mark (i. V. 81 560 M) resultiert bei der Porzellanfabrik Tirschenreuth, A.-G., 1905 ein Reingewinn von 165 124 M (134 491 M). Die Dividende von 14% (10%) erfordert 105 000 M. Die geringeren Abschreibungen erklären sich daraus, daß im Vorjahre eine außerordentliche Abschreibung auf ein erworbenes Grundstück vorgenommen wurde.

Magdeburg. Das Betriebsergebnis der „Hermania" A.-G. vorm. Königl. Preuß. chemische Fabrik in Schönebeck für 1905 ist ein derartig günstiges, daß bei reichlichen Rücklagen und unter Berücksichtigung von 40 000 M Tantieme die Verteilung einer Dividende von $8^1/_2$% gegen 6% im Vorjahre in Aussicht genommen wird.

Nordhausen. Der Abschluß der Deutschen Tiefbohr-A.-G. ergab einen Betriebsgewinn von 2 160 740 M (i. V. 720 246 M). Die Dividende wird mit 35% (gegen 25% im Vorjahre) vorgeschlagen. Auf der Tagesordnung der am 15./3. stattfindenden ordentlichen Generalversammlung steht ein Antrag auf Erhöhung des Grundkapitals unter Ausschluß des Bezugsrechtes der Aktionäre zum Zweck der Angliederung von Erdölwerken.

Staßfurt. In der am 7./3. stattgehabten Gesellschaftsversammlung des Kalisyndikats, G. m. b. H., erstattete Generaldirektor Graessner den Geschäftsbericht für das Jahr 1906. Er hob hervor, daß die trotz aller Schwierigkeiten geglückte Neubegründung des Syndikats und das über Erwarten günstige finanzielle Ergebnis von 1904, das mit einem Mehr gegen das Vorjahr von rund 10 Mill. M abschloß, der Kaliindustrie mit Leichtigkeit die Kapitalien zur Neugründung einer großen Anzahl von Kaliunternehmungen zufließen ließ. Er konstatierte, daß die Stellung der Banken eine veränderte sei. Diese warten im Gegensatz zu der früheren Gepflogenheit mit der Bewilligung von Anleihen nicht bis zum Syndikatsanschluß der neu entstehenden Werke, während früher gerade in dem auf Anschluß an das Syndikat zielenden Verlangen der Banken ein treibendes Moment für die außenstehende Werke zum Beitritt lag. I. J. 1905 traten dem Syndikat drei neue Werke bei. Außerdem wurde von vier anderen Werken die Förderung mit vertrieben. Die Zunahme des Absatzes betrug 1905: 274 587 dz Chlorkalium von 80%, 32 739 dz schwefelsaures Kali von 90%, 29 171 dz kalz. schwefelsaure Kalimagnesia, 48%ig, 123 126 dz Kalidüngesalze, 1375 dz kalz. Kieserit, 8531 dz Kieserit in Blöcken und 2 528 463 dz Kalirohsalze der Gruppe IV. Ein Minderabsatz hat stattgefunden nur in kristallisierter schwefelsaurer Kalimagnesia mit 571 dz und in Kalirohsalzen der Gruppe V mit 86 120 dz. Auf reines Kali umgerechnet betrug die Zunahme 627 957 dz. Das finanzielle Ergebnis stellt sich auf 82 468 000 M (1904: 75,1 Mill. M). Neue Propagandastellen wurden eingerichtet für die Provinzen Posen und Schlesien, für Elsaß-Lothringen, für die Schweiz und Tschechisch-Böhmen. Außerdem wurden Beamte für die Propaganda in Java und Sumatra, in Mexiko und in Kanada ausgebildet. Die drei letzten Propagandastellen sind in diesem Februar in Tätigkeit getreten. Auch für das laufende Jahr ist eine erhebliche Vermehrung der Propagandatätigkeit vorgesehen. Für Deutschland sind zunächst drei weitere Propagandastellen vorgesehen. Insgesamt sind an Propagandaposten 2 Mill. M (i. V. 1,85 Mill. M) in Aussicht genommen. Von einschneidender Wichtigkeit für die Entwicklung der Kaliindustrie ist die Frage des Ausfuhrzolles. Wesentlich von agrarischer Seite angeregt, bezweckt die vorgeschlagene Maßregel ziemlich unverhüllt eine Erschwerung, wenn nicht vollständige Lahmlegung unseres Ausfuhrhandels mit der Behauptung, daß der heimischen Erzeugung an Getreide die im Auslande durch Anwendung der Kalisalze begünstigte Produktion erheblichen Wettbewerb mache. Gegen diese Behauptung ist einzuwenden, daß die nach dem Ausland gehenden Kalisalze nur in geringem Umfange zur Kultur des Getreides verwendet werden sondern in erster Linie, namentlich in unseren wichtigsten überseeischen Absatzgebieten Nordamerikas, wohin ein Viertel der für Düngezwecke dienenden Salze geht, der Kultur der Baumwolle, des Tabaks, der Orangen, des Obstes, der Süßkartoffeln usw. dienen. 55% des landwirtschaftlichen Kaliabsatzes bleiben in Deutschland. In Anbetracht dessen, daß in Gegenden mit starker Viehhaltung und damit natürlicher Dungmethode die Kaliverwendung nur schwer aufkomme (z. B. Bayern mit 196 kg auf 1 qkm, gegen Gardelegen mit 2956 kg auf 1 qkm), sei schätzungsweise mit einer Absatzmöglichkeit für Düngekali im Werte von 125 Mill. M zu rechnen. Trotz der darin liegenden Steigerungschance für den gegenwärtigen

Digitized by Google

Absatz werde aber die Zeit, wo auf die jetzigen Steigerungsstufen nicht mehr zu hoffen sei, nicht allzufern liegen, nämlich dann, wenn das Kali im richtigen Verhältnis zu der für Kunstdünger verfügbaren Menge von Stickstoff und Phosphorsäure stehen werde. Die deutsche Regierung hegt grundsätzlich gegen Ausfuhrzölle Bedenken, weil sie Gegenmaßregeln befürchtet. Das Sydnikat hat versucht, darzutun, daß gerade der jetzige Zeitpunkt, in welchem die Kaliindustrie infolge der namentlich durch die lex Gamp eingetretenen übergroßen Vermehrung der Werke mit großen Schwierigkeiten und einem erheblichen Zurückgehen des Nutzens zu rechnen hat, nicht angetan ist, um eine derartige Maßregel durchzuführen.

Die Verhandlungen über die Aufnahme der Kaliwerke Roßleben, Ronnenberg und Sollstedt ergaben die Aufnahme der ersten beiden, während es hinsichtlich Sollstedts bei dem vorläufigen Abschluß belassen wurde. Auch die Einführung einer 16%igen Marke für Sollstedt wurde, im Gegensatz zur Stellungnahme des Aufsichtsrats, von der Majorität abgelehnt. Um für einen Ausgleich Zeit zu gewinnen, wurde das Provisorium mit Sollstedt auf 4 Wochen verlängert.

In der Gewerkenversammlung der Gewerkschaft Roßleben wurde der mit dem Kalisyndikat abgeschlossene Vertrag genehmigt. Er tritt mit der am 7./3. stattgehabten Syndikatsversammlung mit Rückwirkung vom 1./1. 1906 in Kraft. Die Gewerkschaft steht mit ihrer Beteiligung im Syndikat an 16. Stelle. Der Besitzstand ist ein sehr großer, er wird vielleicht nur noch durch die Grubenfelder der Kaliwerke Westeregeln an Umfang übertroffen. Alle Bohrungen sind heruntergebracht und stehen in besonders gutem Kalisalz. Das Hartsalz ist von vorzüglicher Qualität und enthält 18,25% K_2O. Zubußen werden nicht mehr eingefordert, da die Gesellschaft durch Aufnahme einer Anleihe von $2^1/_2$ Mill. M, wovon 2 Mill. M begeben sind, über reichliche Mittel verfügt. Die Geschäftslage ist zurzeit noch nicht geklärt; wird die Beteiligungsziffer erreicht, so kann künftig eine ganz ansehnliche Ausbeute verteilt werden.

Stettin. Der Aufsichtsrat des Eisenwerks Kraft in Kratzwieck beschloß, für 1905 eine Dividende von 11% (i. V. 8%) bei Abschreibungen, die die Verwaltung als sehr reichlich bezeichnet, in Vorschlag zu bringen. Die Verwaltung bemerkt hierzu: Die Roheisenverkäufe für das abgelaufene Geschäftsjahr wurden seinerzeit während eines sehr erbitterten Kampfes mit dem Roheisensyndikat getätigt. Es dürfte daher die vielfach verbreitete Meinung, daß das Eisenwerk Kraft nur durch Zusammengehen mit dem Roheisensyndikat günstigere Resultate erzielen könne, widerlegt sein.

Wetzlar. Der Rohgewinn der A.-G. Buderussche Eisenwerke für 1905 beziffert sich auf 2 184 721 M (i. V. 1 911 943 M) ohne Berücksichtigung der Einnahme aus dem Verkauf des Zementkontingents der Abteilung Lollar. Nach 980 000 M (1 000 355 M) Abschreibungen, 350 000 M Zuweisung zur Erneuerungsrücklage und 50 000 M Rücklage für Außenstände bleibt ein Reingewinn von 804 721 M (556 658 M), woraus 40 236 M für die gesetzliche Rücklage, 630 000 M (450 000 M) als 6% Dividende auf 10,5 Mill. M (7,5 Mill. M) Aktienkapital, rund 131 500 M für Tantiemen und dgl. dienen, als Vortrag bleiben 15 412 M (12 414 M).

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Bergwerksges. Hibernia, Herne	11	11
Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G.	11	10
Alpine Montangesellschaft	12	10
Mercksche Guano- & Phosphat-Werke A.-G., Harburg	8	8
Deutsche Asphalt-A.-G. der Limmer und Vorwohler Grubenfelder	10	7½
Asphalt-Fabrik F. Schlesing Nachf., A.-G., Berlin	25	—
Hannoversche Papierfabriken Alfeld-Gronau	9	—
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Elberfeld	30	30
Oberschlesische A.-G. für Fabrikation von Lignose, Schießwollfabrik für Armee und Marine in Kruppamühle	80	45
Bremer Ölfabrik	8	10
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. mindestens	20	20
A.-G. für Lederindustrie vorm. Gebr. Fahr, Pirmasens	10	—

Aus anderen Vereinen.

Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte, E. V.

Der Verein hielt seine diesjährige Hauptversammlung am 20./2. 1906 unter dem Vorsitz des Herrn Kommerzienrats Ernst Heneberg ab. Im geschäftlichen Teil der Sitzung wurde der Antrag des Vorstandes, die Herren Kraft, Surewind, Pagenstecher und Kunz zu Ehrenmitgliedern zu ernennen, zum Beschluß erhoben.

Im technischen Teile der Verhandlungen sprach Herr Pohl, Burgbrohl, über die von manchen Behörden aufgestellten unmöglichen Bedingungen für die feuerfesten Materialien. In den Materialvorschriften der deutschen Kriegsmarine wird z. B. verlangt, daß feuerfeste Ziegel mit einem spez. Gew. von 0,9—1,2 dicht und fest sind. Ferner sollen die feuerfesten Ziegel eine 7stündige Glühprobe bei einer Temperatur wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes aushalten, ohne rissig zu werden und ohne mehr als 2% zu schwinden oder zu wachsen. Es wurde allgemein der Wunsch laut, eine kurze aufklärende Schrift zu veröffentlichen. Leider ist seinerzeit das sogenannte „Kleine Schamottebuch", das diesem Zwecke dienen sollte, von den Mitgliedern des Vereins abgelehnt worden.

Herr Dr. Rothe hielt einen Vortrag über: „Die Prüfung der Segerkegel durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt". Die Anstalt hat bisher nur Vorversuche machen können, da die Beschaffung und Einrichtung der Apparate viel Zeit in Anspruch nahm. Vor allen Dingen wurde ein Iridiumofen von Heräus erworben, der eine Temperatur bis zu 2200° aus-

Digitized by Google

hält. Der Ofen ist leicht regulierbar und es können bei ihm keine störenden Wirkungen durch Flammengase und chemische Agentien auftreten. Um amtlich geprüfte Normalkegel zu gewinnen, sollen entweder von einer größeren Anzahl Kegel derselben Fabrikation Stichproben geprüft oder Doppelkegel hergestellt werden, von denen immer einer zur Messung bestimmt ist. Ferner sind im Anschluß an die Laboratoriumsversuche Messungen an Betriebsöfen mit dem Registrierpyrometer von Siemens & Halske beabsichtigt.

Hierauf berichtete Herr Prof. Osann über: „Versuche zur Ergründung der Ursache der Zerstörung des Hochofenfutters im mittleren Teile des Schachtes und nahe der Gicht". In den oberen Ziegeln bemerkt man eine Ablagerung von Kohlenstoff, die auf die Zersetzung von Kohlenoxydgas zurückgeführt werden muß; in der Mitte des Schachtes verglasen die Ziegel hauptsächlich durch Alkaliverbindungen. Der Vortragende füllte zur Nachahmung dieses Vorganges im Laboratorium Porzellanröhren mit Gichtstaub, Erz, Schamottebrocken und Alkalisalzen (Cyankalium, Chlorkalium und Chlornatrium). Die Röhren wurden in einem elektrischen Ofen bei rund 1000° erhitzt. Durch die verdampfenden Alkaliverbindungen verschlackten Gichtstaub, Erz und Schamotte. Auf diese Weise wurde die zerstörende Wirkung der Alkalien deutlich sichtbar. Mehrmals gelang es, Kohlenstoff auf Schamotte beim Überleiten von Kohlenoxyd in niedriger Temperatur zur Abscheidung zu bringen. Der Redner teilte mit, daß er die Absicht hat, verschiedene Schamottemassen in derselben Weise zu prüfen, um die widerstandsfähigsten herauszufinden.

Herr Ludwig hielt einen Vortrag über: „Versuche im Laboratorium der Tonindustrie-Ztg. zur Erforschung des Schmelzvorgangs im Devilleschen Gebläseofen". Der Ofen wird für Feuerfestigkeitsbestimmungen noch immer am meisten benutzt, aber man hat häufig die Erscheinung beobachtet, daß die Zone der stärksten Hitze wechselt. Der Redner hatte die Absicht, den Einfluß verschiedener in Betracht kommender Faktoren, der Körnung des Retortengraphits, seiner Menge und der Stärke des Luftstroms festzustellen; er benutzte Ringe aus hochfeuerfester Schamotte von dem Durchmesser der Tiegel, die für die Feuerfestigkeitsbestimmungen dienen. Die Höhe der Ringe betrug 1 cm. Sie wurden aufeinander gelegt unter Zwischenlagerung von Tonerdepulver und mit einem Deckel bedeckt. Auf diese Weise entstand eine Art Tiegel, dessen Teile jeder einzeln für sich schwinden konnte. Anfangs wurde der Ofen in normaler Weise beschickt, dann wurden aber auch grobstückiger und feinkörniger Retortengraphit benutzt, auch wurde mit schwachem oder starkem Luftstrom geblasen. Die Ringstöße nahmen beim Brennen die Form von Doppelkegeln an, und aus der Messung der einzelnen Ringe konnte der Redner einen Schluß auf die Hitze in den einzelnen Schichten und auf die sie bewirkenden Ursachen machen. Der Redner zeigte an Diagrammen, daß die günstigsten Verhältnisse hinsichtlich der Schwindung der einzelnen Ringe bei Anwendung von feinkörnigem Graphit und stark gepreßter Luft eintreten, bei normalem Betrieb liegt die Zone der stärksten Glut in 4 cm Höhe und ist nicht ausgedehnt, bei schwachem Zug wird sie kleiner und drückt sich nach unten, bei starkem Zug umfaßt sie immer ein großes Gebiet. Bei grobstückigem Graphit ist die Gesamthitze gering. *F.*

Personalnotizen.

Am 12./1. 1906 starb in Königsberg i. Pr., der Direktor der Königsberger Zellstoffabrik-A.-G. Gottlieb Beckmann. Ein gebürtiger Deutschböhme, studierte er an der deutschen technischen Hochschule in Prag technische Chemie und trat nach Absolvierung seiner Studien als Chemiker bei der Maschinenpapierfabrik von J. Spiro Söhne in Böhmisch-Krummau ein. Dort lernte er die damals in der Entwicklung begriffene Zellstofffabrikation nach dem Verfahren von Mitscherlich genau kennen und erbaute dann, auf Grund der dort gewonnenen Erfahrungen, die Zellulosefabrik Feldmühle in Cosel in Preußisch-Schlesien, deren Betrieb er von 1890—1894 leitete. 1894 wurde er an die Spitze der neu zu errichtenden Zellstoffabrik in Königsberg gestellt, welcher er bis zu seinem Tode als Direktor vorstand. Das Unternehmen war das erste seiner Art in den deutschen Ostprovinzen, deren ausgedehnte Waldbestände für diese Fabrikation nutzbar gemacht wurden. Beckmann verstand es, durch seine Umsicht und Energie das Unternehmen aus kleinen Anfängen zu einem blühenden, in Deutschland und über dessen Grenzen hinaus geachteten Etablissement zu bringen. Seine Verdienste um die Zellstofffabrikation fanden im Kreise seiner Berufsgenossen allerseits Anerkennung. Er wurde zum Vorstandsmitglied des Vereins deutscher Zellstoff- und Papierfabriken gewählt, welche Stelle er mit Hingebung bis zu seinem Tode bekleidet hat. Der Verein ostdeutscher Industrieller zählte ihn zu seinen Vorstandsmitgliedern, ebenso das Ältestenkollegium der Königsberger Kaufmannschaft. Mit Beckmann ist ein hervorragender Fachmann auf dem Gebiete der Zellstoff- und Papierindustrie dahingegangen, der einen offenen Blick für die Bedürfnisse der Praxis besaß, zugleich ein lauterer Charakter und edler Mensch, ein Freund seiner Beamten und Untergebenen, dessen Andenken im Kreise seiner Berufsgenossen und aller, die mit ihm gewirkt haben, ein gesegnetes bleiben wird. Möge die Erde ihm leicht werden. *Dr. Arthur Wiesler.*

Prof. Dr. W. Ostwald, Leipzig, ist zum Ehrendoktor der Havard-Universität in Cambridge ernannt worden.

Prof. Dr. med. et phil. F. Czapek in Prag, Ordinarius für Botanik, Warenkunde und technischen Mikroskopie, Privatdozent für Anatomie und Physiologie der Pflanzen, ist als Professor für Botanik an die Universität Czernowitz berufen worden.

Neue Bücher.

Doelter, C. Die Silikatschmelzen. (3. Mitteilung.) (60 S. mit 14 Fig. u. 1 Taf.) gr. 8°. Wien. A. Hölder 1905. M 1.50

Digitized by Google

Goslich, W., Ing., Vorst. Brauereimaschinenkunde. 1. Band. Dampfbetrieb. 2. verm. Aufl. (XII, 240 S. mit 243 Abb. u. 1 Taf.) gr. 8°. Berlin, P. Parey 1906. Geb. in Leinw. M 8.—

Hartmanns, G., Dr. Handverkaufstaxe für Apotheker. Neu bearb. u. herausgegeb. vom Taxausschuß der Magdeburger Apothekerkonferenz. 15. Aufl. (94 S. mit 1 Fig.) gr. 8°. Magdeburg, Creutz 1906. Geb. M 2.—; durchschossen M 2.50

Hillgers illustrierte Volksbücher. kl. 8°. Berlin, H. Hillger 1906. Jeder Band —.30
— 42. Jacobi, Siegfr., Maschinenbausch.-Oberl., Dr. Die Eisenhüttenkunde. Eine Beschreibung der wichtigsten Prozesse der Eisenhüttentechnik. Mit 22 Illustr. (62 S.).

Jahrbuch der deutschen Braunkohlen und Steinkohlenindustrie. Verzeichnis der im Deutschen Reiche belegenen, im Betriebe befindl. Braunkohlen- und Steinkohlengruben, Braunkohlen-Naßpreßsteinfabriken, Braunkohlen- u. Steinkohlenbrikettfabriken, Kokereien, Schweelereien Teerdestillationen, Mineralöl-, Paraffin-, Ammoniak- und Benzolfabriken-, Ziegeleien und sonst. Nebenbetriebe. VI. Jahrg., unter Mitwirkg. des deutschen Braunkohlen-Industrievereins bearb. von Sekr. B. Baak. (XXX, 215 u. 164 S. mit 1 Karte.) gr. 8°. Halle, W. Knapp 1906. Geb. in Leinwand M 6.—;

Kraeger, Jos. Die Untersuchung und Beurteilung des Bieres und der bei der Bierbrauerei verwendeten Rohstoffe. Methoden zur chem.-techn. Prüfung des Bieres und der bei der Brauerei verwendeten Rohstoffe. Zusammengestellt für den Laboratoriumsgebrauch. (VII, 134 S. mit 30 Abb. 8°. Wien, A. Hartleben 1906. M 3.—; geb. M 3.80

Ostertag, R., Prof., Dr. Das Veterinärwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika, einschließl. des Vieh- u. Schlachthofwesens, der Fleischverarbeitung, der Milchversorgung u. Milchkontrolle. Reisestudie. (VIII, 151 S. mit 17 Abb.) gr. 8°. Berlin, R. Schoetz 1906. M 5.—

Städeler-Kolbe. Leitfaden für die qualitative chemische Analyse. Neu bearb. von Prof. Dr. H. Abeljanz. 13., verm. Aufl. (XIII, 128 S.) 8°. Zürich, Art. Institut Orell Füssli 1906. Geb. in Leinwand M .—

Bücherbesprechungen.

Arbeiterschutz und Arbeiterversicherung. Von Prof. Dr. Otto v. Zwiedineck-Südenhorst. („Aus Natur und Geisteswelt". Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellung aus allen Gebieten des Wissens. 78. Bändchen. VIII u. 147 Seiten. Verlag von B. G. Teubner in Leipzig. geh. M 1.— geb. M. 1.25

Der Verf. der angezeigten kleinen Schrift, Prof. der Nationalökonomie an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe, schreibt auf Seite 31: „Wenn das soziale Gewissen und Hand in Hand mit diesem auch die Erkenntnis der sozialen Pflichten in allen denjenigen Richtungen, in denen Arbeiterschutz entwickelt werden muß, in den Kreisen der Arbeitgeber dermaßen wirksam wären, daß die Bedingungen und Umstände, unter denen der Arbeiter vertragsmäßig und tatsächlich zu schaffen hat, jedwede Gefährdung ausschließen, dann gäbe es nur einen Träger der Schutzpolitik: den Arbeitgeber selbst". Leider sind aber soziales Gewissen und Erkenntnis sozialer Pflichten keineswegs allgemeine Eigenschaften, ja fast scheinen sie im Aufsteigen einer sogenannten höheren Kultur mehr und mehr zu verkümmern, und Gesetze für Arbeiterschutz und Arbeiterversicherung müssen mit Notwendigkeit eintreten, auch wenn sie vielfach als Übel empfunden werden. — Nach Betrachtung der allgemeinen Grundlagen der Arbeiterschutzpolitik behandelte Verf. im einzelnen die verschiedenen Probleme der notwendigsten Eigenschaften des Arbeiterverhältnisses, des Arbeiterschutzes und der Arbeiterversicherung. — Das Studium und die erzwungene Anwendung trockener Gesetzesparagraphen sind im allgemeinen wenig geeignet, Verständnis für die zugrunde liegenden gesunden Richtlinien zu erwecken, und die vorliegende Besprechung der allgemeinen Gesichtspunkte erscheint deshalb wohl berufen, hier helfend und fördernd einzutreten.

Kubierschky.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. A. Bernthsen, Großherzogl. Bad. Hofrat, Abt.-Vorst. in der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Früher Prof. an der Universität zu Heidelberg. 9. Aufl. bearbeitet in Gemeinschaft mit Dr. Ernst Mohr, Privatdozent an der Universität Heidelberg. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1906. Geb. M 11.80

Einer unserer berühmtesten chemischen Professoren antwortete einmal auf die Frage eines Neulings in der Chemie, welches Buch er sich zur Einführung anschaffen sollte: „Nehmen Sie den Bernthsen, der liest sich wie ein Roman". Auch in der neuesten Auflage zeigt dieses weit verbreitete kurze Lehrbuch die ausfeilende Hand seines Autors und des Professors an der Universität Heidelberg, Dr. Ernst Mohr, mit dem sich Bernthsen für die Neuherausgabe verbunden hat. Durch eine Anzahl Stichproben haben wir uns davon überzeugt, daß alle wichtigeren neuen Forschungsergebnisse Berücksichtigung gefunden haben, ohne daß das Buch dabei unhandlich geworden wäre und seine vorzügliche Lesbarkeit und sonstigen guten didaktischen Eigenschaften verloren hätte. Wir können es gerade den in der Praxis stehenden Kollegen, die sich in Kürze über das Neue in der organischen Chemie orientieren wollen, bestens empfehlen. *R.*

Thermodynamik und Kinetik der Körper. Von Prof. Dr. B. Weinstein. 3. Band. 1. Halbbd. Die verdünnten Lösungen, Die Dissoziation, Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus. Braunschweig 1905. Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. M 12.—

Der dritte Band dieses Werkes hat in zwei Halbbände zerlegt werden müssen. Der erste Halbband enthält die in der Überschrift genannten Gebiete. Der zweite Halbband wird von den elektrolytischen Erscheinungen handeln. Was über den Charakter dieses Werkes, die Vorteile und Mängel der Behandlungsweise bei Gelegenheit der Besprechung des II. Bandes (1904, S. 1708) gesagt ist, tritt hier noch deutlicher hervor. Ein Umstand, der manche Mängel bedingt, ist, daß der Verf. viele Begriffe in einem anderen Sinne, benutzt als es sonst in der Chemie üblich ist, und deshalb dann auch zu Folgerungen kommt, die mit den bereits angenommenen nicht

Digitized by Google

identisch sind. Es ist aus diesem Grunde nicht leicht, das Werk neben einem anderen zu benutzen. Außerdem ist die Darstellung vielfach recht abstrakt, und es wird ein recht umfänglicher Apparat von Formeln benutzt.

Die abweichende Betrachtungsweise des Verf. bedingt aber auch den Vorteil, daß das Buch lehrt, wie vieles, was als erledigt betrachtet wurde, doch noch nicht als gelöst abgetan werden darf. Speziell aus diesem Grunde ist das Studium des Buches sehr anregend.

Im übrigen scheint es, als ob die Behandlung der chemischen Probleme durch unvollständige Vertrautheit des Verf. mit der einschlägigen Literatur beeinträchtigt würde. Sicher ist das z. B. der Fall bei den Kapiteln f und g des § 85, die von der Löslichkeits- und Dissoziationsbeeinflussung und über chemische Zersetzung und Verbindung in Lösungen handeln. Von den verschiedenen Typen der Löslichkeitsbeeinflussung, die bis jetzt ganz klar unterschieden werden können, sind nicht alle erwähnt, und die erwähnten sind nicht scharf genug voneinander geschieden, sodaß das Wesentliche nicht zur vollen Geltung kommt. In betreff der physikalischen Probleme steht dem Ref. nicht die nötige Erfahrung zur Seite, um diese Frage richtig beurteilen zu können. Endlich sei es erlaubt, noch auf einige kleinere Versehen hinzuweisen, die leichter abgestellt werden können. Auf S. 120 wird immer von Silberbromat gesprochen — sogar die Formel wird benutzt —, während die in Rede stehende Untersuchung, aus der auf der vorhergehenden Seite eine Tabelle abgedruckt wird, sich auf Silberbromid bezieht. Auf S. 453 Zeile 3 von oben soll es Neumann statt Naumann heißen.

W. *Böttger.*

Die Phasenlehre und ihre Anwendung. Von Privatdozent Dr. Julius Meyer. 10. Heft des X. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1805. M 1.20

Dieses Heft bildet eine wertvolle Bereicherung der rühmlichst bekannten Ahrensche Sammlung. Im ersten Teil werden zunächst die wichtigsten Grundbegriffe wie Phasen und unabhängige Veränderliche definiert. Daran anschließend wird der Inhalt der Phasenregel im allgemeinen behandelt und unter Anlehnung an die Darlegung in dem bekannten Lehrbuche von Nernst bewiesen. In den folgenden Abschnitten werden schließlich zahlreiche Einzelfälle von Systemen aus einer, zwei, drei und vier Komponenten näher besprochen. — Der Ref. hat den Eindruck gewonnen, daß in dieser Beziehung eher zuviel geschehen ist; wenigstens ist der Ref. der Meinung, daß irgend ein neues Theorem weniger leicht durch die Betonung der vielseitigen Anwendbarkeit verständlich gemacht wird, als vielmehr durch die Hervorhebung dessen, was durch dasselbe klarer oder mehr gesagt wird als ohne dieses Theorem. Allerdings ist auch dieser Punkt nicht etwa ganz vernachlässigt; er ist nur weniger in den Vordergrund gestellt. Dieser Umstand ist aber maßgebend dafür, daß manche komplizierten Fälle (das gilt z. B. für die Systeme aus Eisen und Kohlenstoff auf S. 396—398) von Chemikern, die sich mit der Phasenregel noch nicht beschäftigt haben, voraussichtlich nicht verstanden werden, obwohl das, was darüber gesagt ist, durchaus einwandfrei ist.

Ferner gestattet sich der Ref., den Herrn Verf. auf die folgenden Punkte für einen neuen Abdruck des Heftes hinzuweisen: Die Angaben auf S. 360 und 368 über die mögliche Anzahl fester und flüssiger Phasen widersprechen sich. Die Ausführungen über enantiotrope und monotrope Stoffe auf S. 372 werden erst durch die Figur auf S. 377 verständlich; es sollte daher wenigstens auf die letztere schon hingewiesen werden. Die Angabe auf S. 389, daß das abgerundete Maximum der Schmelzkurve bei Systemen und zwar Bestandteilen, die eine Verbindung bilden, nach Kremann auf teilweise Dissoziation in die Komponenten zurückzuführen sei, ist nicht richtig; dies ist schon viel früher von anderen Autoren ausgesprochen worden und findet sich übrigens auch in der Arbeit von Küster und Kremann, auf die hingewiesen wird, ausdrücklich erwähnt. — Die Buchstaben im Text auf S. 402 stimmen nicht mit denen in der dazu gehörigen Figur überein.

Das Heft sei trotz dieser kleineren Mängel weitgehender Beachtung empfohlen. *W. Böttger.*

Moderne Chemie. Von Sir William Ramsay. II. Teil. Systematische Chemie. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. 243 S. Halle a. S. 1905. Verlag von Wilhelm Knapp. Geh. M 3.—; geb. M 3.50.

Der vorliegende zweite Teil von Ramsays „Moderner Chemie" behandelt die systematische Chemie. Im ersten Kapitel werden die Elemente besprochen. Dann folgen die Verbindungen, eingeteilt in sechs Klassen:

1. die Hydride,
2. die Halide,
3. die Oxyde und Sulfide,
4. die Nitride und Phosphide,
5. die Boride, Carbide und Silicide,
6. die Legierungen.

Anorganische und organische Verbindungen sind auf diese Gruppen verteilt, so werden z. B. die Kohlenwasserstoffe in demselben Kapitel mit den Hydriden besprochen; die Alkohole, Aldehyde und Äther stehen bei den Oxyden. An die dritte Gruppe wird das große Gebiet der Säuren und Salze angeschlossen. Auf die Nitride folgt eine Reihe von Stickstoffverbindungen: die Amide, Cyanide usw. Wir haben schon an dieser Stelle (diese Z. **18**, 1277 [1905]) auf das Erscheinen des ersten Teiles der „Modernen Chemie" hingewiesen. Eine bessere Empfehlung als der Name des Verf. kann dem Buche nicht mitgegeben werden. *Sieverts.*

Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen (Radioaktivität, Jonen, Elektronen). Von Augusto Righi. Aus dem Italien. übers. von B. Dessau. Mit 17 Abbildungen. 152 S. Leipzig 1905. Verlag von Joh. Ambros. Barth. kart. M 2.80

Das vorliegende Buch ist zuerst in italienischer Sprache erschienen. „Das aktuelle Interesse des Gegenstandes und die anschauliche, unter Wahrung der wissenschaftlichen Strenge doch elementare Behandlung, die in einigen Anmerkungen durch mathematische Formeln ergänzt ist, haben dem klei-

Digitized by Google

nen Buch in der Ursprache einen nicht gewöhnlichen Erfolg verschafft und wurden die Veranlassung zur Herausgabe einer deutschen Übersetzung." Diese dem Vorwort des Übersetzers entnommenen Worte sagen von dem Righischen Buche nicht zuviel. Wir möchten auch der trefflichen deutschen Übersetzung einen „nicht gewöhnlichen" Erfolg wünschen. Die Ausstattung und der Druck des Buches sind ganz vortrefflich und machen die Lektüre doppelt genußreich. *Sieverts.*

Beitrag zur Kenntnis der Kristallglasuren. Nach seiner russischen in St. Petersburg erschienenen Abhandlung von Eugen van der Bellen. 8°. 31 S., mit 10 Abbildungen. Im Selbstverlag des Verf. Coburg 1905. M 2.20; Ausland M 2.50

Der Verf. hat durch Zusammenschmelzen von je einem Mol. Siliciumdioxyd, Titandioxyd und Calciumcarbonat künstlichen Sphen dargestellt. Die gepulverte Schmelze wurde im Verein mit Kalium-Zinksilikaten für die Herstellung von Kristallglasuren benutzt. Die kristallbildenden Massen wurden auf glasiertes Porzellan aufgetragen und bei Kegel 11 gebrannt; doch war es sehr schwierig, den richtigen Zeitpunkt für das Aufhören des Brennens zu treffen. In den beigegebenen Lichtbildern sind einige Vasen mit Kristallglasuren abgebildet. Außerdem sind 4 Mikrophotographien von künstlichem Sphen wiedergegeben, die ebenso wie der zugehörige Text aus einer Abhandlung von P. von Sutschinsky (Z. f. Kristallographie **38**, 3. Heft) stammen. Das Heft enthält außerdem allgemeine Bemerkungen über Glasuren, eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und Angaben über die Bedeutung der Kristallglasuren für die Keramik und für die Wissenschaft. Ob sich, wie der Verf. (S. 15) meint, die Herstellung der Kristallglasuren so weit verbilligen läßt, daß ihre industrielle Verwertung in größerem Maßstabe möglich ist, bleibt abzuwarten. Einstweilen ist nicht viel Aussicht dazu vorhanden. *Sieverts.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 5./3. 1906.

6b. K. 30 248. Verfahren zur Herstellung eines **Denaturierungsmittels** für **Spiritus** aus Exkrementen, insbesondere von Schafen. J. Kluge, Görlitz. 30./8. 1905.

8m. L. 20 651. Verfahren zur Erhöhung der Intensität von **Blauholzfärbungen.** Lepetit, Dollfuß & Ganßer, Mailand. 15./2. 1905. Priorität Italien vom 4./6. 1904.

12h. M. 28 023. Verfahren zur Behandlung von **Gasen,** Dämpfen oder dgl. mit **elektrischen** zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden **Entladungen.** Fr. de Marce, Brüssel. 22./9. 1904.

12i. B. 37 264. Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus **Generatorgas** unter Benutzung einer alkalischen Absorptionslösung. Dr. E. A. Behrens und Joh. Behrens, Bremen. 25./5. 1904.

12o. C. 12 182. Verfahren zur Darstellung von **o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol.** (C). 21./10 1903.

12o. M. 26 190. Verfahren zur Gewinnung von **Essigsäure** durch Destillation von wässeriger, eventuell salzhaltiger Essigsäure. Dr. L. Marckwald, Bitterfeld. 4./10. 1904.

12o. R. 20 886. Verfahren zur Darstellung von **Harnstoff.** The Roeßler & Haßlacher Chemical Co., Neu-York. 9./3. 1905.

12p. C. 13 534. Verfahren zur Darstellung der 5-**Oxynaphtobenzaldehydin-** und **5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.** (C). 6./4. 1905.

12p. F. 19 586. Verfahren zur Darstellung von cc - **Dialkyl- 2 -aryliminobarbitursäuren.** (M). 8./12. 1904.

12p. M. 26 917. Verfahren zur Darstellung von CC-**Dialkyliminobarbitursäuren.** Zus. z. Patent 156 384. (Merck). 10./2. 1905.

21f. S. 20 878. Verfahren zur Herstellung von **Glühkörpern** für elektrisches Licht aus schwer schmelzbaren Metallen durch Ziehen oder Walzen. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 16./3. 1905.

22a. A. 11 657. Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-**Oxyazofarbstoffs.** (Geigy). 6./1. 1905.

22f. T. 10 077. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von **Bleiweiß.** Clinton Paul Townsend, Washington. 12./12. 1904.

22g. F. 19 557. Verfahren zur Erzielung eigenartiger **Farbwirkungen** auf Materialien verschiedenster Art. (M). 1./12. 1904.

30h. R. 20 406. Verfahren zur Gewinnung von medizinisch brauchbarem **Moor** aus minderwertiger oder tauber Moorerde. Dr. J. Reitz, Berlin. 18./11. 1904.

38h. K. 30 957. Abänderung der Vorrichtung zum **Imprägnieren** und Färben von **Holz** nach den Patenten 169 182 und 169 343. Zus. z. Patent 169 182. G. Kron, Kopenhagen. 19./12. 1905.

39b. B. 38 759. Verfahren zur Herstellung **zelluloidartiger Massen.** (B). 15./12. 1904.

40c. Sch. 23 061. Verfahren zur Erzeugung von **Metallniederschlägen** in dicken Schichten unter Verhinderung störender Kristallbildungen bei der elektrolytischen Raffination von Metallen. R. Schindler, Charlottenburg. 12./12. 1904.

53e. B. 36 987. Verfahren zum periodischen **Entleeren** und **Wiederfüllen** von **Gefäßen,** die zum Erhitzen bzw. Sterilisieren von Milch und anderen Flüssigkeiten dienen. N. Bendixen, Frederiksberg. 21./4. 1904. Priorität England vom 3./6. 1903.

53i. C. 13 724. Verfahren zur Gewinnung der in den **Kakaoschalen** enthaltenen Proteinstoffe. J. Craeau, Dresden.

80b. P. 17 904. Verfahren zur Herstellung von **Kunststeinplatten** aus Asbest und ähnlichen Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln mittels Pappenmaschinen. Popp & Weisheit, Nürnberg. 28./11. 1905.

85c. T. 9664. Verfahren und Vorrichtung zur biologischen **Reinigung** von **Abwässern** durch getrennte Behandlung ihrer festen und flüssigen Stoffe. Dr. W. O. Travis, Hampton, und E. Ault, Westminster. 14./5. 1904.

89a. G. 20 522. Behälter zum **Einweichen** und Reinigen von **Kartoffeln.** L. Galland, Berlin. 3./11. 1904.

Reichsanzeiger vom 8./3. 1906.

4f. P. 14 138. Verfahren zur Herstellung eines gleichmäßigen Kopfes an **Glühkörpern** nach Patent 132 094. Zus. z. Pat. 132 094. Patent Rundkopf-Glühkörperfabrik E. v. Bülow, Schöneberg. 15./10. 1902.

Digitized by Google

Klasse:

12*d*. W. 21 852. Verfahren zur **Trennung** von **Gemischen** flüssiger und fester, schmelzbarer Stoffe, wie Öl und Stearin, Paraffin und dgl. in Filterpressen mit zwecks Ausübung einer Pressung auf das Filtergut ineinander dicht geführten Filterplatten. Gustav Wagner-Schmidt, Wien. 15./2. 1904.

12*e*. Sch. 21 551. Vorrichtung zur Reinigung von **Hochofengasen** und dgl. Louis Schwarz & Co., Dortmund. 1./2. 1904.

12*i*. D. 15 948. Verfahren zur Darstellung von **Natriumperborat.** Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Roeßler, Frankfurt a. M. 3./6. 1905.

12*p*. F. 19 997. Verfahren zur Darstellung einer o-**Oxychinolinsulfosäure.** Franz Fritzsche & Co., Chemische Fabrik, Hamburg. 25./3. 1905.

12*q*. C. 13 820. Verfahren zur Zerlegung des bei der Sulfurierung von Guajakol entstehenden Gemisches von o- und p-**Guajakolsulfosäure.** (Heyden). 24./7. 1905.

12*q*. S. 20 378. Verfahren zur Darstellung von **Aminonaphtolen.** Dr. F. Sachs, Berlin. 7./12. 1904.

18*b*. Sch. 24 322. Sicherheitsvorrichtung gegen das Umkippen der **Konverter** beim Ausgießen der Charge. W. Schnell, Wetter a. d. Ruhr. 7./9. 1905.

22*a*. G. 21 484. Verfahren zur Darstellung von o-**Oxyazofarbstoffen.** Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. 19./6. 1905.

22*f*. A. 10 954. Verfahren zur Darstellung **roter Farblacke.** (A). 7./5. 1904.

22*f*. A. 11 161. Verfahren zur Darstellung echter **Farblacke.** (A). 18./7. 1904.

24*a*. F. 20 643. **Ofen,** bei dem die Verbrennungsgase in einer von der Feuerung unmittelbar beheizten und mit ihr durch Schlitze oder Öffnungen in Verbindung stehenden Nachverbrennungskammer nochmals verbrannt werden. Heinrich Freise, Bochum. 13./9. 1905.

30*h*. L. 20 235. Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen **Eisenpräparats.** Dr. Ernst Laves, Hannover. 3./11. 1904.

30*h*. G. 21 246. Verfahren zur Darstellung eines therapeutisch verwertbaren flüssigen Gemisches von **Salicylglykolsäuremethylester** und Salicylglykolsäureäthylester. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. 4./11. 1904.

30*h*. K. 28 381. Verfahren und Vorrichtung zur Entwicklung von **Sauerstoff** für **Bäder.** Kopp & Joseph, Berlin. 18./11. 1904.

Patentliste des Auslandes.

Körnen von **Aluminium.** William Hoskins, Lagrange, Ill. Amer. 812 493. (Veröffentl. 13./2.)

Alkaminester der **Paraaminobenzoesäure.** A. Einhorn. Amer. 812 551. Übertragen (M). 13./2.)

Herstellung von **Anhydriden** der organischen Säuren. Sommer. Engl. 11 058/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Grüner **Anthrachinonfarbstoff.** R. E. Schmid Amer. 812 684. Übertr. (By). (Veröffentl. 13./2.)

Gelbgrüner **Anthrachinonfarbstoff.** R. E. Schmidt und K. Thun. Amer. 812 599. Übertr. (By). (Veröffentl. 13./2.)

Herstellung einer **Appreturmasse.** Ch. H. Cheesman, Burlington, N. J. Amer. 812 639 (Veröffentl. 13./2.)

Verfahren zur Konservierung von **Bier.** H. Canonne. Frankr. 360 107. (Ert. 8. bis 14./2.)

Trocknes Verfahren zur Herstellung von **Bleiverbindungen.** J. P. Nevolle, Oakland, Kal. Amer. 812 357. (Veröffentl. 13./2.)

Brotkonserve. L. Veyssière. Frankr. 360 144. (Ert. 8.—14./2.)

Rührer für **Cyanidlösungen.** H. P. Smith und F. J. Hobson, Guanajuato, Mexiko. Amer. 812 460. (Veröffentl. 13./2.)

Behälter für **Calciumkarbid.** Bingham. Engl. 11 241/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Destillations- und **Kondensationsapparat.** Brown. Engl. 6916/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung reiner **Diastase.** Fränkel. Engl. 5845/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung einer Charge gleichmäßiger Zusammensetzung bei **elektrischen Schmelz-** oder **Erhitzungsverfahren.** F. A. Kjellin. Frankr. 359 998. (Ert. 8.—14./2.)

Elektrische Öfen und Elektroden hierfür. Price, Cox & Marshall. Engl. 5984/1905 (Veröffentl. 8./3.)

Reduktion von **Eisenerzen.** G. M. Westmann, Neu-York. Amer. 812 247. (Veröffentl. 13./2.)

Apparat zum Schmelzen und Umwandeln von **Erzen.** A. M. Day, Butte, Mont. Amer. 812 186, 812 785. (Veröffentl. 13./2.)

Behandlung von **Erzen.** E. W. Arnold. Amer. 812 473. Übertr. Victor Selna, San Francisco, Kal. (Veröffentl. 13./2.)

Explosivmischung. Richard Escales, München-Schwabing. Amer. 812 195. (Veröffentl. 13./2.)

Herstellung eines Polyazo**farbstoffs.** (C). Engl. 13 804/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung weißer **Farbe.** van der Schuijt, Kuntze und Overman. Engl. 12 998/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Filter für Wein und andere Flüssigkeiten. E. Platel Fils. Frankr. 361 160. (Ert. 8. bis 14./2.)

Herstellung einer **Formaldehydverbindung.** Alfred Stephan, Großlichterfelde. Amer. 812 608. (Veröffentl. 13./2.)

Gas für Leucht- und Heizzwecke. Arzt & Baron. Engl. 24 241/1904. (Veröffentl. 8./3.)

Konservieren tierischer **Gewebe** und Mischungen derselben mit anderen Substanzen. Hatmaker. Engl. 4351/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung von **Glas.** J. F. Bottomley, R. S. Hutton und A. Paget, North Gray, England. Amer. 812 399. (Veröffentl. 13./2.)

Glühfäden für elektrische Glühlampen. Just, Hanaman und Vereinigte Elektrizitäts-A.-G. Engl. 11 949/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen den **Glühkörpern** und den Zuleitern bei elektrischen Glühlampen. Kuzel. Engl. 15 462 1905. (Veröffentl. 8./3.)

Chlorieren von **Indigo.** A. Schmidt und E. Kronholz. Amer. 812 598. Übertr. (M). (Veröffentl. 13./2.)

Neue Verwendung von **Kunstkautschuklinoxyn.** A. E. Brednacher. Frankr. 360 090. (Ert. 8.—14./2.)

Neues **Kunstleder.** A. Sylvestre. Frankr. 360 152. (Ert. 8.—14./2.)

Extraktion von **Kupfer** aus seinen Mineralien. G. R. M. Sweeting. Frankr. 360 071. (Ert. 8.—14./2.)

Digitized by Google

Präparat für die Konservierung und Wasserdichtmachen von **Leder.** Schowalter. Engl. 21 443/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Behandlung von **Leucit.** Piva. Engl. 2463/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Lötmasse. Alfred R. Hussey, Chicago, Ill. Amer. 812 494. (Veröffentl. 13./2.)

Verflüssigen der atmosphärischen **Luft** in verschiedenen Anteilen, verschiedener Zusammensetzung. Soc. l'Air Liquide (Soc. An. pour les Procédés Georges Claude). Engl. 26 435/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung eines **Materials** aus Korn zum **Bierbrauen.** Schrottky. Engl. 21 754/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Verfahren, um **Mehl** für die Brotbereitung geeigneter zu machen. R. F. C. Merelle. Frankr. 361 142. (Ert. 8.—14./2.)

Behandeln von **Mehl.** John E. Mitschell. Amer. 812 764. Übertr. Alsop Process Co., St. Louis, Mo. (Veröffentl. 13./2.)

Extraktion von **Metallen** aus Erzen und Abfallmaterial. Gutensohn. Engl. 2619/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Behandlung der Klinker aus **Müllverbrennungsöfen.** Brodie. Engl. 7521/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Behandlung des aus **Öfen** austretenden Rauches zur Wiedergewinnung von darin enthaltenen Stoffen. Mower. Engl. 6185/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Apparat zum Erhitzen von **Ölen** und **Fetten.** Perez y Garcia. Engl. 12 784/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Ölextraktionspresse. L. Kientzi. Frankr. 359 977. (Ert. 8.—14./2.)

Herstellung von weißer **Papiermasse** aus natürlichen Pflanzenfasern oder gefärbtem Material. Gagedois. Engl. 12 385/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung **photographischer** Papiere. I. Hoffsümmer, Düren. Amer. 812 204. (Veröffentl. 13./2.)

Herstellung von **Portlandzement** aus Schlacke. Baudry. Engl. 5528/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung von **Sauerstoff** für Verbrennungsmotoren. Winand. Engl. 3121/1906. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung von **Seidenfibroinpepton.** (A). Engl. 12 956/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung einer **Seife,** Salbe oder Paste zur Desinfektion. J. Kessler & Co. Frankr. 360 174. (Ert. 8.—14./2.)

Behandlung von komplexen **Sulfiden** und oxydierten Erzen für die Gewinnung von Zink, Nickel, Kobalt, Manganoxyden, Kupfer, Arsenik, Antimon, Blei, Wismut, Kadmium und Zinn. W. G. Rumbold, G. Patchin und J. W. Hughes. Engl. 2532/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Zerkleinerung von **Schlemmkreide** oder dgl. Cooper & Keene. Engl. 2624/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung eines gelben **Schwefelfarbstoffs.** Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer. Engl. 5449/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Herstellung von **Stahl.** V. Defays. Frankr. 360 033. (Ert. 8.—14./2.)

Bad zum Härten von **Stahl.** Sh. N. Brayshaw, England. Amer. 812 178. Übertr. George Nash, Neu-York. (Veröffentl. 13./2.)

Herstellen von **Stärke.** J. L. Wolff. Frankr. 360 091. (Ert. 8.—14./2.)

Apparat zum **Sterilisieren** von Flüssigkeiten durch Hitze unter Druck. Ch. F. V. Morel, Paris. Amer. 812 765. (Veröffentl. 13./2.)

Herstellung von o-**Toluolsulfochlorid.** Oberländer und Alliance Chemical Co. Ltd. Engl. 2304/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Extraktion von **Tonerde** aus Bauxit. G. Muth. Frankr. 360 086. (Ert. 8.—14./2.)

Trocknen und Brennen von **Tonprodukten.** R. W. Lyle. Amer. 812 509. Übertr. William James Lyle, South River, N. J. (Veröffentl. 13./2.)

Apparat zur Behandlung von **Torf,** namentlich zur Herstellung von Dünger. van Haeften. Engl. 10 023/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Trockenverfahren und Apparat hierfür. Messinger & Popper. Engl. 25 871/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Verfahren, Behälter oder Leitungen für Gase oder Flüssigkeiten **undurchlässig** zu machen. Soc. An. „Le Ciroleum". Frankr. 360 104. (Ert. 8.—14./2.)

Herstellung von Negativen und Positiven für **Vielfarbenprojektion.** Friese-Greene. Engl. 9465/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Wasserreinigungsapparat. Krüger. Engl. 27 431/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Zelluloseersatzmittel. Gocher Ölmühle, Gebr. van den Bosch & Müller. Engl. 3211/1905. (Veröffentl. 8./3.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Rheinland.

Die 4. Wanderversammlung des Rheinischen Bezirksvereins des Vereins Deutscher Chemiker fand am 3./2. 1906 zu Köln statt, und zwar wurde zunächst die Waggonfabrik von van der Zuypen & Charlier besichtigt, wobei die Teilnehmer, welche in der Zahl von ca. 60 Mitgliedern erschienen waren, Gelegenheit hatten, unter der liebenswürdigen Führung des Betriebsdirektors und der Oberingenieure der Firma die Darstellung der modernen Eisenbahnwaggons vom Traggestell des kleinen Güterwagens an bis zur Ausführung der Deckengemälde der eleganten Speise- und der Inneneinrichtung der in modernster Weise ausgestatteten Schlafwagen kennen zu lernen. Ganz besonderes Interesse erregten die jüngsten Neuheiten der Fabrik, nämlich die neuen Selbstentladevorrichtungen, welche es ermöglichen, daß nicht nur einzelne Wagen, sondern ganze Züge sich während der Fahrt an einer bestimmten Stelle automatisch völlig entladen und sich ebenfalls automatisch wieder ladebereit einstellen, sowie der Bau der neuen 30 Tonnen-Wagen, welche zur Ersparung an Eigengewicht nicht mehr aus schweren Einzelteilen gebaut, sondern nur aus wenigen in gewaltigen hydraulischen Pressen geformten Blechen zusammengestellt werden.

Nach der Besichtigung wurde den Teilnehmern von der Firma freundlicherweise ein Imbiß geboten, welcher naturgemäß den vorzüglichen Eindruck,

Digitized by Google

den das ausgedehnte Werk und seine Einrichtungen gemacht hat, nur erhöhte.

Nach der Rückkehr nach Köln wurde im Savoy Hotel die Generalversammlung des Bezirksvereins abgehalten, in welcher die Neuwahl des Vorstandes vollzogen wurde, über dessen Zusammenstellung für das Jahr 1906 bereits berichtet wurde.

Der Bericht des Kassenwarts, Herrn Dir. Meisinger, ergab einen Kassenbestand von 1741,52 Mark gegen 1752,69 M im Jahre 1904; der Bericht des Schriftführers, Herrn Dr. Eichengrün, eine Gesamtmitgliederzahl von 276 gegen 268 i. V.

Aus der von dem Schriftführer gegebenen Zusammenstellung der Mitgliederzahl während seiner 6jährigen Amtsperiode ergab sich, daß die Zahl der ordentlichen Mitglieder fortwährend gestiegen ist, und zwar von 158 im Jahre 1899 auf 261 im Jahre 1905. Dagegen war die Zahl der außerordentlichen Mitglieder von 10 im Jahre 1899 auf 39 im Jahre 1902 gestiegen, um dann wieder auf 15 im Jahre 1905 zu fallen. Der Grund hierfür lag ausschließlich in der im Jahre 1904 zum ersten Male in Kraft tretenden Bestimmung, daß nach § 4 Abs. 2 die Mitgliedschaft der außerordentlichen Mitglieder nach 3 Jahren erlischt, falls dieselben nicht inzwischen ordentliche Mitglieder, d. h. Mitglieder des Hauptvereins, geworden sind. Infolge des ungünstigen Einflusses dieses Paragraphen auf den Mitgliederbestand wurde seine Aufhebung beschlossen.

Der Beitrag zur Hilfskasse des Hauptvereins wurde wiederum auf 150 M festgesetzt, dagegen von einer weiteren Zuzahlung zu der Hilfskasse des Bezirksvereins abgesehen, da sie seit langer Zeit nicht in Anspruch genommen worden ist.

Unter dem letzten Punkt der Tagesordnung machte der Vorsitzende Mitteilung über verschiedene Vereinsangelegenheiten und Zuschriften des Hauptvereins, dann hielt der Schriftführer ein Referat über: „Umgehung von Patent- und Wortschutz in der Schweiz" in welchem an Hand eines besonderen Beispieles auf die Schäden hingewiesen wurde, die der deutschen chemischen Industrie durch eine Anzahl kleiner schweizerischer Fabriken erwachsen, welche die Nachahmung patentierter und unter Wortschutz stehender pharmazeutischer Präparate als Spezialität betreiben.

Das Referat wird an anderer Stelle dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangen.

Dr. A. Eichengrün.

Bezirksverein Neu-York.

Die erste Versammlung i. J. 1906 fand in Verbindung mit der Society of Chemical Industry am 19./1. 1906 $8^1/_4$ abends im Chemists Club der Stadt Neu-York statt.

Folgende Vorträge waren angemeldet: W. D. Horne: „Die kubanische Zuckerindustrie"; R. von Foregger und Herbert Philipp: „Über Superoxyde"; Charles Baskerville: „Verwendung der seltenen Erden".

Die Anwesenden folgten den Ausführungen der Vortragenden mit großem Interesse, welches Herr W. D. Horne durch Vorführung von Bildern erhöhte. Herr R. von Foregger gab eine eingehende Beschreibung der verschiedenen Superoxyde und wußte durch Mitteilungen über die Eigenschaften und die Anwendung einer Reihe dieser Verbindungen die Zuhörer auf das Höchste zu fesseln.

An die Vorträge schlossen sich, wie üblich, lebhafte Debatten.

Bei der Geschäftssitzung, die nun folgte, wurde wegen der zu geringen Anzahl der anwesenden Mitglieder beschlossen, die Ergänzungswahlen für das Vereinsjahr 1906 bis zur Februarsitzung zu verschieben, den Termin der statutenmäßig ausscheidenden Beamten bis dahin zu verlängern und die Mitglieder zu ersuchen, vollzählig zu dieser Wahlversammlung zu erscheinen. *G. Drobegg.*

Märkischer Bezirksverein.

Sitzungsbericht vom 17./1. 1906.

Der 2. Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit dem Wunsch, daß das neue Jahr für den Verein und jedes seiner Mitglieder einen recht glücklichen Verlauf nehmen möge. Sodann teilt der Vorsitzende mit, daß Herr Prof. Dr. C. Weigelt leider plötzlich erkrankt sei und deshalb sein Vortrag „Ein deutsches Wasserbuch und kleinere Beiträge zur Frage der chemischen Selbstgesundung der natürlichen Gewässer" ausfallen müsse. Es erhält hierauf Herr Paul Diergart das Wort zu seinem Vortrag:

„Wie soll Geschichte der Naturwissenschaften, insonderheit der Chemie, betrieben werden?"

Die Ausführungen gipfelten hauptsächlich in der Darstellung der richtigen Anwendung der zur Geschichte der Naturwissenschaften, insonderheit der Chemie notwendigen Hilfswissenschaften, und suchten dies durch methodologische Beantwortung von diesbezüglichen praktischen, wie theoretischen Fragen aus dem Altertum, Mittelalter und der Neuzeit zu erläutern. Redner zitierte wiederholt seine in den Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften, Jahrgang 5 (1906) erschienene Arbeit.

An der sehr lebhaften Diskussion beteiligten sich die Herren Dr. Ephraim, Liermann, Hesse, Diehl, Karsten und Plath. — Unter geschäftlichen Mitteilungen macht der Schriftführer einige interessante Mitteilungen über den internationalen Kongreß in Rom, welche ihm durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Plath zugegangen waren. Der Kongreß findet, wie jetzt ja allseitig bekannt gegeben ist, vom 26./4.—3./5. 1906 in Rom statt.

Schluß des offiziellen Teils 10 Uhr.

Dr. H. Alexander.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 12.** **23. März 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den **Annoncenexpeditionen von August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1 **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Julius Ephraim: Die Wortzeichen für pharmazeutische Produkte 513.
M. Dennstedt: Über die vereinfachte Elementaranalyse für technische Zwecke II 517.
Paul Gerlinger: Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers 520.
V. Haßreidter: Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beu teilen? 522
Theodor Meyer: Die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozeß 523.
Max Wohlgemuth: Über die Giftgefahren in chemischen Fabriken 525.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 528; — Kautschuk, Guttapercha 537; — Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen, Glycerin 542.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Über die Trusts in Amerika 547; — Neu-York; — Wien 548; — Der Außenhandel Österreich-Ungarns in Waren der chemischen Industrie im Jahre 1905 549; — Berlin; — Essen; — Handelsnotizen 551; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Internationale Ausstellung zu Antwerpen im April und Mai 1905; — VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom 555; — 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 16.—23. 9. 1906; — Verein der Kalksandsteinfabriken 556; — Der Verband deutscher Färbereien und chemischen Waschanstalten; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 557; — Patentlisten 558.

Die Wortzeichen für pharmazeutische Produkte.[1]

Von Dr. Julius Ephraim.

(Eingeg. d. 14./2. 1906.)

Unter Warenzeichen (Handelsmarke) versteht man irgend ein Kennzeichen, welches in Beziehung zur Ware gebracht, darauf hinweisen soll, daß die Ware aus einem bestimmten Betriebe herrührt. Man soll also die Herkunft der bestimmten Ware aus einer bestimmten Stätte erkennen, derartig, daß das Vorhandensein des Zeichens eine Unterscheidung der Ware von anderen Waren gleicher Art ausmacht. Ursprünglich bediente man sich irgend eines bildlichen Merkmals (z. B. die gekreuzten Schwerter der Königl. Meißner Porzellanmanufaktur, das Henkelsche Zwillingszeichen für Stahlwaren), wie auch das alte deutsche Markengesetz von 1874 Worte ausdrücklich von der Eintragung für Inländer ausschloß. Theoretisch kann aber auch ein Wort als Warenzeichen benutzt werden, indem man irgend ein Wort nicht nach der besonderen zufälligen Buchstabenform, sondern nach seiner Worteigenschaft in Verbindung mit der Ware bringt (z. B. das Wort „Amor" für ein Metallputzmittel). Die Eintragung von Worten als Warenzeichen ist durch das jetzt geltende deutsche Gesetz zum Schutz der Warenbezeichnungen vom 12./5. 1894 gestattet. Bedingung ist für die Eintragung (§ 4 Nr. 1 des Warenzeichengesetzes), daß das als Warenzeichen eingetragene Wort keine Angaben über Art, Zeit, Ort der Herstellung, über die Beschaffenheit, über die Bestimmung, über Preis-, Mengen- oder Gewichtsverhältnisse der Ware enthält. Dementsprechend ist ein Waren n a m e , mit dem man allgemein die Ware vor der Eintragung des Warenzeichens belegt hat, nicht als Warenzeichen einzutragen. Das Wort „Soda" wäre, als Waren n a m e, also nicht für Natriumcarbonat (oder ein chemisches Produkt) einzutragen. Seit dem Inkrafttreten des Gesetzes vom 12./5. 1894 hat sich die chemische Industrie namentlich für pharmazeutische Produkte der Wortzeichen zur Kennzeichnung der aus ihren Betrieben herrührenden Waren in reichem Maße bedient. Zurzeit werden überhaupt bereits mehr Wort- als Bildzeichen eingetragen (1904 4465 Bildzeichen, 5402 Wortzeichen), in der chemischen, besonders pharmazeutischen Industrie überwiegen die Wortzeichen ganz hervorragend. Die Gründe hierfür und der Wert des Wortzeichens sind wohl am besten folgendermaßen zu kennzeichnen. (Die Geschäftstätigkeit des Kaiserlichen Patentamts 1891—1900, Berlin 1902, S. 236): „Der Grund für die steigende Bedeutung des Wortzeichens und seine besondere Beliebtheit in einzelnen Gewerbezweigen liegt zutage. Der Gewerbetreibende sucht sich oft für einen neuen, ausschließlich von ihm — unter Patentschutz oder ohne einen solchen — hergestellten Artikel oder für einen nach einem besonderen Verfahren hergestellten Gegenstand mittels der Eintragung als Warenzeichen einen Namen zu sichern, unter dem er die Ware in den Verkehr einführen

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins vom 21. Februar 1906.

Digitized by Google

und im Publikum bekannt machen will. Andererseits verbindet sich auch regelmäßig bei dem Publikum mit dem neuen Namen von selbst die Vorstellung, daß ihm eine neue, von der bisher vorhandenen in irgend einer Richtung abweichende Ware geboten wird. Insofern das Wortzeichen in diesem Sinne mit einem bestimmten Produkt verknüpft ist, und dem Zeicheninhaber die ausschließliche Benennung der Ware im Verkehr sichert, gewährleistet es, solange das Produkt nur unter diesem Namen im Verkehr bekannt ist, dem Zeicheninhaber ein Monopol im Handel mit der betreffenden Ware, das erst dann von der Konkurrenz durchbrochen wird, wenn es ihr gelingt, die Ware auch unter einem anderen Namen im Verkehr einzubürgern." Wie es in ähnlichen Fällen natürlich ist, wurden die Vorteile, welche die Wortzeichen den Besitzern gewähren, nicht in allen Kreisen gebilligt. Eine schließlich immer lebhafter werdende Bewegung ist gegen die Eintragungen von Wortzeichen für pharmazeutische Produkte entstanden. Zunächst wurde die Frage von interessierten Kreisen, den Apothekern, immer lebhafter verfolgt, dann erfolgte eine Erörterung seitens der Ärzte, während kürzlich Gerichtsassessor Dr. Rathenau den Gegenstand vom zeichenrechtlichen Standpunkte behandelte (Die Entwicklung eingetragener Wortzeichen zu Warennamen, mit besonderer Berücksichtigung des Wortzeichenschutzes für Arzneimittel, Arch. f. Bürgerl. Recht **27**, 1—54 [1905]).

Bei der Beurteilung der Frage, ob eine Abschaffung oder Beschränkung des Wortzeichenschutzes für pharmazeutische Produkte notwendig oder empfehlenswert ist, wird man alle Nebenpunkte ausscheiden müssen. Namentlich darf man nicht die Frage hineinziehen, ob die synthetischen, fabrikmäßig hergestellten Arzneimittel wünschenswert sind oder nicht. Es ist allerdings zutreffend, daß für die neueren synthetischen Heilmittel hauptsächlich Wortzeichen benutzt werden. Für die Tatsache, daß die synthetischen Arzneimittel bestehen und in immer weiterem Maße Boden gewinnen, ist aber der Wortzeichenschutz, wenigstens nicht allein, keineswegs verantwortlich zu machen. Die moderne Richtung der Therapie ist den künstlichen Arzneimitteln geneigt, so daß die Einführung der Arzneimittel auch ohne Wortzeichenschutz gelänge. Durch den Wortzeichenschutz wird der Nutzen aus der Herstellung und dem Vertriebe der neuen Arzneimittel allerdings erhöht. Aber das Bestehen des Wortzeichenschutzes überhaupt ist nicht die alleinige Ursache und Veranlassung der Verbreitung der neueren Arzneimittel. Allerdings wird die Neigung, dem Institute der Wortzeichen alle Wirkungen der Einführung neuer synthetischer Arzneimittel unterzustellen, durch ein zufälliges historisches Zusammentreffen begünstigt. Als 1894 das jetzige Warenzeichengesetz den Wortzeichenschutz einführte, begann gerade die Fabrikation künstlicher Arzneimittel ihre große Entwicklung. Dieses zeitliche Zusammentreffen der beiden Ereignisse hat auch häufig dazu geführt, die Wirkungen der Arzneimittelfabrikation mit dem Wortzeichenschutz in genetische Verbindung zu bringen. Tatsächlich ist der ursächliche Zusammenhang, wenn überhaupt, blos in geringem Grade vorhanden, vielmehr besteht wesentlich nur ein Parallelismus.

Die wesentliche Ursache, daß der Wortzeichenschutz für Arzneimittel unbequem empfunden wird, besteht, wie Rathenau treffend hervorhebt (l. c. S. 21) darin, daß das ursprüngliche Warenzeichen sich in einen Warennamen verwandelt hat. Das ursprüngliche Warenzeichen wird schließlich mit dem Namen für die Ware identifiziert. Antipyrin, Salol, Somatose, Salipyrin, Dermatol sind ursprünglich Warenzeichen, sollten also nur dazu dienen, anzugeben, daß die Ware von den betreffenden Fabriken herrührt. Die Zeichen dienen aber nach ihrer Eintragung auch als Warenname, indem man bestimmte Produkte mit den Warenzeichen benennt. Da nun eine bestimmte Fabrik das Recht hat, den Namen infolge der Eintragung als Warenzeichen zu gebrauchen, wird in gewissem Sinne ein Monopol geschaffen. Unter bestimmten Voraussetzungen darf kein Produkt mit dem Worte Antipyrin usw. bezeichnet werden, wenn es nicht von der Fabrik, welche im Besitze des Warenzeichens ist, herrührt. Ein derartiges Monopol soll (Rathenau, S. 23, Kohler, Industrierechtliche Abhandlungen I, 30) dem Geiste des Warenzeichengesetzes widersprechen, zumal in der Schaffung eines Warenzeichens kein erfinderisches Verdienst liegen soll.

Bei dieser Beurteilung dürfte aber ein wichtiger Punkt übersehen sein: Nicht allein die Eintragung des Warenzeichens und die alleinige Benutzung durch eine bestimmte Firma veranlaßt die Aufnahme des Wortes als Warenname. Es ist vielmehr notwendig, daß sich das Wort als Warenname eignet. Hierzu sind besondere Bedingungen zu erfüllen, wie Annehmlichkeit des Klanges, eine gewisse Kürze, eine leichte Einprägung und dgl. Es ist, wie jeder bestätigen wird, der einmal an der Auswahl eines Warenzeichens teilgenommen hat, nicht so leicht, ein brauchbares Wortzeichen zu schaffen. Keineswegs genügt hierzu die Eintragungsfähigkeit allein, vielmehr müssen eben noch weitere Bedingungen hinzutreten. Es wäre z. B. sehr zweifelhaft, ob das Wort „Sarsaparilla" sich ebenso leicht wie Trional oder dgl. eingebürgert hätte. Ob das Produkt, welches das Zeichen „Somatose" trägt sich leicht eingebürgert hätte, wenn es das Wort „Kladderadatsch" oder „Magenose" als Zeichen hätte, ist sehr unwahrscheinlich. Bei der Einführung eines Warenzeichens sprechen eben viel Imponderabilien mit.

Das Wort „Formaldehyd" dürfte nach Anschauung des Chemikers nicht übermäßig lang sein und bietet auch bei der Aussprache keine Schwierigkeiten. Trotzdem das Wort Jahrzehnte lang eingeführt war und auch in der Technik lange Jahre sogar zur Bezeichnung des Handelsartikels benutzt wurde, ist es im pharmazeutischen Verkehr fast vollkommen durch das auch nicht viel kürzere „Formalin" verdrängt worden. Das letztere Wort war aber wieder dem kürzeren Worte „Formol" gegenüber siegreich.

Der Einfluß bestimmter Eigenschaften auf die Einführung eines Wortes zeigt sich auch darin, daß die Wortzeichen für chemische Produkte nach gewissen, allgemeinen Regeln gebildet sind. Allerdings trägt die Befolgung bestimmter Gesichtspunkte bei der Schaffung von Wortzeichen in der chemischen Industrie auch dazu bei, die Umbildung

Digitized by Google

der Wortzeichen in Warennamen zu begünstigen. Derjenige, der mit dem Warenzeichenwesen weniger vertraut ist, wird die Regelmäßigkeit der Wortbildungen auf die Beachtung gewisser Sprachgesetze zurückführen und deshalb in dem Warenzeichen geneigt sein, einen Warennamen zu erblicken. Dieser Irrtum der Beurteilung ist aber weder dem Warenzeicheninhaber noch dem Warenzeichengesetze vorzuwerfen.

Man darf weiter auch nicht außer acht lassen, daß es sogar nicht einmal heute leicht ist, überhaupt ein eintragungsfähiges Wortzeichen ausfindig zu machen, selbst wenn man auf die sonstigen Eigenschaften von brauchbaren Warenzeichen verzichten wollte.

Zeichen, die mit einem älteren, für die gleichen Waren eingetragenen Zeichen verwechslungsfähig sind, werden auf Widerspruch des älteren Zeicheninhabers zurückgewiesen. Bei der steigenden Zahl der eingetragenen Zeichen, bei der Benutzung gewisser Wortstämme der lateinischen oder griechischen Sprache, müssen Kollisionen der Neuanmeldungen mit älteren Zeichen naturgemäß immer häufiger werden. Hierdurch wird die Schaffung neuer eintragungsfähiger Zeichen immer schwieriger. Es gehört zur Schaffung eines Wortzeichens eine gewisse Geistestätigkeit, die als durchaus einer urheberrechtlichen Tätigkeit vergleichbar anzusehen ist. Auch die Wahl eines Wortzeichens muß als die Schöpfung eines Immaterialsgutes betrachtet werden, so daß die negierende Beurteilung Kohlers nicht anzuerkennen ist. Gegen Rathenau ist aber einzuwenden, daß die alleinige Benutzung eines Zeichens durch den Berechtigten natürlich im Sinne des Warenzeichengesetzes liegt. Will der Verkehr nur die mit dem Warenzeichen versehene Ware haben, so widerspricht dies durchaus nicht der Absicht des Warenzeichengesetzes. Man muß aber berücksichtigen, daß der Entwicklungsgang des Warenzeichens zum Warennamen darauf hinausläuft, den Käufer zur Benennung des Gegenstandes mit dem Warenzeichen zu veranlassen. Die Entwicklung des Wortzeichens zum Warennamen, auf die in der Tat mit Rathenau die jetzt laut werdenden Bedenken gegen die Wortzeichen zurückzuführen sind, bedeutet also eine letzte Konsequenz der unbedingten Alleinherrschaft des Wortzeichens.

Naturgemäß ist die Grenze sehr flüssig. Zwischen der höchsten Anerkennung des Alleinrechts, in dem nur die von dem Zeichenbesitzer gelieferte Ware gefordert wird, und der Bestreitung des Alleinrechts durch Anwendung des Zeichens als Warenname, ist keine scharfe, einwandsfreie Trennung möglich. Es kommt hierbei auch noch ein anderes Moment in Betracht.

Bei der Verwandlung des Wortzeichens in einen Warennamen ist nämlich die Frage zu erörtern, für wen diese Umbildung stattfindet, und für wen die beim Wortzeichen vorhandene Verbindung der Fabrikationsstätte mit der Ware verschwindet. Für den Apotheker kann diese Verwandlung nicht stattfinden, denn selbst wenn der Bezug des Arzneimittels durch die Vermittlung der Großdrogenhandlungen erfolgen sollte, muß der Apotheker den Zusammenhang zwischen Fabrikant und Ware kennen. Auch bei dem verordnenden Arzte sollte eine derartige Kenntnis auch bestehen, denn in fast allen Veröffentlichungen wird auf diesen Zusammenhang hingewiesen. Geht die Erinnerung an die besondere Fabrik verloren, weiß man also nicht, daß nur die bestimmte Fabrik das mit dem Worte bezeichnete Präparat herstellt, so würde auch dies nicht ohne weiteres dem Warenzeichengesetz widersprechen. Es muß genügen, daß das Vorliegen eines Individualrechts bekannt ist, man also weiß, daß nur eine bestimmte Fabrik das Zeichen anwenden darf, während der Inhaber desselben, sein Name usw. nicht sofort im Gedächtnis sein muß. Der Zweck des Warenzeichens besteht ja gerade darin, den Hinweis auf die genaue Firma des Produzenten unnötig zu machen, denselben vielmehr durch das Warenzeichen zu ersetzen. Das große Publikum kann sich aber bei den Zeichen ebensowenig wie bei den wissenschaftlichen Bezeichnungen, auch wo dieselben vorliegen, etwas denken. Arzneimittel sind für das konsumierende Publikum nicht Waren, deren Eigenschaften von ihm erkannt und festgestellt werden können, zumal die Waren ihm selten in unverarbeitetem Zustande begegnen. Es liegt also ein gewisses Vertrauen zu dem Fabrikanten vor, wodurch die Warenzeichennatur des Wortes, wenn auch unausgesprochen, wiederum in den Vordergrund gerückt werden. Auch die Verschiedenheit der Verkehrskreise, nach denen die Frage, ob ein Wort als Warenname oder Warenzeichen anzusehen ist, abweichend entschieden werden muß, läßt eine scharfe Unterscheidung zwischen Warenname und Warenzeichen nicht zu.

Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse kann auch der Vorschlag Rathenaus, daß eine Löschung eines Warenzeichens erfolgen soll, „wenn das Zeichen zur allgemein üblichen Warenbenennung geworden ist" (l. c. 51), nicht angenommen werden. Die stete Streitfrage bei derartigen Entscheidungen wird darin bestehen müssen, welche Verkehrskreise als maßgebend für die Üblichkeit der Warenbenennung anzusehen sind. Hierin muß notwendigerweise eine derartige Unsicherheit und Unbestimmtheit bestehen, daß eine Gleichmäßigkeit der Grundsätze nicht leicht eintreten kann. Wenn man noch die wiederholt seitens der Warenzeichenabteilung mit vollkommenem Rechte ausgesprochene Anschauung berücksichtigt, daß bei der Löschung eines an der Grenze der Schutzfähigkeit sich befindenden Wortes besonders vorsichtig vorgegangen werden muß, so werden die Schwierigkeiten der Entscheidungen noch mehr wachsen. Die Unsicherheit der Entscheidung über die Umbildung des Warenzeichens zum Warennamen würde auch dadurch erhöht werden, daß die Art des Heilmittels in Betracht gezogen werden muß. Manche Mittel werden ohne Empfehlung oder Vorschrift des Arztes, andere Mittel wiederum nur auf ärztliche Verordnung gefordert. Schließlich kommen auch beide Arten des Bezuges nebeneinander vor. Man wird aber je nach diesen Verhältnissen einen verschiedenen Verkehrskreis als beteiligt ansehen müssen. Die Auswahl des Verkehrskreises für die Entscheidung wird in vielen Fällen große Schwierigkeiten bereiten.

Der seitens der Apotheker gemachte Vorschlag, Wortzeichen für pharmazeutische Produkte überhaupt von der Eintragung auszuschließen oder die Zeitdauer dieser Eintragungen zu beschränken, ist

65*

Digitized by Google

aus verschiedenen Gründen nicht annehmbar. Mit Recht wies bereits R a t h e n a u (l. c. 13) darauf hin, daß hierdurch die Konkurrenzfähigkeit der deutschen Industrie erheblich beeinträchtigt würde. Auch die Schwierigkeit der Prüfung, ob die Waren als Arzneimittel anzusehen sind, worauf gleichfalls R a t h e n a u hinwies, darf nicht außer acht gelassen werden. Es können allerdings pharmazeutisch oder medizinisch gebildete Prüfungsbeamte in das Patentamt berufen werden, oder bei mehrfacher Verwendung der Ware könnte die Benutzung für Heilzwecke ungeschützt bleiben. Aber gerade die von den Gerichten mit Rücksicht auf die kaiserliche Verordnung über den Verkehr mit Arzneimitteln häufig zu fällenden, oft einander widersprechenden Entscheidungen, ob eine Verwendung bzw. Bestimmung für Heilzwecke vorliegt, zeigen, wie schwierig derartige Fälle oft liegen. Sogar die Definition eines Arzneimittels ist durchaus nicht leicht zu geben und muß als sehr diskutabel bezeichnet werden. Dann aber sprechen noch andere Gesichtspunkte gegen den Ausschluß von Warenzeicheneintragungen für pharmazeutische Produkte.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, daß Klangschönheit und dgl. für die Einführung eines Worzteichens mitsprechen. Nimmt man nun gar den von Apothekerkreisen, Medizinern (B i n z, Deutsche Medizin. Wochenschrift 1901, Nr. 31 und auch von R a t h e n a u (l. c. 8) vertretenen Standpunkt ein, daß die wissenschaftlichen Bezeichnungen der Arzneimittel unbrauchbar sind, so ergibt sich die Notwendigkeit, der Phantasiebezeichnungen. Es muß die Frage entstehen, wie man diese notwendigen Phantasiebezeichnungen erhalten will, wenn kein Warenzeichenschutz bestände. Die bisher auf diesem Gebiete von den Fabriken geleistete Arbeit ist durchaus nicht gering anzuschlagen. Selbst wenn man annehmen wollte, daß die Fabriken nicht völlig auf den Gebrauch von Schlagworten verzichten würden, was aber durchaus nicht sicher sein dürfte, muß man immer damit rechnen, daß eine ähnliche Sorgfalt, wie sie heute im eigenen Interesse seitens der Fabriken angewendet wird, kaum mehr geübt werden wird. Hierdurch würde aber der Verkehr mit Arzneimitteln erheblich geschädigt werden, und zwar nicht zum geringen Teile gerade zum Schaden der Ärzte, der Apotheker und des Publikums. Man kann den Fabrikanten schon nicht zwingen, Phantasieworte zu schaffen. Noch weniger kann aber ein Zwang ausgeübt werden, g u t e Phantasieworte zu schaffen. Wenn man sich die Frage vorlegt, wie die Verhältnisse sein würden, falls das Äquivalent des Wortzeichenschutzes nicht für die aufgewendete Arbeit des Fabrikanten besteht, wird man ohne weiteres erkennen, daß der Wortzeichenschutz nicht nur sogenannte Schädigungen herbeiführt. Es bestehen in ihm zweifellos auch Vorteile, die durchaus nicht verkannt werden dürfen.

Die Vorteile der Eintragung von Wortzeichen liegen aber noch nach einer anderen, vielleicht viel bedeutsameren Richtung. Gerade bei Arzneimitteln besteht die Notwendigkeit, für Warennamen eine zu große Ähnlichkeit mit bereits bekannten Bezeichnungen ähnlicher Art zu vermeiden. Dieser Forderung wird, sobald die Eintragung des Wortzeichens erfolgt, durch die Prüfungstätigkeit der Warenzeichenabteilung des Patentamtes hinreichend Rechnung getragen. Bei Annahme der Verwechslungsfähigkeit eines angemeldeten Zeichens mit einem bereits eingetragenen oder früher angemeldeten wird der Inhaber des letzteren zum Widerspruch aufgefordert. Beim Eingange eines Widerspruches wird dann über die Verwechslungsfähigkeit entschieden. Man darf den segensreichen Einfluß dieser sachgemäßen Prüfung auf Verwechslungsfähigkeit nicht gering beurteilen. Unstreitig hat, gerade mit Rücksicht auf die Vermeidung von Verwechslungen, die Eintragung der Wortzeichen für die Entwicklung des Verkehrs mit Heilmitteln sehr nützlich gewirkt. Es dürfte wohl sicher sein, daß bei dem Aufhören des Wortzeichenschutzes und des mit diesem verbundenen Prüfungsverfahren auch die Bemühungen auf Auswahl von originellen oder schwer zu verwechselnden Worten aufhören werden. Im Gegenteil ist zu befürchten, daß teils aus geschäftlichen, teils aus wissenschaftlichen Gründen eine Anlehnung an bereits bekannte Worte in höherem Maße stattfinden wird wie bisher. Die Vermeidung von verwechslungsfähigen Worten ist aber gerade bei Arzneimitteln derartig wichtig, daß mit Rücksicht hierauf, im Gegensatz zu den Bestrebungen der Apotheker, im Interesse der Allgemeinheit und der Sicherheit des Verkehrs ein E i n t r a g u n g s z w a n g b e i W o r t z e i c h e n f ü r A r z n e i m i t t e l g e f o r d e r t w e r d e n m u ß.

Man müßte sogar weiter gehen und, auch wenn der ältere Zeicheninhaber gegen die Eintragung des jüngeren Zeichens keinen Widerspruch erhebt, die Eintragung nur zulassen, falls die Verwechslungsfähigkeit ausgeschlossen ist. Übrigens besteht ein Zeichenzwang für pharmazeutische Produkte in manchen Ländern, z. B. Spanien und Rußland.

Die Frage des Wortschutzes für Arzneimittel kann nicht einfach, wie es bisher meist geschehen ist, unter ausschließlicher Betonung der etwa unangenehm empfundenen Wirkungen erörtert werden. Jedenfalls bringt der Wortzeichenschutz, selbst wenn man die von seinen Gegnern behaupteten Nachteile im ganzen Umfange anerkennen will, auch zweifellos Vorteile, die im Interesse des Verkehrs mit Arzneimitteln liegen.

Manche der dem Wortzeichenschutze zugeschriebenen Nachteile bestehen aber überhaupt nicht in der behaupteten Allgemeinheit oder sind nicht dem Wortzeichenschutze eigentümlich. Dies gilt in erster Linie von dem unter dem Warenzeichengesetz geltend gemachten Verbote, das geschützte Zeichen für die verarbeitete Ware zu benutzen. Von dieser Befugnis wird der Fabrikant nur in bestimmten Fällen Gebrauch machen, wenn nämlich eine Verarbeitung unnötig und unerwünscht ist. Dagegen gibt es eine ganze Reihe von Produkten, die, wie der Fabrikant sehr wohl weiß, überhaupt nur unter Zuhilfenahme einer Verarbeitung verwendet werden können. Hier ist ein Verbot der Anwendung des Wortzeichens auf das verarbeitete Produkt vollkommen im eigenen Interesse des Produzenten ausgeschlossen. Im übrigen kann der Fabrikant seine Abnehmer auch unabhängig von dem Wortzeichenschutze zur Vermeidung von Verarbeitungen auf Grund von Verkaufsbedingungen anhalten. Der Unterschied besteht nur in der Geltendmachung der Vertragsbedingungen. Andererseits hat die Inne-

Digitized by Google

haltung bestimmter Verkaufspreise wiederum nichts mit dem Warenzeichenschutze zu tun. Eine Zuwiderhandlung kann in diesem Falle nicht auf Grund des Warenzeichengesetzes verfolgt werden.

Ein gleichfalls dem Wortzeichenschutze gemachter Vorwurf besteht darin, daß die mit dem Warenzeichen versehenen Produkte mit Rücksicht auf die Eintragungdes Wortzeichens häufig die Bezeichnung „Gesetzlich geschützt" tragen. Allerdings wird der Unkundige mit Unrecht die Auffassung haben, daß die Ware „gesetzlich geschützt" sei. Gegen diesen Mißbrauch bieten aber die bestehenden Gesetze genügende Handhaben, indem in der angeführten Bezeichnung nach der ständigen Spruchpraxis eine Patentanmaßung erblickt werden muß, die nach § 40 Pat.-Ges. strafbar ist.

Über die vereinfachte Elementaranalyse für technische Zwecke II[1]).

Aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.

Von Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg.

(Eingeg. d. 19./2. 1905.)

Bei Gelegenheit des über dieses Thema auf der vorjährigen Hauptversammlung in Bremen von mir gehaltenen Vortrages hatte Prof. Beckmann im Interesse der Einführung der Methode in wissenschaftlichen Laboratorien den Wunsch ausgesprochen, ich möchte einfache Vorprüfungsverfahren veröffentlichen, die eine sichere Auswahl der für die gerade vorliegende Substanz am besten geeigneten Modifikation gestatte.

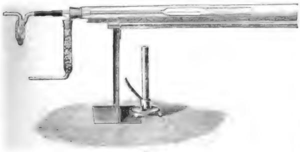


Fig. 1.

Fig. 2.

Ich bin diesem Wunsche in einer kurzen Mitteilung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft nachgekommen[2]) und entspreche nunmehr auch gern einer Aufforderung der Redaktion dieser Zeitschrift, eine ähnliche Ergänzung meines Vortrags auch für die technischen Laboratorien zu liefern.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich von vornherein erklären, daß es nach meiner Meinung eine technische Methode für die Elementaranalyse in dem Sinne, als ob man sich für sie mit einer geringeren Genauigkeit begnügen dürfe, nicht gibt, im Gegenteil, während der wissenschaftliche Chemiker unter Umständen selbst aus einer schlechten Analyse noch immer die richtige Zusammensetzung eines Körpers errechnen kann, wird der Techniker, der eine ähnliche Kontrolle z. B. bei der Analyse von Steinkohlen, Schmierölen usw. nicht hat, durch mangelhafte Analysen zu ganz falschen Resultaten kommen.

Gar keine Analyse ist daher für den technischen Chemiker in den meisten Fällen immer noch besser als eine ungenaue.

In einem wissenschaftlichen Laboratorium, wo täglich Substanzen der verschiedensten Art analysiert werden müssen, wird man viel eher geneigt sein, verschiedene Vorrichtungen für bestimmte Zwecke vorrätig zu halten und zu verwenden, der technische Chemiker wird dagegen einen Apparat bevorzugen, der in allen Fällen dienen kann, der sich auch, wenn er einmal zeitweise nicht gebraucht wird, leicht auseinandernehmen und ohne viel Raum zu beanspruchen beiseite stellen läßt, umgekehrt aber auch jeden Augenblick wieder ohne lange Vorbereitungen, Neufüllung usw. gebrauchsfertig aufgestellt werden kann.

Ich habe daher in den letzten Monaten mit den Herren Assistent F. Hassler und Dr. Th. Klünder, die schon seit Jahren an der Vereinfachung der Methode erfolgreich mitgearbeitet haben, in diesem Sinne versucht, die einfachste und handlichste Apparatur, die sich gleich gut für alle Fälle eignet, auszuwählen und zusammenzustellen, und wir glauben zu diesem Zwecke die in Fig. 1 und 2 abgebildete doppelte Sauerstoffzuleitung am meisten empfehlen zu können.

Ehe ich aber auf ihre Beschreibung näher eingehe, sollen ganz kurz auch die übrigen Vorrichtungen für die Schnellmethode beschrieben werden, weil auch sie natürlich unter Umständen mit Vorteil im technischen Laboratorium Verwendung finden können.

[1]) Vgl. diese Z. 18, 1134 (1905).

[2]) Berl. Berichte 38, 3729 (1905).

Digitized by Google

Die Schnellmethode beruht im wesentlichen darauf, daß das Schiffchen mit der Substanz nicht unmittelbar in das Verbrennungsrohr, sondern in ein engeres Einsatzrohr eingesetzt wird, um den Sauerstoffstrom auch unabhängig von der Vergasung der Substanz verstärken zu können.

Das in Fig. 3a abgebildete beiderseits offene, mit einer Einschnürung versehene Einsatzrohr dient für solche Substanzen, die bei hoher Temperatur schwerverbrennliche Kohle abscheiden z. B. Eiweiß, Zucker, Holz, oder an sich sehr kohlenstoffreich sind wie Steinkohlen usw. Man kann mit dieser Vorrichtung zwar wesentlich schneller verbrennen wie ohne Einsatzrohr, aber doch nicht die Geschwindigkeit erreichen, wie bei der Fig. 2 dargestellten doppelten Sauerstoffzuführung. Sie eignet sich daher hauptsächlich nur für solche Laboratorien, die sich ausschließlich mit der Verbrennung von Steinkohlen beschäftigen, z.B. Gaswerke, Brauereien und andere technische Betriebe, erlaubt dann aber sogar die gleichzeitige Ausführung zweier Verbrennungen im Doppelofen. Die vollständige Analyse der Steinkohlen ist jüngst in dem Journal für Gasbeleuchtung[3]) genau beschrieben worden, so daß es genügt, hier auf diese Veröffentlichung zu verweisen.

Das hinten geschlossene Einsatzrohr (Fig. 3b) dient uns jetzt nur noch für sehr flüchtige Substanzen

Fig. 3.

mit Siedepunkt etwa unter 80°, man kann darin aber jede Substanz verbrennen, die beim Erhitzen nicht zuviel Kohle abscheidet. Die völlige Verbrennung der abgeschiedenen Kohle nimmt jedoch manchmal sehr viel Zeit in Anspruch. Bei sehr flüchtigen Stoffen, auch solchen hochsiedenden, die schon bei niedriger Temperatur starke Tension haben, schiebt man zur Verringerung des Luftvolumens an Stelle des früher dazu empfohlenen Quarzes besser ein das innere Rohr nicht ganz ausfüllendes Stück Glasstab oder beiderseits zugeschmolzenes und nur zur Ausgleichung des Luftdrucks mit einer feinen Öffnung versehenes Rohr, beide natürlich aus schwer schmelzbarem Glase, so ein, daß vorn nur ein Raum von etwa 1 cm bleibt, wo an Stelle des früher empfohlenen Platinquarzes ein Stückchen zusammengerollten Platindrahtes hingelegt wird. Ebenso verfährt man mit dem inneren Rohr bei der gleich zu beschreibenden doppelten Sauerstoffzuleitung.

Mit dieser lassen sich alle Substanzen ohne Ausnahme verbrennen, sie ist in Fig. 1 schematisch, in Fig. 2 mit einem Teile des Verbrennungsgestells abgebildet.

Das aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte Einsatzrohr setzt sich in ein langes, hinten offenes Kapillarrohr fort. Über den hinteren Teil ist ein etwas weiteres T-Rohr geschoben, das auf der einen Seite den Gummistopfen für das Verbrennungsrohr trägt, auf der anderen Seite durch ein Stück guten Gummischlauchs auf dem durchgeschobenen Kapitalrohr festgehalten wird. Der Gummischlauch reicht über das Kapillarrohr hinaus, so daß sich der kleine, mit einigen Tropfen Schwefelsäure beschickte Blasenzähler unmittelbar daran anschließen läßt. Durch eine kleine Kugel mit eingeblasener Spitze wird verhindert, daß bei Nichtgebrauch des Apparats die Schwefelsäure in den zum Haupttrockenturm führenden langen Gummischlauch treten kann. Das nach unten gerichtete Ansatzrohr des T-Rohrs ist durch einen Gummistopfen mit einem kleinen Chlorcalciumrohr verbunden, das in einem seitwärts gebogenen engeren Rohr endigt, das ebenfalls durch einen langen Gummischlauch mit dem Trockenturm verbunden ist. Der durch den Blasenzähler und durch das Chlorcalciumrohr gehende Sauerstoffstrom kann durch Quetschhähne reguliert werden, wie das aus der in dieser Z. **18**, 1135 (1905) befindlichen Zeichnung zu ersehen ist.

Soll der Apparat bei Nichtgebrauch beiseite gestellt werden, so schiebt man zum Schutz über das herausgenommene Einsatzrohr ein hinten geschlossenes, etwas weiteres Glasrohr, das auf den Stopfen aufgesetzt wird. Der am Blasenzähler befindliche lange Gummischlauch wird vom Gabelrohr abgenommen und auf das kleine Chlorcalciumrohr gezogen, dessen langer Gummischlauch wieder mit dem Gabelrohr am Trockenturm verbunden wird; es ist dann alles vor Staub und Feuchtigkeit geschützt.

Man erkennt, daß bei der Verbrennung der durch den Blasenzähler gehende innere Sauerstoffstrom durch das Einsatzrohr streicht und daher die Dämpfe der erwärmten Substanz mitführt, während der durch das kleine Chlorcalciumrohr eintretende Sauerstoff außerhalb des Einsatzrohrs vorbeiströmt und sich erst am Ende des unmittelbar bis an die Kontaktsubstanz geschobenen Einsatzrohrs mit dem inneren Sauerstoffstrom vereinigt.

Als Kontaktsubstanz haben wir den Platinquarz gänzlich verlassen, weil er mühsam herzustellen ist, beim Einfüllen manchmal das Rohr ritzt und nach sehr langem Gebrauch unwirksam wird. Wir benutzen entweder ein Stück lockenartig zusammengerolltes Platinblech oder spiralartig aufgewundenen Platindraht oder am besten einen Streifen Platinblech, an dessen einem Ende sich ein durch aufgeschobene Platinstreifchen gebildeter, das Verbrennungsrohr ausfüllender Stern befindet.

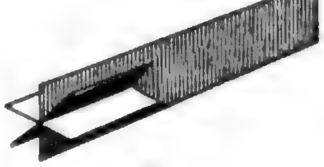


Fig. 4.

Solche Kontaktsterne (Figur 4), die außerordentlich wirksam und unendlich lange haltbar sind, stellt Heraeus in drei verschiedenen Stärken im Gewicht von 1—2 Gramm her. Je dünner das Blech, desto wirksamer ist der Stern, je stärker, desto haltbarer.

Die Verbrennung selbst verläuft nun folgendermaßen:

Nachdem man sich bei einer Substanz mit un-

[3]) J. Gasbel. u. Wasserversorg. (1906) 45.

Digitized by Google

bekannten Eigenschaften durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reagensrohr unterrichtet hat, ob und bei welcher Temperatur etwa sie unzersetzt oder unter Abscheidung von wenig oder viel Kohle flüchtig ist, entscheidet man sich für das hinten offene, oder hinten geschlossene Einsatzrohr oder für die doppelte Sauerstoffzuleitung.

Beim hinten offenen Einsatzrohr verfährt man im wesentlichen so, wie es in meiner kleinen Anleitung[4]) beschrieben ist, nur kann man im allgemeinen etwas schneller vorgehen, als dort angegeben ist.

Entscheidet man sich, wie das bei sehr flüchtigen Substanzen empfehlenswert ist, für das hinten geschlossene Rohr, so wird die im Schiffchen oder im Kügelchen befindliche Substanz in das Einsatzrohr, das man je nach der Flüchtigkeit länger bis zu etwa 18 cm wählt, gebracht und dieses, nachdem auch der erwähnte Glasstab oder Röhrchen und das Stückchen Platindraht eingesetzt ist, schnell bis unmittelbar an das bereits glühende Platin geschoben. Das weitere Verfahren ist dann genau, wie bei der doppelten Sauerstoffzuführung.

Bei dieser nimmt man mit der einen Hand das innere Rohr mit Blasenzähler und Chlorcalciumrohr aus dem Verbrennungsrohr heraus, schiebt mit der andern die Substanz schnell mit dem Schiffchen in das Einsatzrohr, nachdem man den Glasstab oder das beiderseits geschlossene innere Rohr und den zusammengerollten Platindraht vorgelegt hat, und das Ganze wieder in das Verbrennungsrohr bis unmittelbar an das bereits glühende Platin. Der Sauerstoffstrom ist so eingestellt, daß im Blasenzähler die an sich sehr kleinen Blasen noch bequem zu zählen sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz 2—6 ccm in der Minute, an dieser Einstellung wird während der Verbrennung möglichst nichts geändert, den äußeren Sauerstoffstrom reguliert man nach den Blasen im Trockenturm und in der Palladiumchlorürlösung in bekannter Weise, so daß die hier größeren Blasen sich immer noch zählen lassen, vorübergehend kann der Strom, wenn die vielleicht etwas unvorsichtige Vergasung es erfordert, auch noch mehr verstärkt werden, ohne befürchten zu müssen, daß durch die Absorptionsapparate etwas unabsorbiert hindurchgehe. Selbst bei Stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen werden die Oxyde des Stickstoffs und Schwefels von dem in dem Porzellanschiffchen befindlichen Bleisuperoxyd, auch ohne daß man es, wie früher empfohlen, mit porösem Quarz mischt, sicher zurückgehalten, wenn man das Bleisuperoxyd mit dem vorgeschriebenen Brennerrohr auf 320° erhitzt.

Ist die Substanz sehr flüchtig, oder kennt man sie noch nicht, oder hat man noch wenig Übung, so wartet man nach Einführung der Substanz einige Minuten und beobachtet, ob an der Mündung des Einsatzrohrs kleine Flämmchen in das Rohr hineinschlagen oder ob wenigstens der Kontaktstern oder das Stückchen Platindraht lebhaft aufglüht; ist das nicht der Fall, so rückt man mit der V e r b r e n n u n g s f l a m m e und dem darüber stehenden Dach etwas zurück, d. h. der zu verbrennenden Substanz näher, so daß sich nun die höchste Glut oder die Mitte der Flamme gerade unter dem Stern befindet. Man wartet wieder einige Minuten; tritt jetzt eine kleine Flamme auf oder Aufglühen des Platins ein, so läßt man zunächst alles unverändert und geht nur, sobald das Flämmchen aus dem inneren Rohre herauszutreten droht, mit Dach und Flamme wieder etwas zurück.

Beginnt überhaupt noch keine Verbrennung, so entzündet man nunmehr die hinter der Substanz stehende V e r g a s u n g s f l a m m e und setzt darüber ein halbes Dach so, daß sein vorderer Rand eben mit dem stets dreifach geteilten Porzellanschiffchen abschneidet.

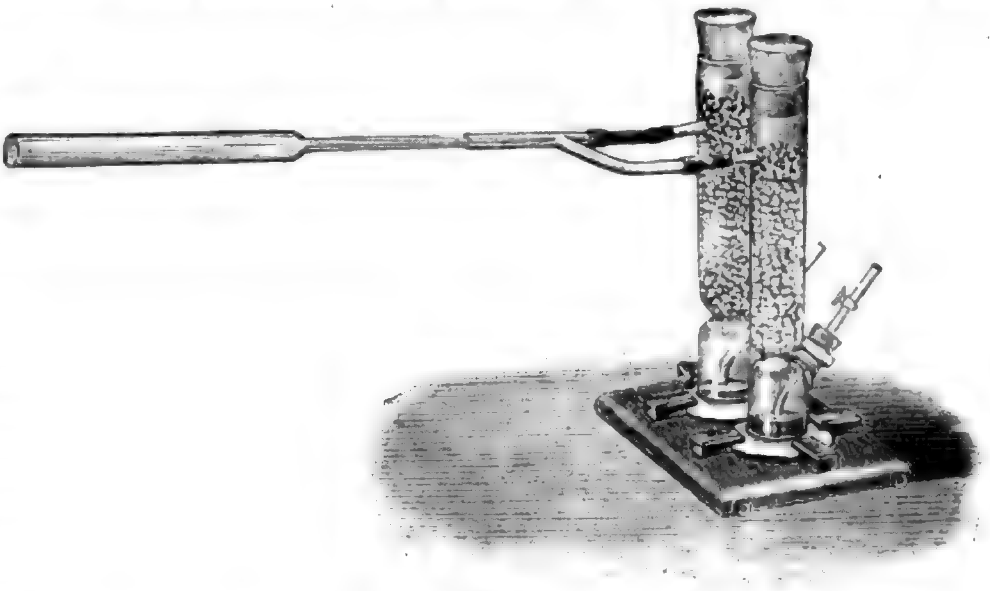


Fig. 5.

Bei sehr flüchtigen Substanzen läßt man die Flamme zunächst noch klein und bleibt einige Zentimeter von der Substanz, setzt auch das Dach nicht auf und beobachtet wieder, ob am äußeren Rande des Einsatzrohrs kleine Flämmchen entstehen und in das Innere schlagen, tritt das ein, so hat man das Erhitzen richtig getroffen, denn allmählich wird eine kleine, manchmal kaum erkennbare, dauernde Flamme im I n n e r n des Einsatzrohrs entstehen; das ist der erstrebenswerte Zustand. Will die Flamme jedoch aus dem Innenrohr heraustreten, dann muß man mit Dach und Vergasungsflamme weiter zurückgehen, wird trotzdem die Flamme größer, so kann meist die Verbrennung durch Verstärkung des äußeren Gasstroms noch gerettet werden. Besser ist jedoch, es nie dahin kommen zu lassen. Es ist daher nötig, solange man noch nicht über genügende Übung verfügt, nicht gleich die größte Geschwindigkeit anzustreben.

Bei weniger leicht flüchtigen Substanzen kann man die Vergasungsflamme gleich stärker aufdrehen und das Dach etwas weiter vorschieben, oder bei

---

[4]) Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg, Otto Meißners Verlag 1903.

Digitized by Google

sehr schwer flüchtigen oder zersetzlichen Stoffen, wie Steinkohle, Öle, Peche, Harze und ähnlichen kann man gleich sehr nahe herangehen und die Flamme hochdrehen, immer gilt als Maßstab für den richtigen Verlauf der Vergasung die kleine Flamme im Innern des Einsatzrohrs oder, wenn mit Flamme brennbare Zersetzungsgase aus der betreffenden Substanz überhaupt nicht entstehen, ein lebhaftes Aufglühen des Platinblechs.

Indem man nun, je nachdem die innere Flamme erlischt oder das Aufglühen des Platins erlahmt, mit der Vergasungsflamme und Dach vorwärts schreitet, stößt man schließlich mit beiden Brennern zusammen, und die Substanz ist völlig verkohlt, dann geht man mit der ganz aufgedrehten Vergasungsflamme noch einmal zurück, setzt die Dächer sämtlich auf, nimmt auch die Verbrennungsflamme zu Hilfe und glüht das ganze Rohr bis zum Platin durch, indem man den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äußeren ermäßigt. In wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendigt. Wir brauchen für die eigentliche Verbrennung meist nicht mehr als $^3/_4$ Stunde. Diese höchste Geschwindigkeit ist jedoch, wie gesagt, erst anzustreben, nachdem man einige Übung erlangt und einige Substanzen verschiedener Beschaffenheit richtig verbrannt hat. Im übrigen verlangt die Methode keine größere Geschicklichkeit, als man sie für jeden überhaupt brauchbaren Chemiker im Durchschnitt voraussetzen muß.

An Stelle der in Fig. 3 abgebildeten doppelten Sauerstoffzuführung, die wir wegen ihrer Handlichkeit bevorzugen, kann man auch die in Fig. 5 abgebildeten Trockentürmchen, die vielleicht eine etwas seltenere Neufüllung beanspruchen, benutzen.

Ich will zum Schluß noch hinzufügen, daß die beschriebenen, durch D. R. G. M. Nr. 268 979 geschützten Apparate, ebenso wie alle übrigen zur vereinfachten Elementaranalyse nötigen Vorrichtungen durch die Firma Dittmar & Vierth in Hamburg, Spaldingstr. 148, zu beziehen sind.

Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers[1].

Von Paul Gerlinger.

(Eingeg. d. 26./1. 1906.)

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers gründet sich bekanntlich auf die Reaktion:

$$CuX_2 + 2KJ = 2KX + CuJ + J,$$

indem das bei dieser Umsetzung freiwerdende, durch Thiosulfatlösung gemessene Jod eine äquivalente Kupfermenge anzeigt.

Dieser im übrigen sehr rasch und bequem ausführbaren Methode haftet nun der Übelstand an, daß das Ende der Titration nicht scharf genug hervortritt. Dieser Übelstand bleibt auch dann bestehen, wenn man durch passende Versuchsbedingungen die Schwierigkeiten überwindet, welche aus der Adsorption einer gewissen Jodmenge durch den amorphen Cuprojodidniederschlag erwachsen. Denn schon aus rein optischen Gründen ist der Übergang einer schwachen Jodamylfärbung in farblos wegen des in der Flüssigkeit aufgeschlämmten Niederschlages nicht mit genügender Schärfe wahrzunehmen.

Allen Mängeln der Methode läßt sich nun in einfacher Weise dadurch abhelfen, daß man die zu titrierende Kupferlösung mit so viel festem Jodkalium versetzt, daß sich der anfänglich gebildete Niederschlag klar wieder auflöst. Ein Zurückhalten von Jod durch Cuprojodid ist hier ausgeschlossen; und wenn auch unter diesen Umständen die Reaktion zwischen Cuprisalz und Jodkalium eigentlich als reversibel zu betrachten ist, so sorgt doch schon die hohe Konzentration des Jodkaliums dafür, daß der Prozeß quantitativ im gewünschten Sinne verläuft. Infolgedessen erhält man nicht allein einen vollkommen scharfen, unverkennbaren Farbenumschlag als Endpunkt der Titration, sondern auch, wie nachstehende Versuche zeigen, so gut wie nur möglich mit den theoretischen Werten übereinstimmende Resultate.

Die Ausführung einer Kupferbestimmung gestaltet sich demnach folgendermaßen. Das Kupfer liege in mineralsaurer Lösung vor — welche selbstverständlich von solchen Stoffen frei sein muß, die entweder Jod absorbieren oder solches aus Jodkalium abscheiden. 10—20 ccm der Lösung, enthaltend 0,1—0,25 g Cu, werden, nach dem Vorgange von Low, nacheinander mit Ammoniak und mit Essigsäure übersättigt. Ist die Verwendung eines größeren Volumens der Kupferlösung wünschenswert, so empfiehlt sich der späteren Jodkaliumersparnis halber der Zusatz von Ammoniumacetat in fester Form. Hierauf wird genügend gepulvertes, jodatfreies Jodkalium zugegeben, um das zunächst ausfallende Cuprojodid klar wieder aufzulösen, was nur wenige Augenblicke erfordert. Nun wird die braune Lösung aus einer Bürette mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung versetzt, bis ihre Farbe blaßgelb geworden, dann etwas Stärkekleister hinzugefügt und mit Thiosulfat fertig titriert. Zum Schlusse bewirkt ein Tropfen Thiosulfat den Farbenumschlag der Lösung von violett zu blaßbraun; dieser Punkt bezeichnet das Ende der Reaktion.

Verwendete Lösungen.

1. Kupferlösungen. Aus reinem Kupfervitriol unter Salpetersäurezusatz hergestelltes elektrolytisches Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösungen im Wasserbade eingedampft und auf bekannte Volumina verdünnt.

Lösung:	Abgewogen Cu:	Gelöst zu:
I	1,6759 g	200 ccm
II	8,1052 g	1000 ccm
III	2,8034 g	200 ccm

[1]) Literatur: de Haen, Liebigs Ann. **91**, 237 (1854). — Brown, J. chem. soc. **10**, 65 (1857). — Rümpler, J. prakt. Chem. **105**, 193 (1868). — Fresenius, Quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. I., S. 335. — Fr. Mohr, Lehrb. d. Titriermethoden, 6. Aufl., S. 329. — Lobry de Bruyn, Recueil trav. chim. Pays-Bas **10**, 119 (1891). — Low, Eng. Min. Journ. 9. Febr. 1895. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, 174. — Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Bd. II, S. 207. — Litterscheid, Z. anal. Chem. **41**, 219 (1902). — Moser, Z. anal. Chem. **43**, 597 (1904).

2. $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösungen. Je 50 g reinen Natriumthiosulfats wurden in 2 l ausgekochten dest. Wassers gelöst, und die Lösungen (bezeichnet mit A und B) 8 Tage stehen gelassen. Ihr Titer war vor und nach den Versuchen der nämliche.

3. Jodlösungen, zum Einstellen der Thiosulfatlösung A. Jodum resublimatum des Handels wurde mit Jodkalium verrieben und einmal aus diesem Gemenge heraus, ein zweites Mal für sich allein umsublimiert; von dem 2 Tage über Chlorcalcium getrockneten Produkte wurden genau abgewogene Mengen mittels reinen Jodkaliums zu bekanntem Volumen gelöst. Von diesen Lösungen wurden sorgfältig abpipettierte Proben zur Titerstellung von A benutzt.

Verwendet J:	Verbraucht $Na_2S_2O_3$:	1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspr. J:
0,09167 g	7,20 ccm	0,012732 g
0,10336 g	8,10 ccm	0,012760 g
0,13460 g	10,57 ccm	0,012734 g
	Mittel	0,012742 g

4. Chamäleonlösung, zur Titerstellung der Thiosulfatlösung B. Die Chamäleonlösung wurde mittels einer Bürette zu wässeriger, mit verd. Salzsäure versetzter Jodkaliumlösung fließen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit B titriert.

Verwendet $KMnO_4$:	Entspr. J:	Verbr. $Na_2S_2O_3$:
10,00 ccm = 0,0755 g	0,3034 g	22,96 ccm
10,00 ccm = 0,0755 g	0,3034 g	22,98 ccm
	Mittel	22,97 ccm

1 ccm $Na_2S_2O_3$ entsprach also 0,013207 g Jod.

Die Chamäleonlösung war in folgender, wohl einwandsfreier Weise auf Oxalsäure als Ursubstanz zurückgeführt worden. Genau abpipettierte Proben einer Lösung von reinster Oxalsäure wurden im Corleisschen Apparate mit Schwefelsäure und Bichromat oxydiert und die entwickelte Kohlensäure mittels eines Liebigschen Kaliapparates gewogen. Drei Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Verw. Oxalsäure:	Gefunden CO_2:	Entspr. $C_2H_2O_4$
25 ccm	0,7257 g	—
25 ccm	0,7267 g	0,7432 g
25 ccm	0,7266 g	0,7431 g

10 ccm dieser Oxalsäurelösung = 0,29728 g $C_2O_4H_2$ verbrauchten 27,65 ccm Chamäleon.

5. Ammoniak. Konz. Ammoniak mit dest. Wasser auf sein doppeltes Volumen verdünnt.

6. Essigsäure. 120 ccm Eisessig auf 200 ccm verdünnt.

Titrationen.

Tabelle 1.

Nr.	Verwendet Lösg.	Verwendet ccm	Verwendet Cu g	Zugesetzt NH_3 ccm	Zugesetzt $C_2H_4O_2$ ccm	Zugesetzt KJ g	Verbraucht Lösung	Verbraucht $Na_2S_2O_3$ ccm	Gefunden J g	Gefunden Cu g	Fehler	
1	I	25	0,2095				A	32,90	0,4192	0,2099	+ 0,0004	
2	,,	25	,,	10	10	20	,,	32,90	0,4192	0,2099	+ 0,0004	
3	,,	25	,,				,,	32,85	0,4186	0,2097	+ 0,0002	
4	II	25	0,2026	7	7	20	,,	31,71	0,4040	0,2024	—0,0002	
5	,,	25	,,				,,	31,73	0,4043	0,2025	—0,0001	
6	,,	10	0,0811	5	5	10	,,	12,75	0,1625	0,0814	+ 0,0003	
7	,,	10	,,				,,	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	
8	,,	10	,,	5	15	10	,,	12,75	0,1625	0,0814	+ 0,0003	
9	,,	10	,,				,,	12,73	0,1622	0,0812	+ 0,0001	
10	,,	10	,,	5	25	12	,,	12,74	0,1623	0,0813	+ 0,0002	
11	,,	10	,,				,,	12,74	0,1623	0,0813	+ 0,0002	
12	,,	10	,,	10	20	12	,,	12,73	0,1622	0,0812	+ 0,0001	
13	,,	10	,,				,,	12,74	0,1623	0,0813	+ 0,0002	
14	,,	10	,,	—	—	10	,,	12,87	0,1640	0,0821	+ 0,0010	
15	,,	10	,,				,,	12,76	0,1626	0,0814	+ 0,0003	
16	,,	10	,,	5	15	10	,,	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	Nach dem NH_3-Zusatz zum Sieden erhitzt.
17	,,	10	,,				,,	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	
18	III	10	0,1402	—	—	10	B	21,30	0,2813	0,1409	+ 0,0007	
19	,,	10	,,	10	15	12	,,	21,16	0,2795	0,1400	—0,0002	
20	,,	10	,,				,,	21,17	0,2796	0,1401	—0,0001	

Tabelle 2.

Nr.	Verwendet Lösg.	Verwendet ccm	Verwendet Cu g	Zugesetzt CH_3-$COONH_4$ g	Zugesetzt KJ g	Verbraucht Lösung	Verbraucht $Na_2S_2O_3$ ccm	Gefunden J g	Gefunden Cu g	Fehler	
21	II	10	0,0811	0,5	5	A	12,72	0,1621	0,0812	+0,0001	
22	,,	10	,,	,,	6	,,	12,75	0,1625	0,0814	+0,0003	
23	,,	10	,,	,,	7	,,	12,70	0,1618	0,0810	—0,0001	
24	,,	25	0,2026	1	10	,,	31,75	0,4046	0,2027	+0,0001	
25	,,	25	,,			,,	31,72	0,4042	0,2025	—0,0001	
26	,,	25	,,	1	10	,,	31,75	0,4046	0,2027	+0,0001	Nach dem Acetatzusatze zum Sieden erhitzt.
27	,,	25	,,			,,	31,77	0,4048	0,2028	+0,0002	

Digitized by Google

Die Versuche 1—13 zeigen, daß die Menge der zugesetzten Ammoniakflüssigkeit und Essigsäure in erheblichem Maße wechseln kann, unbeschadet des Resultats. Vers. 14, 15 und 18, bei denen die salpetersaure Lösung unmittelbar zur Verwendung kam, gaben etwas zu hohe Werte. Hingegen scheint es nach den Vers. 16 und 17 überflüssig, nach dem Ammoniakzusatze, wie L o w vorschreibt, 1 Minute zum Sieden zu erhitzen, wenn man die Oxyde des Stickstoffs durch Eindampfen aus der Lösung entfernt hat. Demgemäß werden auch bei Zusatz von festem Ammoniumacetat richtige Werte erhalten.

M ü l h a u s e n i. Els., Januar 1906.

Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen?

Von V. Hassreidter-Trooz.

(Fortsetzung zu Seite 138.)

(Eingeg. 2./2. 1905.)

Die nachstehende Tabelle bringt die für den Röstprozeß in Betracht kommenden Gehalte an Totalschwefel, Blei, Kalk, Magnesia, Baryt, Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel von zehn in verschiedenen Rösthütten (A—F) gerösteten Blendesorten. Zum besseren Verständnis der darin enthaltenen Daten möge unter Bezugnahme auf das S. 137 ff. bereits Gesagte noch folgende Erläuterung dienen:

Alle zehn Blendesorten stammen aus Hütten, welche Röstmuffelöfen betreiben und ihre Röstgase in Schwefelsäure überführen.

Der Totalschwefelgehalt (a), Spalte 7 (s. untensteh. Tab.), wurde stets durch Schmelzen der Abbrände mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat, Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtrieren, Ansäuern mit Salzsäure, Verkochen jeglicher Spur Chlor (Indikator Methylorange) und Fällen mittels Bariumchlorid bestimmt.

Spalte 8 bringt die Summe des dem Blei, dem Kalk, der Magnesia und dem Baryt entsprechenden Schwefels (b) unter der Annahme, daß diese Körper vollständig in Sulfate übergeführt sind.

Spalte 9 zeigt den unter obiger Annahme berechneten „s c h ä d l i c h e n" Schwefel, demnach a—b.

Spalte 12 endlich bringt die Summe des durch direkte Bestimmung ermittelten Zinksulfatschwefels (d) und Sulfidschwefels (e), also den direkt ermittelten schädlichen Schwefel.

Die obige Zusammenstellung gibt zu folgenden Betrachtungen Anlaß: Wenn die Annahme, daß alles Blei usw. sich beim Rösten vollständig in Sulfat verwandelt, richtig wäre, so dürften die Werte der Spalte 9 nie einen negativen Wert annehmen, und es müßten die Zahlen dieser Spalte identisch mit jenen der Spalte 12, d. h. es müßte a—b = d+e sein. — Dies ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, um so weniger der Fall, je höher die Gehalte an Blei und Magnesia steigen. In ganz eklatanter Weise tritt dies bei den Blenden VII, VIII, IX und X hervor, wo die Differenz a—b („schädlicher Schwefel") sogar einen negativen Wert aufweist. — Die zwischen den Zahlen der Spalten 9 und 12 bestehenden Differenzen betragen für die vier in letzter Linie betrachteten Blendesorten 1,06%, 1,07%, 4,97%, 2,11% „schädlichen" Schwefel; Beträge, die gewiß, selbst bei technischen Bestimmungen, als enorm zu bezeichnen sind.

Die Blendesorte X, welche nach den Ergebnissen der Spalte 9 als vorzüglich geröstet anzusehen wäre, zeigt dennoch durch direkte Analyse 2% Sulfidschwefel, ist also entschieden sehr ungenügend abgeröstet.

Außerdem sehen wir aus den Ergebnissen der Spalten 10 und 11, daß dieselben einen direkten Schluß nicht nur auf den Totalgehalt an „schädlichem" bzw. noch „austreibbarem" Schwefel gestatten, sondern auch den Charakter der Röstung klarstellen. So erkennt man z. B., daß die Rösthütte A die Blendesorten I und VI teilweise sulfatisierend geröstet hat, während die Rösthütte E den schädlichen Schwefel als Sulfidschwefel in den Abbränden läßt.

Behandelt man die Röstblende IX längere Zeit mit warmem Wasser, so zeigt sich, daß von den 5,70% MgO nur 0,18% MgO (als Sulfat vorhanden) in Lösung gehen, d. h. daß nur ein sehr geringer Anteil der Magnesia nach dem Rösten als Sulfat vorhanden war. Ähnlich war das Verhältnis bei Blende X, welche von ihren 2,70% MgO nur 0,53% in Form von $MgSO_4$ an Wasser abgab[1]).

[1]) Um allen Einwänden zu begegnen, sei bemerkt, daß in der betreffenden Rohblende die

Blendesorte	Rösthütte	% Pb	% CaO	% MgO	% BaO	% Total-S a	% S berechnet aus $PbSO_4$ etc.	% a-b	% Zinksulfat-S d	% Sulfid-S e	d+e
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	A	2,78	2,38	0,54	—	3,18	2,22	+**0,96**	0,65	0,80	**1,45**
II	B	4,06	0,75	0,54	—	1,80	1,52	+**0,28**	0,40	0,08	**0,48**
III	C	8,89	1,00	1,00	7,62	4,39	4,34	+**0,05**	0,05	0,05	**0,10**
IV	B	7,23	1,50	1,08	13,47	5,67	5,64	+**0,03**	0,57	0,05	**0,62**
V	C	3,78	1,65	0,40	—	2,40	1,84	+**0,56**	0,19	0,42	**0,61**
VI	A	7,86	1,35	1,04	12,47	6,55	5,43	+**1,12**	1,15	0,15	**1,30**
VII	B	10,92	4,42	0,65	—	3,98	4,73	**—0,75**	0,27	0,04	**0,31**
VIII	D	11,33	1,75	0,17	—	2,13	2,89	**—0,76**	0,03	0,28	**0,31**
IX	F	11,98	2,88	5,70	—	3,14	8,06	**—4,92**	0,05	0,00	**0,05**
X	E	1,50	8,45	2,70	—	7,10	7,22	**—0,11**	0,00	2,00	**2,00**

Digitized by Google

Was das Verhalten des Bleies betrifft, so kann aus den Analysenergebnissen der Blenden VII, VIII, IX und X abgeleitet werden, daß ungefähr 55—75% des anwesenden Bleies als Sulfat im Röstgut existieren. — Bei der wechselnden Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Blenden, in Anbetracht der durch die Ofenkonstruktion bedingten Verschiedenheiten in der Durchführung des Röstprozesses, des wechselnden Quarzgehaltes der Blenden, dessen Wechselwirkung in bezug auf Bleisulfat bereits erwähnt wurde, muß es wohl ausgeschlossen erscheinen, engere Grenzen hinsichtlich der Sulfatisierung der in Rede stehenden Elemente zu ziehen.

Zur Ermittlung des „schädlichen", bzw. „noch austreibbaren" Schwefels bleibt uns demnach nur die Wahl zwischen der Extraktionsmethode (Anwendung von Ammoniumacetat oder Salzsäure), mittels welcher $PbSO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ und $CaSO_4$ in Lösung gebracht werden sollen, und der direkten Bestimmung des Zinksulfatschwefels und Sulfidschwefels. Bei ersterer muß der in Lösung übergegangene Sulfatschwefel (f) bestimmt und vom Totalschwefelgehalt (welcher in diesem Falle auf nassem Weg zu bestimmen ist) abgezogen werden. Außerdem ist der Zinksulfatschwefel separat zu bestimmen, wobei in Lösung übergegangenes Kadmium und Mangan zu berücksichtigen ist. — Diese Methode erfordert drei Bestimmungen und weist die bereits eingangs erwähnten Schattenseiten der Differenzmethoden auf. Dennoch sei hier ein Beispiel angeführt, was die „Extraktionsmethode" im Vergleich zur direkten Bestimmung von Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel leistet. Die untersuchten Blendeabbrände waren an Blei arm:

α) Totalschwefel (a) .... 1,95% S
mit Ammoniumacetat extrahiert (f) .... 0,90% S
Zinksulfatschwefel .... 0,01% S
also schädlicher Schwefel (c) = a—(f—d) = **1,06%**

β) mit Salzsäure extrahiert (f) 0,97 S
Zinksulfatschwefel .... 0,01% S
also schädlicher Schwefel (c) = a—(f—d) = **0,99%**

D i r e k t e B e s t i m m u n g:
Zinksulfatschwefel (d) ... 0,01% S
Sulfidschwefel (e) .... 0,92% S
also schädlicher Schwefel (c) = d + e = **0,93%**

Wenn wir demnach Mittel und Wege besitzen, den in einer gerösteten Blende noch verbleibenden, vom Standpunkte des Zinkhüttenmannes „schädlichen", von jenem des Säurefabrikanten „noch austreibbaren" Schwefel durch direkte Ermittlung von Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel oder durch die (weniger einwandfreie) Extraktionsmethode festzustellen, so dürfte es anderseits unverhältnismäßig schwieriger sein, den für den Säurefabrikanten „nutzbaren" Schwefel einer ihrer Zusammensetzung nach bekannten Rohblende genauestens zu ermitteln, und harrt diese Frage vorläufig noch ihrer Lösung.

Magnesia als Carbonat vorhanden war, demnach in einer Verbindung, welche die vorübergehende Sulfatisierung nicht ausschließt.

Die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozeß.

Von Dr. THEODOR MEYER.

(Eingeg. den 12./2. 1906.)

Der von F. L ü t y auf der Hauptversammlung in Bremen gehaltene Vortrag: „Der neueste Fortschritt beim Bleikammerprozeß und sein Einfluß auf die Ökonomie der Schwefelsäuregewinnung"[1]) hat zum Erscheinen einer größeren Reihe anregender Veröffentlichungen [2]) Anlaß gegeben, deren Zahl wohl noch nicht als abgeschlossen anzusehen ist. Inzwischen sehe auch ich mich veranlaßt, nachdem wiederholt das Tangentialkammersystem und sein Verhältnis zu den verschiedenen streitigen Fragen in die Diskussion gezogen worden ist, meinen Standpunkt zu den letzteren in Kürze darzulegen.

Bereits im unmittelbaren Anschluß an den L ü t y schen Vortrag hatte ich Anlaß genommen, einer darin gemachten Angabe, die zu kontrollieren ich in der Lage war, entgegenzutreten[3]); die am gleichen Orte abgedruckte Erwiderung L ü t y s ist, wie ich bei dieser Gelegenheit erwähnen muß, in der Versammlung tatsächlich n i c h t g e m a c h t w o r d e n.

Es handelte sich um die Behauptung L ü t y s (S. 1261), daß ein „nach dem N i e d e n f ü h r schen Verfahren in Betrieb gegangenes Schwefelsäuresystem, das in demselben Gesamtarrangement und Dimensionen wie das mit Fig. 3 illustrierte ausgeführt wurde und sich von letzterem nur dadurch unterscheidet, daß bei ihm die Gase nicht tangential, sondern von der Decke aus eingeführt wurden, das völlig gleiche Bild des Arbeitsverlaufes und der Produktionsleistung zeigt", wie jene Tangentialkammeranlage, welche von H. H. N i e d e n f ü h r erbaut, von G. S c h l i e b s in Betrieb gesetzt ist, und nach des ersteren Angabe 12 kg 50°ige Säure pro Kubikmeter produziert hat.

In seiner oben verzeichneten Abhandlung vermeidet H. H. N i e d e n f ü h r ein Eingehen auf dieses System, dagegen aber zieht er das Tangentialsystem nach L ü t y s Fig. 3 in einen a n d e r e n Vergleich, nämlich mit einer „völlig heterogen konstruierten" französischen Anlage, wahrscheinlich Wattrelos bei Roubaix, die in der Hauptsache aus vier Rektangulärkammern besteht (S. 63). Ich muß einen derartigen Vergleichungsversuch als unwissenschaftlich zurückweisen, nehme aber daraus Veranlassung, auf die in Bremen nur kurz gemachte Andeutung zurückzukommen. Ich besitze authentische Mitteilungen über das von L ü t y erwähnte Rundkammersystem ohne Tangentialprinzip [4]) und erkläre auf Grund derselben:

---

[1]) Diese Z. **18**, 1253 (1905).

[2]) E. W. K a u f f m a n n, diese Z. **18**, 1628 (1905); H. R a b e, diese Z. **18**, 1735 (1905); M. N e u m a n n, diese Z. **18**, 1814 (1905); G. S c h l i e b s, diese Z. **18**, 1900 (1905); H ü p p n e r, diese Z. **18**, 2001 (1905); H. H. N i e d e n f ü h r, diese Z. **19**, 61 (1906); H a r t m a n n und B e n k e r, diese Z. **19**, 132 (1906).

[3]) Diese Z. **18**, 1263 (1905).

[4]) Wenn dies System auch nicht mit Namen genannt ist, so steht seine Identität doch eindeutig fest, denn es gibt — oder gab bis Juni 1905 — kein zweites derartiges System.

Digitized by Google

Es ist nicht richtig, daß dieses System das gleiche Bild des Arbeitsverlaufes und der Produktionsleistungen wie das Tangentialsystem Fig. 3 zeigt; richtig ist vielmehr, daß dasselbe in verschiedener Hinsicht unbefriedigend arbeitet und hinter der Produktionsleistung des Tangentialsystems, wie sie von Niedenführ selbst angegeben ist, erheblich zurücksteht.

Da beide Systeme, wie Lüty ausdrücklich hervorhebt, hinsichtlich Gesamtarrangement und Dimensionen ganz übereinstimmen und sich nur dadurch unterscheiden, daß die Gaseinleitung bei dem einen tangential, bei dem anderen nicht tangential erfolgt, so haben wir hier in der Tat die Vorbedingungen für einen wissenschaftlichen Vergleich. Derselbe ist erbracht, und für weitere Vergleiche von der Art des von Niedenführ unternommenen besteht absolut kein Bedürfnis mehr! —

Auch die angeschlossene Behauptung Niedenführs, daß der hohe Effekt des Tangentialkammersystems nach Lütys Fig. 3 von keinem zweiten Tangentialsystem erreicht sei, ist zur Zeit nicht mehr zutreffend.

Mit lebhafter Befriedigung habe ich die Abhandlung Rabes über die Wirkungsweise der Ventilatoren, über Gasbewegung, Über- und Unterdruck usw. begrüßt, da dieselbe geeignet ist, in die vielfach verbreiteten verschwommenen Vorstellungen über diese Verhältnisse Klarheit zu bringen.

Ohne mich nun auch noch mit der Frage der zweckmäßigsten Stellung des Ventilators im Oblongsystem beschäftigen zu wollen, möchte ich nur betonen, daß speziell im Tangentialsystem der Ventilator naturgemäß seinen Platz vor den Kammern einzunehmen hat; denn für die richtige Gaszirkulation in der Kammer ist es nötig, daß die Gase in dieselbe hineingedrückt und nicht etwa aus ihr herausgesaugt werden. Der Effekt dieser Gaszirkulation läßt sich bei genannter Anordnung sogar ganz bedeutend steigern durch entsprechende Verminderung des Querschnitts der Tangentialrohre, welche eine proportionale Steigerung der Geschwindigkeit der Gasbewegung zur Folge hat. Einen gewissen Überdruck halte also auch ich für zweckmäßig, aber nicht etwa um durch größere Verdichtung der Gase einen Erfolg zu erzielen, sondern lediglich um ihre rationelle Fortbewegung zu bewirken, wofür wenige Millimeter Wassersäule Überdruck genügen. Wie Rabe, M. Neumann und Hartmann und Benker, bin auch ich weit entfernt, anzunehmen, daß derartig geringe Unterschiede in der Dichtigkeit der Gase die Fabrikation nennenswert beeinflussen könnten.

Mit G. Schliebs stimme ich in der Ansicht überein, daß der zweckmäßigste Platz für den Ventilator zwischen Glover und erster Kammer ist. Freilich ist hierbei eine Herabführung der Rohrleitung vom Gloveraustritt und Wiederhochführung bis zur Kammerdecke nötig, denn der Ventilator läßt sich natürlich nicht gut in der Höhe aufstellen. Das ist aber auch kein Nachteil, denn eine mäßige Abkühlung der aus dem Glover austretenden Gase ist vor deren Einführung in den Ventilator und weiter in die erste Kammer ganz zweckmäßig. Jedenfalls ist die Temperatur der Gase dann nicht so hoch, daß der Verwendung eines Steinzeug-Ventilators Bedenken entgegenständen, und ich möchte einen solchen einem Hartbleiventilator unbedingt vorziehen, teils wegen seiner chemischen Unangreifbarkeit, teils weil die von ihm gelieferte Säure reiner gewonnen wird. Ich habe einen Siegfriedventilator bei einer anderen Verwendung längere Zeit viermal in 24 Stunden abwechselnd mit 75° heißen Gasen gespeist und wieder auf 20° abkühlen lassen, ohne ihm irgendwie damit zu schaden, und der von Plath[5]) beschriebene „Friethjof“ soll sogar noch haltbarer sein und Temperaturen bis zu 100° vertragen.

Vor der Aufstellung des Ventilators zwischen Ofen und Glover empfiehlt sich die zwischen Glover und Kammern durch folgende Vorzüge:

1. Das Gasvolumen ist im letzteren Falle wesentlich geringer und dementsprechend auch die für seine Fortbewegung aufzuwendende Kraft (siehe die Abhandlung von Hüppner).

2. Da im letzteren Falle den Gasen schon die Salpetersäure beigemischt ist, vermag der Ventilator sich als Säureproduktionsapparat zu betätigen; das von ihm zu gewinnende Säurequantum ist nicht unbeträchtlich.

3. Mit dem Durchgang der Gase durch den Ventilator ist allemal ein gewisser Wärmeverlust verbunden; hinter dem Glover ist ein solcher nicht unerwünscht, vor dem Glover aber bedeutet er eine Schädigung der Funktion des Glovers, welchem die von den Öfen gelieferte Wärme möglichst ungeschmälert zugeführt werden sollte. Denn je mehr Wärme in den Glover gelangt, eine um so größere Menge Nitrose vermag man in Zirkulation zu halten, d. h. um so intensiver vermag das System zu arbeiten.

Gegen übertriebene Intensivarbeit im allgemeinen äußert nun freilich M. Neumann in seiner Abhandlung S. 1817 Bedenken und stützt sich dabei auf eine Äußerung Lunges, welche besagt, daß die Haltbarkeit der Kammer im Verhältnis stehe zur Menge des hineingeschickten Salpeters und der produzierten Säure. Ich muß dieser Anschauung im allgemeinen beipflichten, wenn ich auch mit Niedenführ einen weiteren wesentlichen Faktor für die Haltbarkeit des Bleies in der richtigen Behandlung und Betriebsführung erblicke. Ich glaube aber nicht, daß man mit Niedenführs Konstruktion, in der auch ich keine Besonderheit und keinen Fortschritt zu erblicken vermag, selbst bei bester Betriebsführung ungestraft längere Zeit eine solche Intensivproduktion treiben kann, wie Lüty und Niedenführ angeben, wenn ich auch zugeben will, daß eine Kammerhöhe von 14 m ein sehr günstig wirkender Faktor ist[6]). Zugleich aber muß ich darauf hinweisen, daß für richtig geführte Tangentialkammern

[5]) Diese Z. 18, 1964 (1905).

[6]) Es ist hierbei zu beachten, daß für Niedenführs Kammer von $14 \times 14 \times 6$ m $= 1176$ cbm 830 qm Blei (d. i. 706 qdm pro 1 cbm) erforderlich sind, für eine Rundkammer von 14 m Höhe $\times$ 10,35 m $=$ 11763 cm dagegen nur 710 qm.

Digitized by Google

obige Regel keine Geltung hat. Die zerstörenden Einflüsse auf die Kammerwand beruhen bekanntlich in der Hauptsache auf der Einwirkung der nitrosen Gase und der nitrosen Schwefelsäure, während stickstofffreie dünnere Kammersäure — ca. 50° Bé. bei 15° — bei den in Betracht kommenden Temperaturen auf Blei so gut wie gar nicht reagiert. Nun ist die Zuführung des Wassers oder Dampfes bei den Tangentialkammern derart angeordnet, daß längs der ganzen Kammerwand eine Säure von erheblich geringerer Konzentration erhalten wird, als im Durchschnitt der gesamten Kammerproduktion. Diese verhältnismäßig dünne, von Stickstoffoxyden fast absolut freie Säure hält die Kammerwand stetig und gleichmäßig benetzt und schützt sie vor der Wirkung der salpetrigen Säure.

Der Intensivproduktion der Tangentialkammern sind daher durch die bis jetzt erreichten Produktionsziffern noch keine Grenzen gezogen, und während M. Neumanns „Ne quid nimis", meines Erachtens gegenüber einer Intensivproduktion, wie die von Niedenführ gewollte, seine vollste Berechtigung hat, bleibt es der Zukunft überlassen zu ermitteln, wann sie auch für das Tangentialkammersystem in Geltung treten werden.

Über die Giftgefahren in chemischen Fabriken.

Von L. Max Wohlgemuth, Essen-Ruhr.

(Eingeg. d. 20./2. 1906.)

Wir leben in einem „sozialen" Zeitalter: jede Frage, der man eine besondere Bedeutung beilegen will, wird zu einer sozialen gemacht. Eine soziale Gesetzgebung haben wir Deutsche ja verhältnismäßig früh gehabt, die soziale Hygiene gehört zu den neueren Errungenschaften, die uns beschert worden sind. Und einer der wichtigsten Punkte dieser sozialen Hygiene ist die Giftgefahr der Arbeiter in gewerblichen Betrieben.

Wenn im Publikum von den Giftgefahren in gewerblichen Betrieben gesprochen wird, so werden unter letzteren fast immer die chemischen Fabriken verstanden. Wer unter den vielen Tausenden denkt daran, daß es außer den chemischen Fabriken noch zahlreiche andere gewerbliche Betriebe (Anstreicher, Spiegelbeleger, Vulkanisieranstalten u. a.) gibt, in denen die Arbeiter Giftgefahren, und zwar meist größeren Gefahren als in chemischen Fabriken ausgesetzt sind! Nein, für die große Masse sind wir Chemiker „Giftmischer", und unsere chemischen Fabriken sind männermordende „Giftbuden"! Glücklicherweise sind diese Ansichten nicht nur übertrieben, sondern teilweise geradezu falsch, und es kann deshalb nur mit Freude begrüßt werden, wenn dazu berufene Männer öffentlich auftreten und ein kräftiges Wort gegen Vorurteile und Mißdeutungen jeder Art reden. Wenn dies auch, wie es unlängst dem Direktor einer unserer größten Farbenfabriken gleichsam zum Vorwurf gemacht wurde, in temperamentvoller Weise geschieht, so ist das meines Erachtens durchaus kein Fehler: das, was man in langjährigem Bemühen in seinem Berufe erstrebt und erreicht hat, sollte man gegen Angriffe oder Verdächtigungen doch wohl auch in temperamentvoller Weise verteidigen können.

Die Giftgefahren in gewerblichen Betrieben sind nun in letzter Zeit (1905) wiederholt Gegenstand der öffentlichen Erörterung gewesen, und zwar auf der Versammlung des internationalen Vereins für gesetzlichen Arbeiterschutz in Basel und auf der 14. Konferenz der Zentralstelle für Arbeiterwohlfahrtseinrichtungen in Hagen; in Basel standen die Bleigefahr und die sonstigen gewerblichen Vergiftungen auf der Tagesordnung, in Hagen die Belehrung der Arbeiter über die Giftgefahren. Ich will mich hier an die Ergebnisse der letzteren Konferenz halten, die gerade zu dem von uns hier zu behandelnden Gegenstande besonders wichtige Aussprachen brachte. Diese Verhandlungen sind vor kurzem als Nr. 28 der Schriften der Zentralstelle für Arbeiterwohlfahrtseinrichtungen unter dem Titel: „Die Belehrung der Arbeiter über die Giftgefahren in gewerblichen Betrieben" (Carl Heymanns Verlag, Berlin 1906) erschienen. Daneben stütze ich mich noch auf einige andere Veröffentlichungen, die ich zum Teil einem liebenswürdigen Hinweise seitens des Herrn Dr. med. H. Brat, Vertrauensarztes der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, verdanke.

Wenn man von Giftgefahren in chemischen Fabriken spricht, so muß man sich vor allem darüber klar sein, welche Stoffe in chemischen Fabriken als Gifte anzusehen sind. In den auf dem Baseler Kongreß vorgelegten Berichten über „gesundheitsgefährliche Industrien" findet man die Angabe[1]), daß in den letzten 10 Jahren nach den Berichten der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie etwa 7500 Unfälle auf „Einwirkung durch Gifte" zurückzuführen seien. Dieser Mitteilung liegt jedoch die Angabe zugrunde, daß 10% dieser Unfälle durch giftige Stoffe, Gase, Dämpfe (Gruppe I), 90% durch ätzende Stoffe wie Laugen, Säuren (Gruppe II) hervorgerufen wurden. Es ist nun, wie Brat[2]) mit Recht ausführt, vom didaktisch-pharmakologischem Standpunkte zweifellos richtig, die ätzenden Substanzen zu den Giften zu rechnen, vom praktisch-gewerbehygienischen Standpunkte aus muß man aber sich entschieden dagegen aussprechen, daß die äußeren Verletzungen zu den Vergiftungen gerechnet werden. Prof. K. B. Lehmann, der bekannte Würzburger Hygieniker, der einen Vorbericht zu den Hagener Verhandlungen geliefert hatte über die Frage: „Was sind und wie wirken die wichtigsten Fabrikgifte, und was ist bisher zu ihrer Bekämpfung geschehen?" bezeichnet[3]) als Fabrikgifte „alle diejenigen Stoffe, welche die Gesundheit des Fabrikarbeiters, der mit ihnen umgeht, auf chemischem Wege bedrohen. Mechanisch wirkende Stoffe — wie viele Staubarten — schädliche Bakterien — wie Milzbrand — fallen dabei außer Betracht". Die Wirkung der Gifte ist stets eine chemische, d. h. sie müssen vom Körper aufgenommen werden und mit

---

[1]) Vgl. Brat, Sozialhygienische Kongresse, Medizin. Klinik 1905, Nr. 28.

[2]) Vgl. auch die oben erwähnte Schrift in Heymanns Verlag, S. 92.

[3]) A. a. O. S. 1.

Digitized by Google

den geformten und gelösten Bestandteilen des Körpers Verbindungen eingehen, wodurch die Leistungen des Körpers geschädigt werden. Die Aufnahme der Gifte kann durch den Mund und den Verdauungsapparat, durch die Atmung und durch die Haut (z. B. Anilin) erfolgen. Um die Arbeiter vor den sie möglicherweise bedrohenden Giftgefahren zu schützen, sind nun sowohl vom Staate (Gewerbeaufsichtsbeamte, Berufsgenossenschaften, Gründung zahlreicher pharmakologischer und hygienischer Institute, sowie des Reichsgesundheitsamtes), wie auch von den Fabrikbesitzern die verschiedenartigsten Maßnahmen ergriffen worden. K. B. Lehmann erkennt dies (a. a. O. S. 8) besonders für die chemischen Fabriken an; er führt aus, er habe bei der Besichtigung zahlreicher Fabriken den klaren Eindruck gewonnen, daß „insbesondere die große chemische Industrie in Deutschland redlich bemüht ist, ihre Einrichtungen nicht nur technisch, sondern auch hygienisch auf der Höhe zu halten und bei der Bearbeitung giftiger Körper die höchste Vorsicht anzuwenden".

Was haben nun die Arbeiter selbst bisher getan, um ihre Gesundheit vor Vergiftungen zu behüten? Wenn man den Umstand berücksichtigt, daß zweifellos der Bildungsgrad und das Selbstgefühl des deutschen Arbeiters sich in den letzten 20 Jahren außerordentlich gehoben haben, so sollte man erwarten, daß diese Errungenschaften sich auch darin äußern müßten, daß der Arbeiter seine Gesundheit höher einschätzt als bisher und Schädlichkeiten, die er kennt, vermeidet. Dies ist aber nur in sehr geringem Maße der Fall. Vielmehr weiß wohl jeder, der Gelegenheit gehabt hat, die Arbeiter zu beobachten, daß anerkannt gute Schutzvorrichtungen nicht mehr benutzt wurden, sobald der kontrollierende Beamte den Rücken gewendet hat. K. B. Lehmann fügt a. a. O. hinzu, er habe sich von Sachverständigen erklären lassen, daß überhaupt nur die Schutzvorrichtungen an den Apparaten Aussicht hätten gebraucht zu werden, die so konstruiert seien, daß ihre Entfernung die Verwendung des Apparates unmöglich mache.

Gegenstand der Erörterung auf der Hagener Konferenz war es nun, festzustellen, wie weit die anerkennenswerten bisherigen Leistungen auf dem Gebiete der Bekämpfung der Fabrikgifte der Verbesserung fähig seien, mit welchen Mitteln diese Verbesserung geschehen könne, und wie im besonderen durch Belehrung der Arbeiter etwas zu erreichen sei. Als erster Referent sprach Prof. Dr. L. Lewin - Berlin, der ja durch frühere Schriften über diesen und ähnliche Gegenstände als streitbarer Kämpfer gegen scheinbare Saumseligkeiten der Fabrikleiter bekannt ist. Er hielt sich in verhältnismäßig engen Schranken, rügte nur, daß die Chemiker toxikologisch meist nicht genügend unterrichtet seien, verlangte vom wissenschaftlichen Standpunkte aus eine ätiologische Statistik anstatt der symptomatologischen, die die Großbetriebe meist gäben; er erkannte die Tüchtigkeit der meisten Gewerbeaufsichtsbeamten an, betonte aber, daß der Giftarbeiter nicht genügend unterrichtet sei, wie auch die Leiter der Fabriken selbst sehr oft nicht gut unterrichtet seien und verkehrt handelten. Verschiedene Ausführungen Lewins wurden von dem nächsten Referenten, Prof. Dr. Lepsius-Griesheim, der den vorliegenden Gegenstand vom Standpunkte des Arbeitgebers behandelte, scharf zurückgewiesen an Hand einer einwandfreien Krankenstatistik eines großindustriellen Unternehmens. Er führte aus, daß in den letzten 10—20 Jahren die Bemühungen der Fabrikleiter, die Giftgefahren in chemischen Fabriken zu vermindern, recht gute Erfolge gehabt hätten. „Liegt es doch im eigentlichen Interesse der Werke selbst, in diesem beständigen Kampfe nicht zu erlahmen, denn es ist eine alte Erfahrung, daß diejenigen Betriebe am vorteilhaftesten arbeiten und den besten Gewinn abwerfen, die mit den vorzüglichsten mechanischen Einrichtungen versehen sind, die ein übersichtliches, geregeltes, sauberes, in hygienischer Beziehung einwandfreies Arbeiten gestatten, und bei denen namentlich die Arbeiter das Vertrauen und das Bewußtsein haben, daß ihnen alle Schutzmaßregeln und alle Erleichterungen bei ihren Arbeiten, die möglich sind, auch zugänglich gemacht werden". Diese Verbesserungen der Betriebsweise, eine möglichst gut durchgeführte Hygiene und dauernde ärztliche Überwachung sind die Mittel zur Verringerung der Giftgefahren. Von der Bekämpfung der letzteren durch Ausgabe von Belehrungsblättern verspricht sich Lepsius nicht viel. Er empfahl schließlich, im Anschluß an das Reichsgesundheitsamt ein besonderes Institut für experimentelle Fabrikhygiene zu schaffen. „Hier würden alle Erfahrungen, die von den Gewerbeinspektoren, von den Fabrik- und Kassenärzten, von den Fabrikleitern oder anderen in der Fabrik beschäftigten Personen und endlich von außerhalb der Fabrik stehenden unbeteiligten Ärzten gemacht werden, zusammenlaufen; hier würden alle statistischen Daten, welche sich auf diese Betriebe beziehen, und alle Kenntnisse gesammelt werden, welche in Form von Schutzmaßregeln, zweckmäßigen fabrikatorischen Anordnungen oder apparativen Konstruktionen eine Verringerung oder Bekämpfung der Giftgefahr im Auge haben. Von hier aus würde aber andererseits wieder eine ständige Belehrung an die oben genannten Personen zurücklaufen über alles, was wünschenswert ist zu erfahren und zu wissen beim Kampfe gegen diese Gefahren."

Nach Prof. Lepsius sprach Dr. H. Rößler - Frankfurt a. M. darüber, was der Arbeiter zur Lösung der vorliegenden Frage tun könne. Er betonte, daß die Arbeiter selbst sehr viel, vielleicht das meiste, dazu beitragen könnten, und empfahl eine allgemeine Einführung der Arbeiterausschüsse und die Belehrung der Arbeiter durch sie, wie auch durch Arbeiterorganisationen (Gewerkschaften).

Der nächste Redner war Dr. med. F. Blum-Frankfurt a. M., der den Anteil erörterte, den der Fabrik- bzw. Kassenarzt an der Lösung der Frage nehmen könnte. Er schlug die Einrichtung besonderer Abteilungen für Gewerbekranke in den Krankenhäusern der großen Industriezentren, sowie an den Universitäten und Akademien vor. Als Fabrikarzt sollte nur derjenige angestellt werden können, der eine spezielle Ausbildung in hygienischen und toxikologischen Instituten, sowie genügend lange Betätigung an einer Gewerbekrankenabteilung nachweisen kann. Die Techniker und Chemiker sollten sich nicht für berufen halten,

Digitized by Google

medizinische Ratschläge zu erteilen; aber „aus den gemeinschaftlichen Bemühungen von Arzt und Techniker wird sich allmählich eine dem Arbeiter mundgerechte Belehrung über die Giftgefahren seines speziellen Betriebes und ihre Vermeidung herauskristallisieren".

Von den übrigen Referaten, die auf der Hagener Konferenz erstattet wurden (Gewerberat Oppermann-Arnsberg über die Stellung der Gewerbeaufsichtsbeamten zu der vorliegenden Frage, Geh. Medizinalrat Roth-Potsdam über den Anteil der Medizinalbehörde, Landesrat Schmalfuß-Hannover über den Anteil der Landesversicherungsanstalt, Stadtschulinspektor Schmid-München über diejenigen der Schulbehörde, Prof. Dr. E. Francke über den Anteil der Presse an der Lösung der Frage) sei hier nur erwähnt die Anregung (durch Geheimrat Roth) der Errichtung besonderer Heilanstalten und Genesungsheime für die in Giftbetrieben beschäftigten Arbeiter.

Nach Erledigung all dieser, teilweise recht eingehenden Referate fand eine rege Diskussion statt, die durch Dr. med. Böttrich-Hagen eröffnet wurde; dieser wandte sich namentlich gegen verschiedene Ausführungen Lewins. Ihm schloß sich Prof. Dr. C. Duisberg-Elberfeld an, der in energischem Tone darauf hinwies, daß die Giftgefahr in der chemischen Industrie bei weitem nicht so groß wäre, daß Übertreibungen und Schilderungen, wie man sie oft hören müsse, auch nur zum kleinsten Teile Berechtigung hätten. Die Arbeitgeber der chemischen Industrie sind seit Jahrzehnten in weitestgehendem Maße bemüht, hier Vorsorge zu treffen. Dabei wird der Schwerpunkt aber nicht auf die Belehrung der Arbeiter gelegt, sondern darauf, daß man die Gefahr mechanisch bekämpft. Man kann jede Giftgefahr nicht nur bekämpfen, sondern vollkommen beseitigen, wenn man die geeigneten mechanischen Vorrichtungen trifft. Prof. Duisberg machte dann einige statistische Angaben über die Zahl der Vergifteten im Vergleiche zu den Erkrankten bei den 5200 Arbeitern der Elberfelder Farbenfabriken; es waren dies 1900 0,6%, 1901 0,7%, 1902 0,3%, 1903 0,2%. Der Prozentsatz der sämtlichen Vergiftungen im Vergleiche zu den sämtlichen mechanischen Unfällen, die in den genannten Werken vorgekommen sind, war 1902 1,35%, 1903 1,1%, 1904 1,2%; dabei werden bekanntlich ungeheure Mittel von seiten der Gesetzgebung, der Berufsgenossenschaften, der Arbeitgeber, der Gewerbeaufsichtsbehörde usw. aufgewandt, um die mechanischen Unfälle zu bekämpfen. Von der Belehrung der Arbeiter, die ja auch schon in verschiedenster Weise versucht worden ist, hält Duisberg wenig; der Arbeitgeber ist „derjenige, an den man sich wenden soll, um im Vereine mit den Fabrik- und Kassenärzten, im Vereine mit den Gewerbeaufsichtsbeamten die Giftgefahr durch Einführung mechanischer Vorrichtungen, durch Abänderung der Betriebseinrichtungen zu bekämpfen".

Auch der nächste Redner, Dr. med. H. Brat-Berlin, teilte einige statistische Zahlen mit, die er sich von den Leitern der großen Fabriken und einer Anzahl kleinerer chemischer Fabriken verschafft hatte. Diese erstreckten sich auf etwa 15 000 Arbeiter, und zwar betrug auf 1000 Arbeiter die Zahl der Vergiftungen: 1901 6,2, 1902 5,9, 1903 4,7%, die Zahl der Krankentage — wohl der wichtigste Maßstab für den Gesundheitszustand — hat ebenfalls systematisch abgenommen, die entsprechenden Zahlen für 1901, 1902 und 1903 waren 8634, 8528, 8351. Brat betonte, daß der Gesundheitszustand in den chemischen Fabriken demjenigen der Berufskrankenkassen (Buchdrucker, Maschinenbauer) mehr als die Wage hält, wie aus der Zahl der Krankentage leicht zu ersehen ist.

Von den Ausführungen der verschiedenen anderen Redner (Fabrikbesitzer Lindgens-Mülheim a. Rh., Gewerbeinspektor Dr. Rasch-Berlin, Chemiker Dr. Lucas-Hagen) sei nur auf die Worte des Gewerbeinspektors Rasch hingewiesen; dieser sagte, er könne es aus seinen Erfahrungen durchaus bestätigen, „daß die deutsche chemische Großindustrie in weitestem Maße es sich hat angelegen sein lassen, für möglichst gesunde Arbeiterverhältnisse zu sorgen. Das ist auch ganz selbstverständlich, denn in diesen Betrieben sind zahlreiche technische Chemiker als Betriebsleiter tätig, die viel mehr, als dies in mechanisch-technischen Betrieben durchführbar ist, die Herstellung des einzelnen Arbeitsproduktes überwachen. Die technischen Chemiker sind also, gestützt auf ihre eigenen Erfahrungen in der Behandlung gesundheitsschädlicher Stoffe, in erster Linie berufen, als Gewerbeaufsichtsbeamte anzugeben und zu überwachen, wie in Gewerbebetrieben mit Giften umgegangen werden muß. Daraus folgt, daß man Chemiker mit möglichst reichen Betriebserfahrungen für die Gewerbeaufsicht in solchen Betrieben heranziehen sollte. Sie werden getreu dem Vorbilde Lavoisiers, des Begründers nicht nur der wissenschaftlichen Chemie, sondern auch der wissenschaftlichen Hygiene, in erster Linie berufen und imstande sein, die gesundheitlichen Verhältnisse in Betrieben mit Giftgefahr zu verbessern".

Während, wie ich oben mitteilte, von anderer ärztlicher Seite ausgeführt wird, daß sich leider „Techniker und Chemiker viel zu sehr auf die medizinischen Gebiete der Gewerbehygiene vorgewagt" hätten, finde ich in einer Schrift von Dr. med. Brat: „Zur Frage der Hilfe für Giftarbeiter"[4]), eine Äußerung, die sich der oben wiedergegebenen von Dr. Rasch mehr nähert. Brat sagt a. a. O.: „In der wissenschaftlichen und sittlichen Qualifikation der Betriebsleiter liegt in erster Linie der Giftschutz in chemischen Fabriken...... In zweiter Linie erscheint eine ärztliche Kontrolle wesentlich zur Verminderung der Giftgefahr beizutragen.......".

Überblicken wir nochmals alles das, was in vorstehendem von berufener Seite wiedergegeben ist, so können wir wohl mit Recht sagen, daß die Giftgefahren in chemischen Fabriken weit übertrieben werden, nicht nur vom breiten Publikum, sondern bisweilen auch von Ärzten. Über Gewerbekrankheiten, die hier und da auftreten, erhebt man ein großes Geschrei und ruft womöglich das Einschreiten des Staates an (vgl. auch die Forderung von Prof. Th. Sommerfeld, eine weitgehende ärztliche Anzeigepflicht für gewerbliche Vergiftungen jeder Art

[4]) Deutsche Medizinische Wochenschrift 1904, Nr. 37.

Digitized by Google

ginzuführen[5]), vergißt dabei aber zu leicht, daß es schon seit langem Berufs- oder Beschäftigungskrankheiten überall gibt und immer geben wird, solange zur Ausübung dieser Berufe oder Beschäftigungen Menschen gebraucht werden. Daß eine chemische Fabrik kein Sanatorium ist, wissen wir alle, obwohl z. B. ich persönlich jetzt, wo ich täglich Gelegenheit habe, mit verschiedenen Dämpfen in Berührung zu kommen, mich gesundheitlich viel wohler befinde, als in den $9^1/_2$ Jahren, während deren ich in dem gut durchheizten und gut gelüfteten Redaktionsbureau einer unserer ersten Fachblätter tätig war. Aber wir alle wissen auch, daß die Arbeitgeber es als eine heilige Pflicht anzusehen haben und ansehen, nach bestem Wissen und Können die Gefahren, denen die Arbeiter ausgesetzt sind, zu vermindern. Und das geschieht, wie ja auch wohl allgemein anerkannt wird, gerade in der chemischen Großindustrie in hervorragender Weise; über das Maß der gesetzlich vorgeschriebenen Fürsorge gehen wohl fast alle Arbeitgeber schon hinaus.

Es liegt nach allem kein Grund vor, über besonders große Gefahren, namentlich Giftgefahren der Arbeiter in chemischen Fabriken laute Klagen anzustimmen.

Referate.

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Auzon G. Betts. Die Abscheidung von Metallen. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, nach Electrochem. und Metallurgical Industry **3**, 371—372.)

Verf. sucht die Umstände festzustellen, von denen die gute oder schlechte Beschaffenheit der elektrolytischen Abscheidung eines Metalles abhängig ist. Die Annahme, daß die Kristallisationsfähigkeitder Metalle dafür bestimmend ist, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Betts teilt die Metalle in 2 große Klassen, — zu der einen Klasse gehören diejenigen Metalle, welche bei geeigneten Lösungen feste Abscheidungen liefern, zu der anderen solche Metalle, welche lose Abscheidungen liefern, — und schließt auf Grund dieser Einteilung, daß eine der die beiden Klassen voneinander unterscheidenden Eigenschaften die Härte ist; eine hartes Metall scheidet sich in fester, kompakter Form aus, während ein weiches Metall eine lose kristallinische Abscheidung gibt. Ist die Härte von mittlerer Stärke, so bildet die Valenz des Metalles einen bestimmenden Faktor: Metalle von hoher Valenz liefern feste, Metalle von niedriger Valenz liefern lose Abscheidungen. Ferner je größer die Härte eines Metalles, desto größer ist die Oberflächenspannung, und infolge davon wirken auch viel stärkere Kräfte darauf hin, die Oberfläche der Abscheidung eines solchen Metalles glatt zu machen. Ist ein Metall nicht an und für sich hart, so läßt sich die Abscheidung glatter machen, wenn man die Härte des Metalles erhöhen kann, wie bei der Abscheidung von Blei durch den Zusatz von Gelatine. Eine andere von Betts aufgestellte allgemeine Regel geht dahin, daß, je größer die Härte oder Kohäsion eines Metalles ist, es desto weniger löslich ist. Auch glaubt Verf., daß zwischen der Oberflächenspannung und der Valenz eine Beziehung besteht. Endlich: wenn die Oberflächenspannung eines eingetauchten festen Stoffes größer in der Lösung ist als in dem Lösungmittel, so folgt daraus, daß aufgelöste Stoffe in der Lösung einen elektrolytischen Niederschlag härten und glätten. In bezug auf die vielen in dem langen Aufsatz enthaltenen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. *D.*

[5]) Medizinische Reform, Sozialmedizinische Wochenschrift 1905, Nr. 31—32.

Oliver P. Watts. Bemerkungen über die Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)

Das Goldschmidtsche Verfahren, reine Metalle unter Verwendung von Aluminium in pulverisierter Form zu erzeugen, eignet sich nicht für die Gewinnung von reinem Wolfram und Titan. Eine Reihe vom Verf. im Jahre 1904 begonnene Versuche, metallische Boride und Silicide zu erzeugen, hat gelehrt, daß sich die Goldschmidtschen Chargen mit geringer Abänderung in einem elektrischen Bogenofen verwenden lassen. Um die Geschwindigkeit der Reaktion zu verringern, hat Verf. der Charge pulverisierten Flußspat oder Kryolith zugesetzt. Der Ofen war mit Magnesit gefüttert. Der Bogen wurde direkt über der Charge gebildet, und die Stromstärke betrug gewöhnlich 5 Minuten lang 300 Amp. bei 70 Volt und darauf 5 Minuten lang 600 Amp. bei 80 Volt. Die Reaktion erfolgte bisweilen in heftiger Weise, war aber niemals explosiv, obwohl bei einzelnen der 50 Reduktionen 350 g pulverisiertes Aluminium verwendet wurden. Die benutzten Metalloxyde bestanden in Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Chrom-, Mangan-, Molybdän-, Wolfram- und Titanoxyd. *D.*

Leistungen metallurgischer Öfen. (Metallurgie **2**, 393—428. 8./9. [1905].)

Die vorliegende Zusammenstellung der Leistungen metallurgischer Öfen war ursprünglich für die Übungen im Entwerfen metallurgischer Anlagen an dem Institut für Metallhüttenwesen der Technischen Hochschule zu Aachen bestimmt und enthält nicht nur das aus der Literatur zusammengestellte Material, sondern auch die neuesten, dem jetzigen Standpunkte der Technik entsprechenden Angaben nach Mitteilungen der Ofenkonstrukteure und Hüttenwerksleitungen. Die verschiedenen Ofensysteme sind in einem einheitlichen Maßstabe (1 : 150) abgebildet. Die in Tabellen zusammengestellten Angaben umfassen nebst den Dimensionen des Herdes, der Rostfläche, des Fuchs- bzw. Schornsteinquerschnitts usw., das durchgesetzte Röstgut und den Brennstoffverbrauch in 24 Stunden, den Charakter des Röstgutes, den Schwefelgehalt vor und nach der Röstung, ferner den Platz

Digitized by Google

für den Röstapparat, qm Rostfläche, qm Herdfläche, qm Fuchs bzw. Esse, Brennstoff, welche pro Tonne und 24 Stunden durchzusetzenden Materials erforderlich sind. Außerdem ist noch die Zusammensetzung der Kupfererze, Möller und Schmelzprodukte angegeben. *Ditz.*

A. W. Warwich. Die Theorie und Praxis des Röstens. (Mining Magazine **12**, 196—205. Sept. 1905.)

Verf. weist darauf hin, daß, wenngleich nahezu von jedem bedeutenden Metallurgen ein nach ihm benannter Röstofen konstruiert worden ist, die Erforschung der inneren Vorgänge bei dem Rösten noch sehr im argen liegt, und teilt seine Ansicht hierüber auf Grund jahrelanger Erfahrung über das Rösten von Pyriterzen mit. Die vollständige Umwandlung von Pyrit in Eisenoxyd und Schwefeldioxyd geht vielleicht in folgender Weise vor sich:

$$2FeS_2 + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$
$$2SO_2 + O_2 + \text{katalytisches Agens} = 2SO_3$$
$$SO_3 + FeO = FeSO_4$$
$$FeSO_4 + FeO = Fe_2O_3 + SO_4$$

und schließlich:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Weiter bespricht der Aufsatz die Röstzeit und die thermalen Verhältnisse und ihre Bedeutung derselben für die richtige Konstruktion des Ofens. Als Beispiel eines Ofens, welcher den vom Verf. aufgestellten Bedingungen am meisten Rechnung trägt, wird der Edwardsche Röstofen bezeichnet, eine australische Erfindung, die zu Kalgoorlie zum Rösten der Telluridgolderze verwendet wird und in letzter Zeit vielfach Eingang in Utah, Arizona, Kalifornien und Kanada findet. In Kalifornien dient er zum Rösten von armen Kupfersulfiden unter ausschließlicher Verwendung von Heizöl. Die Kosten stellen sich auf 20—25 Cents für 1 t. Der Aufsatz schließt mit einer illustrierten Beschreibung von 2 abgeänderten Edwardsöfen auf der Yampa-Schmelzhütte in dem Bingham Canyon, Utah. Der eine ist ein feststehender, der andere ein Kippofen. *D.*

J. Parke Channing. Über das Pyritschmelzen. (Eng. Min. Journ. **79**, 1195—1198. 22./6.)

Verf. beschreibt verschiedene Einrichtungen und Verbesserungen beim Pyritschmelzen, die auf den Werken der Tennessee Copper Co. zur Einführung gelangten. Bei den dort in Betrieb stehenden drei Öfen ist der früher angewandte gußeiserne mit feuerfesten Steinen ausgesetzte Tiegel durch Wassermäntel ersetzt. Das aus zwei Gruben geförderte Erz enthält zu annähernd gleichen Teilen Pyrite und Pyrrholite vermengt mit etwas Kupferkies und Silikaten. Der erhaltene Rohstein wird unter Zusatz von Quarz und Konverterschlacke auf Konzentrationsstein verschmolzen. Der Kupfergehalt steigt hierbei von 12 auf 44—50 Prozente. Die Zusammensetzung von Stein, Schlacke, Chargen und Koks wird in Tabellen angegeben. Zum Schlusse werden Kostenberechnungen im Vergleich zum anderen Kupferprozeß angestellt. *Ditz.*

Robert K. Painter. Der Abbau und die Verhüttung von Pyrit in Virginia. (Eng. Min. Journ. **80**, 433. 9./9. 1905.)

Verf. berechnet die Förderungskosten von 1 t Erz, bei Abbau einer $1^1/_2$ m mächtigen und etwa 100 t langen Ader, auf 1,07 Doll., die Aufbereitungskosten auf 0,47 Doll. Unter Hinzurechnung von 0,10 Doll. für „allgemeine Ausgaben". stellen sich die Gesamtkosten auf 1,64 Doll. für 1 t, wozu noch die Transport- und Verladungsgebühren, Taxen, Entwertung usw. kommen. Um abbauwürdig zu sein, muß das Erz 50—60% Pyrit enthalten, falls nicht die Mine außergewöhnlich günstige Transportverbindungen oder sehr große Erzmengen besitzt. *D.*

A. Desgraz. Fortschritte im Bau von Gasöfen für Eisenhüttenwerke. (Stahl u. Eisen **25**. 753 bis 758, 814—826. 1./7., 15./7.)

Verf. bespricht Gasöfen und deren Zubehör, wie sie zum Wärmen und Glühen von Blöcken, Brammen, Blechen usw. in Walzwerken und ähnlichen Zweigen der Eisenhütten dienen, und besonders eingehend die Weardalefeuerungen. Zunächst werden die direkte Kohlenfeuerung, die Halbgasfeuerung, die Gaswärmöfen prinzipiell erläutert. Letztere teilt man nach Art der Vorwärmung in zwei Hauptsysteme ein, nämlich in solche mit veränderlicher Flammenrichtung und solche mit unveränderlicher Flammenrichtung. Verf. gibt eine geschichtliche Übersicht über die Entwicklung des Weardaleschen Ofens, beschreibt dann an der Hand von Zeichnungen die einzelnen Öfen und teilt einige Betriebsresultate mit. Zum Schlusse werden die allgemeinen Gesichtspunkte zusammengestellt, nach denen man Gasfeuerungen beurteilen soll. *Ditz.*

Th. Ludwig. Einwirkung von Hochofengasen auf das Schachtmauerwerk. (Stahl u. Eisen **25**, 870—872. 1./8.)

Nach Anführung der in der Literatur enthaltenen Angaben über den Gegenstand wird ein Versuch erwähnt, nach welchem aus einem im Porzellanofen geschmolzenen Gemenge von Feldspat und Kalk so viel Alkalien verdampfen, daß eine darüber gedeckte Schamotteplatte glasiert erschien. Alkalien und Magnesia sind also so weit flüchtig, daß es trotz des verhältnismäßig geringen Gehaltes der Ofenbeschickung an diesen Stoffen nicht überraschen kann, wenn die Hochofengase erhebliche Mengen davon in Dampfform enthalten, die sich dann im oberen Teile des Ofens niederschlagen. Auch Fe_2O_3 ist in ähnlicher Weise flüchtig, wie die Alkalien. Verf. gibt eine vorläufige Erklärung über die auch beobachtete Flüchtigkeit der Kieselsäure, indem er annimmt, daß das im Hochofen vorhandene Cyan ähnlich wie die Halogene unter Bildung eines Siliciumcyanids auf SiO_2 einwirkt. Möglicherweise bildet sich auch eine kompliziertere Cyanverbindung. *Ditz.*

Rud. Schenck und **W. Heller. Experimentelle Studien über die Vorgänge bei der Reduktion des Eisens.** (Berl. Berichte **38**, 2132—2139. 17./6. [25./4.] 1905. Marburg.)

Im Anschluß an frühere Versuche (vgl. besonders diese Z. **17**, 1077 [1904]) und Berl. Berichte **36**, 1231 [1903]) haben die Verff. die Drucke des totalen Gleichgewichts für das System: Fe, FeO, C, CO, CO_2 bei zahlreichen Temperaturen zwischen 400 und 800° festgestellt. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht: in einer Versuch-

Digitized by Google

reihe wurde metallisches Eisen mit CO zusammengebracht und der Enddruck gemessen, in einer anderen Reihe wurde ein Gemisch von FeO mit Kohlenstoff erhitzt und der Druck der entwickelten Gase bestimmt. Der Apparat war in beiden Fällen derselbe: ein luftthermometerartiges Gefäß aus Quarz enthielt die feste Substanz, die Druckablesungen wurden an einem durch Schliff mit dem Quarzrohr verbundenen Manometer bei konstantem Gasvolumen ausgeführt. Die Gleichgewichtsdrucke sind stark abhängig von der Art des verwendeten Kohlenstoffs (s. das folgende Ref.). Das Gasgemisch erreicht in Anwesenheit des aus der Reaktion $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$ stammenden Kohlenstoffs bei 775° Atmosphärendruck (amorphe Kohle: 650°). Im Hochofen beträgt die Summe der Partialdrucke von CO_2 und CO höchstens 250 mm, die Reduktion des Eisenoxyduls erfolgt daher bei allen Temperaturen, für die der Gleichgewichtsdruck größer ist als 250 mm, d. h. über 695°. Geht die Temperatur durch irgend welche Unregelmäßigkeiten im Betriebe unter diese Grenze, so tritt Reoxydation des Eisens und Abscheidung von Kohlenstoff ein. — Beim metallischen Mangan sind die Drucke des totalen Gleichgewichts bei den entsprechenden Temperaturen viel kleiner als beim Eisen. Die Reaktion zwischen CO und Mn verläuft fast augenblicklich, die Drucke werden erst bei 1200° meßbar. Bei 1250° wird das Quarzglas entglast und von metallischem Mangan reduziert. Bei manganhaltigem Eisen liegt die Reduktionsgrenze jedenfalls höher als 695°. *Sieverts.*

R. Schenck und **W. Heller. Über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen.** (Berl. Berichte **38**, 2139 bis 2143. 17./6. [25./4.] 1905. Marburg.)

Wenn die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verschiedene freie Energie besitzen, so muß auch die Gleichgewichtskonstante ζ der Reaktion $2CO \rightleftarrows CO_2 + CO$ verschieden sein, je nach der Form des vorhandenen Kohlenstoffs. Erhitzt man Eisenoxydul mit Kohlenstoff (s. d. vor. Ref.), so muß auch der Gleichgewichtsdruck bei Anwendung der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verschieden sein. Eine einfache Rechnung ergibt, daß ζ für konstante Temperatur dem Gleichgewichtsdruck direkt proportional ist. Das Eisenoxydul wurde durch Erhitzen von trockenem Ferrooxalat auf 500° im Vakuum erhalten. Als Kohlenstoff kam zur Verwendung: gereinigter Ceylongraphit, ausgekochte Zuckerkohle und Diamantpulver. Die Zuckerkohle ergab die höchsten Druckwerte, dann folgt der Diamant und endlich der Graphit. Er stellt die stabilste Form des Kohlenstoffs dar, die Zuckerkohle die labilste, am stärksten reduzierende Form. Der Diamant liegt zwischen beiden, bei seiner Umwandlung muß stets Graphit entstehen. Die Resultate sind graphisch dargestellt, als Abszissen die Temperaturen, als Ordinaten die zugehörigen Drucke. In dem gemessenen Intervall (400—750°) schneiden sich die Kurven nirgends. Der durch Spaltung von Kohlenoxyd erhaltene Kohlenstoff verhält sich wie Graphit. Für die Praxis läßt sich aus den Resultaten beispielsweise ableiten, daß für gleiche Temperaturen die Gase in einem mit Holzkohle (amorph) beschickten Hohofen mehr Kohlenoxyd enthalten werden, als in einem mit Koks (graphitartigem Kohlenstoff) geheizten Ofen. *Sieverts.*

F. Zimmermann. Experimentelle Studien über die Vorgänge im Hochofen. I. Über die Spaltung des Kohlenoxydes. (Stahl u. Eisen **25**, 758—762. 1./7.)

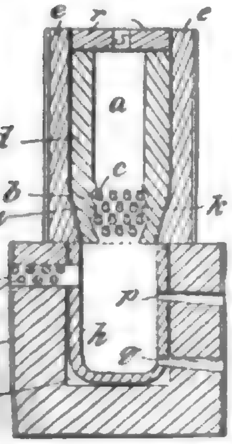
Verf. hat auf Veranlassung von R. Schenck die Spaltung des Kohlenoxyds in ihrem Verlaufe und nach ihren Ursachen näher untersucht. Die Versuchsanordnung, der verwendete Apparat werden näher beschrieben. Es wurde die Spaltung des Kohlenoxyds bei bestimmten Temperaturen in Gegenwart gewisser Katalysatoren festgestellt. Zur Erzielung der erforderlichen Temperaturkonstanz dienten die Dämpfe hochsiedender Flüssigkeiten (Schwefelphosphor 508°, Schwefel 445°, Quecksilber 360°, Diphenylamin 310°), die das Reaktionsgefäß umspülten. Als Kontaktträger diente gereinigter Bimsstein, der mit verschiedenen Metalloxyden und Metallen imprägniert wurde. Die Versuchsresultate sind in Tabellen und Kurven zusammengestellt. Aus denselben ist zu ersehen, daß nicht die Metalloxyde, sondern die Metalle die Kohlenoxydspaltung bewirken. Hauptsächlich wirksam sind Kobalt, Nickel und Eisen. Während die Spaltung in Gegenwart von Ni und Co rein nach der Gleichung: $2CO = C + CO_2$ erfolgt, beteiligt sich das Eisen an der Reaktion selbst mit, es wird oxydiert, und das dabei entstehende Kohlenoxyd wieder gespalten; die Reaktion geht so lange fort, bis fast das gesamte Gas aufgebraucht ist. Das ursprünglich vorhandene Kohlenmonoxyd ist dann vollständig in Kohlenstoff übergeführt, sein Sauerstoff an Eisen gebunden. *Ditz.*

Herrmann Mehner. Über Gleichgewichtszustände bei der Reduktion der Eisenerze. (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. **1905**, 75—94.)

Verf. bespricht zunächst die Arbeiten von Naumann, Lang, Boudouard, welche einen Einblick in das Generatorgleichgewicht gestatten, erläutert eingehend den Begriff der quantitativen Feststellung der chemischen Engerie auf Grund des Carnotschen Satzes und bespricht dann die Resultate der Untersuchungen von Baur und Glaessner, welche festgestellt hatten, welches Konzentrationsverhältnis CO zu CO_2 bei verschiedenen Temperaturen mit FeO und Fe und andererseits mit Fe_3O_4 und FeO im Gleichgewicht ist. Eisenoxydul hat eine ganz beschränkte Existenzmöglichkeit. Ist nämlich Kohle zugegen, so könnte es nur zwischen 645 und 685° bestehen, denn oberhalb 685° wird es reduziert, und unter 645° wird es merkwürdigerweise oxydiert. Diese Temperaturspanne von 40° verschiebt sich durch die Verdünnung der Gase. Da die Untersuchung mit reinen Substanzen geführt ist, so ist es sehr leicht möglich, daß durch die Einflüsse der Praxis diese kleine Spanne der Existenzmöglichkeit vollkommen zum Verschwinden gebracht wird, so daß tatsächlich im Hochofen kein Eisenoxydul vorkommen würde. Eine völlige Klärung hierüber können nur weitere experimentelle Arbeiten auf diesem physikalisch-chemischen Gebiete bringen. *Ditz.*

Digitized by Google

D. R. S. Galbraith. Apparat für die Reduktion von Eisensand, Eisenoxyd und anderen geeigneten Materialien. (U.-S.-Patent Nr. 796312. 1./8. [1905].)
Der Eisensand, welcher zunächst von allen kieseligen Bestandteilen befreit worden ist, wird in einem, in nebenstehender Zeichnung veranschaulichten elektrischen Ofen behandelt. Die Charge



enthält außerdem die erforderliche Menge pulverisierter Holzkohle oder eines anderen Reduktionsmittels. Enthält der Sand noch kieselige Stoffe, so ist auch ein geeignetes Flußmittel zuzuschlagen. Die Charge fällt auf und zwischen die Roste c, die aus Kohlenstoffstäben bestehen und durch einen hindurchgeleiteten Strom glühend gemacht werden; an der oberen Seite können sie mit einem refraktorischen Material bedeckt werden. Durch g wird ein reduzierendes Gas eingeführt; innerhalb g befinden sich die elektrischen Widerstandsstäbe i. Das reduzierte und geschmolzene Metall sammelt sich in der Kammer h an und wird durch p abgestochen. q bildet das Abstichloch für die Schlacke. *D.*

James P. Roe. Die Herstellung und Eigenschaften des Schweißeisens. (Transact. Inst. Min. Eng. 1905. 747—759. Juli.)
Verf., der Erfinder eines nach ihm benannten Puddelverfahrens, berichtet über die Geschichte des Puddelprozesses, beschreibt die mechanischen Vorrichtungen, welche dazu dienen, die übliche Handarbeit zu ersetzen, und erläutert dann die beim Puddelprozeß eintretenden Reaktionen, sowie die Rolle der Zuschläge und Schlacken. Als ein Vorzug des Schweißeisens ist anzusehen, daß in demselben entstandene Risse sich häufig nicht fortsetzen. Als Beispiel dafür führt Verf. an, daß auf einem Hochofenwerk der schweißeiserne Mantel eines Hochofens 30 Jahre gehalten hat, während der aus basischem Martineisen hergestellte Mantel eines anderen Hochofens bereits nach vier Jahren einen Riß von über 6 m Länge aufwies. Die im Schweißeisen vorhandene Schlacke und der niedrige Kohlenstoffgehalt erleichtert das Schweißen. Schweißeisen widersteht auch dem Rost besser. Nachteile des Puddeleisens bilden die geringere Biegungsfestigkeit und Zugfestigkeit, die niedrigere Elastizitätsgrenze und die Gefahr des Aufsplitterns. *Ditz.*

Oskar Simmersbach. Die Herdofenstahlerzeugung aus flüssigem Roheisen. (Stahl u. Eisen **25**, 699—703, 769—773. 15./6., 1./7.)
Zu den direkten Oxydationsverfahren gehören 1. das Duplexverfahren, 2. der Daelen-Pscholka prozeß, 3. der Kernohan prozeß; zu den indirekten Oxydationsverfahren 4. das sogen. Erzverfahren, 5. das Monellverfahren, 6. der Bertrand-Thiel prozeß, 7. der Talbot prozeß und 8. das Surcycki verfahren. Die Prinzipien und die Bedeutung der Verfahren werden vergleichsweise in Betracht gezogen. Besonders haben der Bertrand-Thiel prozeß und das Talbotverfahren mit Erfolg den Wettbewerb mit den älteren Erzeugungsmethoden aufgenommen, nur das Schrottschmelzverfahren bleibt unverdrängt überall da, wo genügend Alteisen zur Verfügung steht, und der Schrottpreis zugleich erheblich niedriger steht als der Roheisenpreis. Der Thomasprozeß erfüllt nicht die Hauptansprüche des Zukunftsstahlwerks: 1. Verwendung eines jeden Roheisens, 2. Stahlerzeugung mit oder ohne Schrottzusatz. *Ditz.*

H. Wedding. Untersuchung über den Ursprung eines Blasenraumes in einem Flußeisenblocke. (Stahl u. Eisen **25**, 832—835. 15./7.)
Die Untersuchung ergab, daß der Blasenraum durch den Guß und das Ausschmieden gebildet worden ist. Die Gestalt der Schale war aus mehreren Gründen ungünstig. Beim Erstarren bildete sich etwas unterhalb des konischen Kopfes infolge des Überganges aus der glatten in die gewellte Form ein Ansatz, welcher das Nachsinken der oberen flüssigen Massen auch beim Nachgießen hinderte. Die darunter befindliche Masse zog sich infolge der Abkühlung zusammen, und es blieb daher ein annährend schlitzförmiger Hohlraum offen. Der zweite Grund war der, daß die Zusammenziehung des Kopfes viel zu stark konisch war. Der durch Zusammenschrumpfung des unteren Teils gebildete Raum war zuerst luftleer, füllte sich aber dann wie jeder im erstarrenden Flußeisen sich bildende Hohlraum mit dem zwischen den Kristallen des Eisens stets eingeschlossenen und nach der Druckentlastung austretenden Wasserstoff, ohne daß dieses Gas eine hohe Spannung erlangen konnte. Zum Schlusse wird angegeben, wie ähnliche Fehlstellen vermieden werden können. *Ditz.*

Gustave Gin. Das neue Gin-Verfahren für die elektrische Herstellung von Stahl. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, advance sheet **77**, 1905. 18.—20./9. 1905.)
Der neue von Gin erfundene elektrische Stahlofen gestattet dem Verf. zufolge die gleichzeitige und ununterbrochene Durchführung nachstehender Operationen: Schmelzen, Oxydieren von Verunreinigun-

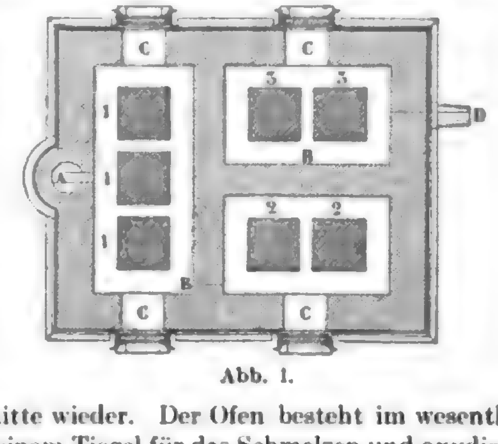


Abb. 1.

schnitte wieder. Der Ofen besteht im wesentlichen aus einem Tiegel für das Schmelzen und oxydierende Reinigen (1), einem Abteil für die Reduktion und Wiederverkohlung (2) und einer Kammer für die Begen, Reduktion von aufgelöstem Eisenoxyd, Neuverkohlung oder Eintragung der Zusätze des Endproduktes. Die Abbildungen repräsentieren ein Beispiel der Konstruktion dieses Ofens: Abb. 1 gibt den Plan und Abb. 2 und 3 geben zwei Querschnitte wieder. Der Ofen besteht im wesentlichen aus einem Tiegel für das Schmelzen und oxydierende

Digitized by Google

Reinigen (1), einem Abteil für die Reduktion und Wiederverkohlung (2) und einer Kammer für die Beobachtung der Farbe. Die Elektroden des Abteiles 1 sind mit dem einen und die Elektroden der Abteile 2 und 3 parallel mit dem anderen Pol der elektri-

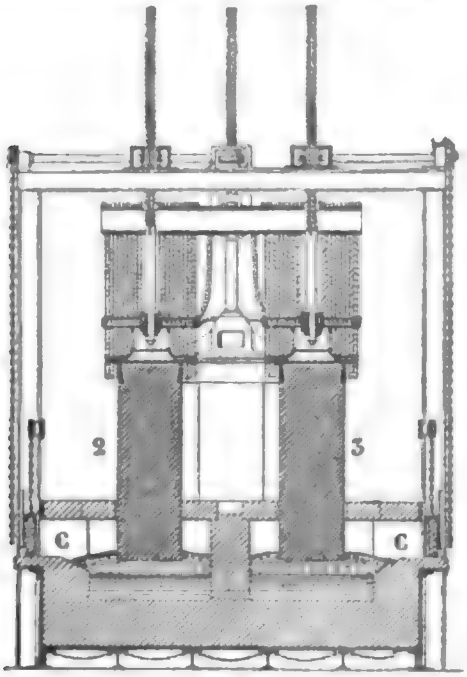


Abb. 2.

schen Stromleitung verbunden. Von der Elektroden passiert der Strom auf seinem Wege zu dem Metall eine Schlackenschicht, welche den hauptsächlichen Sitz für die Wärmewirkung des Stromes bildet. Der neue Ofen unterscheidet sich also vollständig von dem früheren Gin-Ofen, der nach dem Prinzip einer großen Filamentbogenlampe konstruiert war. Die Metallbäder stehen miteinander durch die Kanäle B in Verbindung, die genügend eng sind, daß infolge des Joule-Effektes das Metall nicht fest bleiben kann. Das Verfahren geht in der Weise vor sich, daß geschmolzenes Eisen oder flüssiger Stahl bei A eingetragen wird. Die Masse ver-

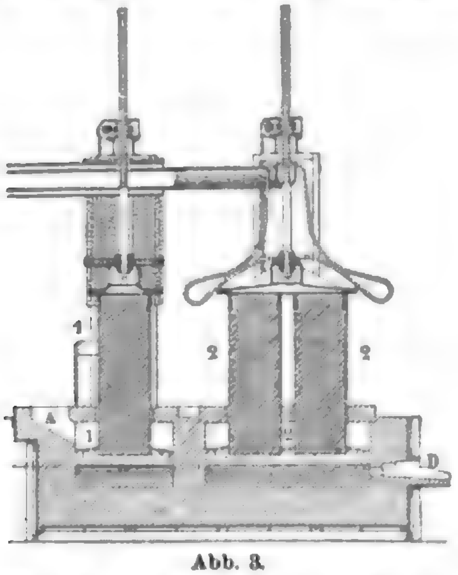


Abb. 3.

teilt sich durch die 3 Abteile, deren Boden mit Abfalleisen bestreut ist. Nach Einschaltung des Stromes wird die Charge nach und nach eingetragen. Die oxydierende Schlacke in dem Abteil 1 ist reich an Eisenoxyd, außerdem wird etwas Kalk zugesetzt, falls das zu raffinierende Metall phosphorhatig ist. Die Schlacken der Abteile 2 und 3 sind neutral nud durch Kohlenstoff wenig reduzierbar. Aluminate von Kalk und Magnesia, die aus einer Mischung von Bauxit mit Kalkstein oder Dolomit hergestellt sind, liefern gute Resultate. Zusatz von Calciumflourid befördert die Flüssigkeit und Beweglichkeit. Das in Abteil 1 raffinierte Metall fließt in Abteil 2, wo die Reduktion des aufgelösten Eisenoxyds und die Neuverkohlung stattfinden. In Abteil 3 wird die Färbung geprüft, und es erfolgt der Zusatz etwa notwendiger Zuschläge. Der Abstich geschieht dadurch, daß die Elektroden (3) tiefer in das Bad getaucht werden. (In der Praxis hat sich der neue Ofen, soweit bekannt, noch nicht bewährt. In der Diskussion, welche sich an den Vortrag angeschlossen hat, wurde u. a. darauf hingewiesen, daß der Ofen eine große Ausstrahlungsfläche hat, daß es schwierig sein wird, die in den 3 Abteilen befindlichen Bäder voneinander getrennt zu halten, und daß der Ofen gegen den metallurgischen Grundsatz zu verstoßen scheint, nicht 2 wesentlich verschiedenartige Prozesse in einem Apparat auszuführen.) *D.*

Sergius Maximowitsch. Ein neues Verfahren zur Herstellung des Elektrolyteisens. (Z. f. Elektrochem. **11**, 52—53. 20./1. 1905. [18./12. 1904.] St. Petersburg.)

Um Elektrolyteisen, das man infolge von Wasserstoffokklusion bisher nur brüchig und spröde erhalten konnte, in festem und biegsamem Zustande zu bekommen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Elektrolyt eine Lösung von Ferrobicarbonat zu verwenden, die man zweckmäßig aus Ferrosulfatlösung durch allmählichen Zusatz von Natriumbicarbonat während der Elektrolyse herstellt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird noch Magnesiumsulfat zugegeben. Auf der Oberfläche des Elektrolyten bildet sich eine schlammige Eisenoxydhaut, die die Flüssigkeit vor Oxydation schützt. Die beste Stromdichte beträgt 0,3 Amp., die Stromausbeute ist 97—99%. Das Bad liefert erst nach mehrwöchentlicher Benutzung gute Niederschläge, anfangs ist das Metall brüchig. Bei langem Gebrauch büßt das Bad seine guten Eigenschaften teilweise ein; Einleiten von Kohlensäure vermag dann die ursprüngliche Güte wieder herzustellen. *Dr—*

Hans Rubicius. Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl und Eisensorten. (Stahl u. Eisen **25**, 890. 1./8.)

Verf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: 0,25 g Stahlspäne werden in 25 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,2) gelöst, die konzentrierte Lösung mit 10 ccm einer $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lösung versetzt, auf 300 ccm verdünnt, aufgekocht und mit 10 ccm einer 10%igen Ammoniumpersulfatlösung versetzt. Die gut abgekühlte, alles Mangan als Permanganat enthaltende Lösung wird mit einer Lösung von 3 g As_2O_3 und 3 g $NaHCO_3$ in 6 l Wasser bis auf die grüne Färbung titriert. Von Roheisen werden 1 g Späne in 50—60 ccm HNO_3 gelöst, die Lösung auf 500 ccm gebracht und 50 ccm zu einer Titration verwendet. Zur Oxydation werden 10 ccm einer 5%igen Ammoniumpersulfatlösung verwendet. *Ditz.*

C. Krug. Eine Kritik der Schwefelbestimmung im Eisen. (Stahl u. Eisen **25**, 887—889. 1./8.)

Nach kurzer Besprechung einiger gebräuchlicher Methoden beschreibt Verf. von ihm ausgearbeitete

Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Eisen. Um die durch Oxydation des Schwefels entstehende Schwefelsäure zu bestimmen, entfernt Verf. zunächst das vorhandene Eisen und die HCl durch aufgeschlämmtes Silberoxyd, filtriert, fällt das gelöste Silber mit etwas HCl und bestimmt dann im Filtrat die H_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$. In einfacherer Weise kann das Eisen nach dem Verfahren von Rothe entfernt werden. Die Äthermethode liefert genauere Resultate als die Brommethode von Johnston. 5 g Eisen wurden in einem Rundkolben von 500 ccm mit 50 ccm HNO_3 (1,4) nach und nach bis zum Sieden erwärmt. Zu der Lösung wurde $^1/_4$ g in Wasser gelöstes schwefelsäurefreies KNO_3 zugesetzt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten wurde mit HCl wiederholt eingedampft, dann die Lösung filtriert und im Filtrate durch Behandlung mit Äthersalzsäure und Äther das Eisen entfernt. *Ditz.*

Charles F. Burgess. Einige Beobachtungen über den Einfluß von Arsenik in Ätzlösungen. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)
Verf. berichtet über Untersuchungen, welche in den Applied Electrochemistry Laboratories der University of Wisconrin in bezug auf die Wirkung von Arsenik in Schwefelsäurelösungen ausgeführt worden sind. Es wurden zu diesem Zwecke Streifen von Federstahl der Einwirkung von reiner Säure und von Säure, welche einen kleinen Teil von „1%" Arsenik enthielt, unterworfen. Die tabellarisch wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß in 1 Stunde durch die arsenfreie Lösung 34 mal soviel Eisen aufgelöst wurde als von der unreinen Lösung, und zwar stellte sich das Verhältnis zwischen den Wirkungen der beiden Lösungen in den ersten 20 Minuten auf 9,1 : 1 und während der letzten 40 Minuten auf 94 : 1, ein Beweis, daß der schützende Einfluß des Arseniks mit der Zeit zunimmt. Aus der Tatsache anderseits, daß in der reinen Lösung während der letzten 40 Minuten über 4 mal soviel Eisen aufgelöst wurde, als in den ersten 20 Minuten, geht hervor, daß hier die Korrosion zunimmt, während für die arsenikhaltige Lösung das Umgekehrte zutrifft.

Ferner wurde bemerkt, daß bei dem Eintauchen des Stahls in die unreine Lösung zwar zu Anfang Wasserstoff abgegeben wurde, daß aber diese Wasserstoffentwicklung schnell nachließ und nach einer 1 Stunde aufhörte, während bei der reinen Lösung die Entwicklung dieses Gases lebhaft blieb. Die bekannte nachteilige Wirkung von Säurelösungen auf Stahl wird dieser Freimachung von Wasserstoff zugeschrieben, der von dem Metall, wie man annimmt, absorbiert wird. Auch nach dieser Richtung hin sind Untersuchungen ausgeführt worden, indem man mittels eines speziell für diesen Zweck konstruierten Apparates die Biegefähigkeit bzw. Sprödigkeit von Stahlstreifen, die mit reiner und arsenhaltiger Säure behandelt worden waren, maß. Die zugehörige Tabelle zeigt, daß die Anwesenheit von Arsenik die schädliche Wirkung der Säure bedeutend verringert. Versuche mit Salzsäure von entsprechender Stärke ergaben, daß Arsenik auch hier einen ähnlichen, wenn auch nicht so ausgesprochenen Einfluß ausübt.

Weitere Versuche haben bestätigt, daß die schwächende Wirkung des Nickelplattierens auf dünne Stahlfedern und dgl. zum großen Teile auch auf die Ätzbehandlung zurückzuführen ist. *D.*

A. Savelsberg. Direkte Entschwefelung von Bleiglanz mittels des Luftgebläses. (Mining Magazine **12**, 391—396. November 1905.)
Verf. beschreibt das von ihm ausgearbeitete und in der Blei- und Silberschmelzerei zu Ramsbeck in Westfalen praktisch durchgeführte Verfahren, rohen Bleiglanz direkt in dem Konverter ohne irgendwelches vorherige Rösten zu entschwefeln. Es beruht auf der Beobachtung, daß bei Zusatz von Kalkstein in genügender Menge zu den Erzen das Rösten überflüssig ist. Eine Mischung von rohem Bleierz und Kalkstein, der genügend Kieselerde für die Bildung von Silikaten enthalten muß, wird in den Konverter eingetragen, worauf Wind durchgeblasen wird, während gleichzeitig derjenige Teil der Charge, welcher sich zunächst der Eintrittsöffnung für die Luft befindet, entzündet wird. Durch die Verbrennung des in dem Gut enthaltenen Schwefels werden sehr kräftige Reaktionen hervorgebracht: Bleioxyd, schweflige Säure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Sulfate und Silicate werden gebildet. Die schweflige Säure und Kohlensäure entweichen und ein Teil der Sulfate wirkt direkt oxydierend auf nichtzersetzten Bleiglanz. Ein anderer Teil derselben wird durch die Kieselerde, welche entweder ursprünglich in der Mischung enthalten war oder anderenfalls für sich zugesetzt wurde, zersetzt. Während dieses Vorganges wird Schwefelsäure freigemacht, die, wie oben bemerkt, ihrerseits eine kräftige oxydierende Wirkung ausübt. Das so gebildete Bleioxyd verbindet sich schließlich mit dem Ganggestein des Erzes und den nicht flüchtigen Bestandteilen der Zuschläge (Kalkstein und, falls notwendig, Kieselerde in Form von Sand oder Silikaten) zu dem gewünschten Röstprodukt. Um eine Entmischung der Erz-Kalksteincharge infolge der Fortführung der leichten Kalksteinteilchen durch das Gebläse zu verhindern, ist — im Gegensatz zu dem sonstigen Verfahren — eine verhältnismäßig große Menge Wasser der Charge vor ihrer Eintragung in den Konverter beizumischen. Das Wasser befördert gleichzeitig die Bildung und zeitweise Festhaltung von Schwefelsäure in wesentlicher Weise, auch wird die Temperatur der Charge durch Absorption von Wärme während der Verdampfung erniedrigt. Der Konverter wird nicht auf einmal aufgefüllt, sondern die Charge wird schichtenweise eingetragen. Bei Herstellung der Charge ist die Regel zu befolgen, daß die exothermischen Reaktionen, welche durch die Verbrennung des Schwefels und die sonstigen chemischen Prozesse gebildet werden, durch die endothermischen Prozesse, d. h. die Zersetzung des Kalksteins, die Abschlackung der Zuschläge und die Wasserverdampfung, aufgewogen werden, so daß eine Überhitzung der Charge und infolge davon ein Schmelzen des rohen Bleiglanzes vermieden wird. Z. B. setzt sich eine Mischung folgendermaßen zusammen: 100 T. Bleierz mit 16% S und 68% Pb aus Ramsbeck und fremden Ländern, 19 T. Kalkstein, 10 T. quarziges Silbererz, 10 T. Spateisenstein. Diese Mischung enthält 11% Kieselerde. Der Aufsatz schließt mit einer Vergleichung des vorbeschrie-

Digitized by Google

benen Verfahrens mit dem Huntington-Heberleinprozeß. *D.*

Ermino Ferraris. Die Bleischmelzerei von Monteponi, Sardinien. (Mining Magazine **12**, 190 bis 195. Sept. 1905.)

Verf. beschreibt das seit 1894 für die Verhüttung von armen Bleierzen errichtete Werk. U. a. arbeitet dasselbe auch mit einem vom Verf. erfundenen und nach ihm benannten „Ferraris-Zinkofen", um bleihaltige Zinkerze zu behandeln. Der Ofen ist in Ingalls' „The metallurgy of zinc and cadmium" näher beschrieben. Der Aufsatz ist reich illustriert. *D.*

F. O. Doeltz. Versuche über das Verhalten eines Gemenges von Bleisulfid und Calciumsulfat beim Erhitzen. (Metallurgie **2**, 460—463. 8./10. [1905].)

In dem englischen Patente Nr. 17 580, betreffend die Entschweflung von Schwefelerzen, gibt A. D. Carmichael an, daß ein Gemenge von Bleisulfid und Calciumsulfat beim Erhitzen auf ungefähr 400° sich gemäß der Gleichung $PbS + CaSO_4 = PbSO_4 + CaS$ umsetzt. Diese Reaktion hat nach den thermochemischen Daten wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Vom Verf. durchgeführte Versuche ergaben, daß bei 400° bzw. 850° im CO_2-strome keine Reaktion eintritt. Dagegen konnte bei 400° der Eintritt der umgekehrten Reaktion ($PbSO_4 + CaS = PbS + CaSO_4$) konstatiert werden. Unter abgeänderten Verhältnissen durchgeführte Versuche ergaben das gleiche Resultat. Nichtsdestoweniger wird beim Erhitzen eines Gemenges von Bleiglanz und Gips an der Luft neben Bleioxyd Bleisulfat entstehen, aber nicht infolge einer Umsetzung des Bleiglanzes mit Gips, sondern infolge der Reaktion $PbO + SO_2 + O = PbSO_4$. Es ist nicht anzunehmen, daß die Gegenwart von Gips diesen Vorgang chemisch beeinflußt. *Ditz.*

David H. Lawrance M. E. Die Konzentrierung und Scheidung von Zinkbleierzen in der Summit County von Colorado. (Mining Reporter **2**, 492—493. 16./11. [1905].)

Der Aufsatz enthält eine Beschreibung der im vergangenen Winter errichteten Konzentrierungsanlage der Old Union Mining and Milling Co. am Fuße des Mineral Hill in dem French Gulch, etwa 1 engl. Meile von Breckenridge entfernt, wie auch der Erzbehandlung. Die Erze werden auf drei verschiedene Konzentrate verarbeitet: 1. Bleikonzentrate, mit hohem Silber- und einigem Goldgehalt; 2. Eisenkonzentrate, enthaltend Gold- und Silberwerte; und 3. Zinkkonzentrate, enthaltend Gold- und Silberwerte. Die Leistungsfähigkeit der Hütte beträgt 120 t in 1 Tage, und die tägliche Ausbeute wird auf 30 t Konzentrate berechnet. *D.*

George P. Scholl. Die schlesische Zinkindustrie. (Mining Magazine **12**, 206—212. Sept. 1905.)

Der Aufsatz besteht zum überwiegenden Teile in einer Zusammenstellung statistischer Angaben über die letztjährigen Produktionsverhältnisse der einzelnen Hütten und die Ausrüstung derselben. Auch die Fortschritte in der Behandlung der Erze wird kurz berührt. Interessant ist die Gegenüberstellung der letztjährigen durchschnittlichen Ausbeuten und der Betriebskosten mit den von Ingalls in seiner „Metallurgy of zinc" für 1900 gemachten Angaben: auf mehreren großen Hütten. Sie zeigt, daß die Ausbeute von 18% des Erzgewichtes auf 24% gestiegen ist und die Arbeitskosten sich von 15,8 Doll. auf 18,35 Doll. für 1 t Spelter erhöht haben. *D.*

Oliver W. Brown und William F. Oesterle. Das elektrische Schmelzen von Zink. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)

Nach einer kürzeren geschichtlichen Übersicht über die bisher erfundenen elektrischen Zinkschmelzverfahren berichten Verff. über ein von ihnen in dem elektrochemischen Laboratorium der Indiana University ausgearbeitetes Verfahren, welches auf dem Schmelzen von ungerösteter Zinkblende, Kalk und Kohlenstoff beruht, die entsprechend nachstehenden Gleichungen gemischt sind:

(a) $2ZnS + 2CaO + 7C = 2Zn + 2CaC_2 + CS_2 + 2CO$,

(b) $2ZnS + CaO + 4C = 2Zn + CaC_2 + CS_2 + CO$.

Bei einer Charge von 194 g Zinkblende (von 59,6% Zinkgehalt), 112 Kalk und 84 g Koks, die in einem umschlossenen, mit Chamotte gefütterten elektrischen Widerstandsofen mit einem Strom von 50 Amp. und 30 Volt 2 Stunden lang erhitzt wurde, enthielt das im Ofen verbleibende unreine Carbid nur 0,036% metallisches Zink und 2,89% Schwefel. Bei einem anderen von Brown in dem Laboratory of Applied Electrochemistry der University of Wisconsin ausgeführten Versuch bestand die Charge in 3,98 kg Zinkblende (mit 58,0% Zink), 2,24 kg Kalk (mit 38,2% Magnesia) und 0,84 kg Kohlenstoff (je zur Hälfte Kohle und Koks), und der im Ofen nach der Destillation verbleibende Rückstand enthielt nur 0,10% metallisches Zink.

Um die für die Reduktion und Destillation des Zinkes erforderliche Temperatur kennen zu lernen, sowie auch den verhältnismäßigen Wert verschiedenen zusammengesetzter Chargen, wurden nachstehende 4 Chargen hergestellt:

Nr. 1: 97 g Zinkblende, 28 g Kalk, 24 g Koks, entsprechend Gleichung (b),

Nr. 2: 97 g Zinkblende, 56 g Kalk, 42 g Kocks, entsprechend Gleichung (a),

Nr. 3: 97 g Zinkblende, 56 g Kalk, 12 g Koks, entsprechend der Gleichung:

$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO$,

Nr. 4: 97 g Zinkblende, 120 g Kieselerde und 24 g entsprechend der Gleichung:

$2ZnS + SiO_2 + 4C = 2Zn + SiC + 2CO + CS_2$.

Die Zinkblende enthielt 58,6% metallisches Zink. Die Chargen wurden in Tiegeln in einem heißen Kohlenfeuer und zwar Chargen 1—3 $2^3/_4$ Stunden und Charge 4 $2^1/_{16}$ Stunden lang. Die Analyse der ersteren ergab, daß 55% des Zinkes reduziert und verdampft worden waren. Dagegen fand bei Charge 4 keine Reduktion statt, wie daraus zu erkennen war, daß an dem Tiegelmund keine Zinkflamme brannte; der Verlust von 5% Zink beruhte wahrscheinlich auf mechanischen Ursachen. Ein gleich negatives Resultat hatte ein anderer Versuch mit einer gleichartigen Charge wie Nr. 4 im elektrischen Ofen: Zinksulfid, vermischt mit Kieselerde und Kohlenstoff, wird auch bei sehr hoher Temperatur nicht zu Metall reduziert. Verf. folgern hieraus, daß die gleich-

Digitized by Google

zeitige Produktion von Zink und Calciumcarbid sich wahrscheinlich nicht durchführen läßt, da die für beide erforderlichen Bedingungen so sehr verschieden sind. Das Verfahren der Verff. ist durch U. S. Patent Nr. 742 830 vom 3./11. 1903 geschützt. *D.*

James Millar Neil. Die Nutzbarmachung von Zinnabfällen. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 121 bis 122. 15./2. 1905.)

Die Menge der gesammelten Zinnabfälle in den Vereinigten Staaten beträgt jährlich 20 000 bis 30 000 t, wovon 24 000 t entzinnt werden, der Rest nach Deutschland exportiert wird. Die Entzinnung der Weißblechabfälle wird hauptsächlich in Chicago, Cleveland und Jersey City durchgeführt. Verf. bespricht einige der neueren Verfahren, wie das von Richards, Nauhardt, Bergsoe, Browne-Neil. *Ditz.*

Anzon G. Betts. Über die Elektrometallurgie von Antimon. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, odvance sheet.)

Stibnit wird von saurer Eisenchloridlösung leicht angegriffen, unter Bildung einer Lösung von Eisen- und Antimonchlorür und eines Schwefelrückstandes, und aus dieser Lösung lassen sich auf elektrolytischem Wege metallisches Antimon und Eisenchlorür ausbringen. Betts hat denselben Gedanken mit Erfolg für die Behandlung von rohem Antimon angewendet. Kohleanoden und Kupfer- oder Bleikathoden lassen sich dafür gebrauchen. Die Notwendigkeit eines Diaphragmas, um die Anodenlösung von Eisenchlorid und die Kathodenabsetzung von Antimon getrennt zu halten, ist dadurch beseitigt, daß das an der Anode gebildete Eisenchlorid, welches schwerer als die Lösung ist, beständig an der Anodenoberfläche abläuft und sich am Boden der Zelle ansammelt, von wo es abgezogen werden kann, während von oben frisches Eisenantimonchlorür zugesetzt wird. Betts hat mit einer Stromausbeute von 90% gearbeitet. Die elektromotorische Kraft des Elementes

$$Sb—SbCl_3 . FeCl_2—SbCl_3 . FeCl_2—C$$

beträgt ungefähr 0,75 Volt. Die Lösung muß ziemlich stark sauer sein, um eine Absetzung von Antimonoxychlorid in Form eines weißen Niederschlages aus der Lösung zu verhindern. — Weiter bespricht Verf. die Verwendung von Antimontrifluorid, welches sich für elektrochemische Zwecke weit besser als Antimontrichlorid eignet. Wird eine Lösung davon mit unlöslichen Bleianoden elektrolysiert, so wird an der Anode insbesondere Sauerstoffgas freigemacht und in der Lösung Fluorwasserstoffsäure gebildet. Bei Gegenwart von Eisen wird eine erhebliche Menge Eisensalz gebildet, namentlich mit niedrigen Stromdichten an der Anode. — Antimonoxyd, welches bei verschiedenen metallurgischen Operationen, wie beim Rösten von Antimonsulfid gewonnen wird, läßt sich in Fluorwasserstoffsäure auflösen und aus der Lösung mit Bleikathoden und -anoden als schöner fester Niederschlag ausscheiden. Das am meisten störende Metall für die Elektrometallurgie von Antimon ist Kupfer. — Für das elektrische Raffinieren von Antimon ist die Chloridlösung nicht geeignet. Bei Versuchen mit der Fluoridlösung wurden zur Beförderung der Leitfähigkeit Alkalisulfate und Schwefelsäure zugesetzt, doch ergaben sich Störungen, welche von Betts auf die Gegenwart der Sulfationen zurückgeführt wurden. Nach Ausscheidung derselben gingen die Arbeiten in leichter Weise von statten, und das abgesetzte Antimon ließ nichts zu wünschen übrig. *D.*

H. Berlich. Quecksilberbergbau in China. (Inst. Mining and Metallurgy advance sheat 1905.)

Verf. gibt eine ausführliche Beschreibung der von den chinesischen Bergleuten zum Abbau und zur Verhüttung der Zinnobererze in der Kweichew-Provinz angewendeten Methoden. Die bedeutendsten sind die Wan-Shan-Chang-Minen, ungefähr 1400 engl. Minen von Shanghai entfernt, die auch am intensivsten abgebaut werden. Die Ablagerungen sind über ein Gebiet von ungefähr 3 □ Meilen verstreut. Die vorwaltende geologische Formation besteht in Magnesiakalkstein, der auch das Ganggestein für das Zinnobererz bildet. Letzteres kommt in 2 Varietäten vor: die eine ist von glänzendroter durchscheinender Farbe, die andere ist dunkelrot und undurchscheinend. Mit letzterer findet sich fast stets Antimon in geringer Menge assoziiert. Gelegentlich findet sich auch gediegenes Quecksilber zusammen mit dem antimonhaltigen Erz. Die Abbau- und Verhüttungsmethoden, welche den größeren Teil des Aufsatzes einnehmen, sind sehr primitiver Natur. *D.*

Verfahren, eisenhaltige Stoffe, wie z. B. Kiesabbrände, die Schwefel, Zink, Blei, usw. führen, durch Verschmelzen für sich oder in Mischung untereinander für die Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen. (Nr. 165 495. Kl. 18*a*. Vom 6./10. 1904 ab. Hugo Solbisky, Witten a. d. Ruhr.)

Patentanspruch: Verfahren, eisenhaltige Stoffe, wie z. B. Kiesabbrände, die Schwefel, Zink, Blei usw. führen, durch Verschmelzung für sich oder in Mischung untereinander für die Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß nach Entfernung der Hauptmasse des Schwefels und bei dem Nachlassen der Entwicklung von Zinkdämpfen dem schmelzflüssigen Bade Pyrit, am zweckmäßigsten zinkfreier, zugesetzt wird, zu dem Zwecke, die Abscheidung des Zinks usw. zu beschleunigen und zu vervollständigen. —

Die Menge des nachzusetzenden Pyrits richtet sich nach der Menge des noch im Bade vorhandenen Zinks und nach der Menge des im Pyrit befindlichen Schwefels. Sie wird durch Versuche festgestellt. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Flußeisen aus flüssigem, kohlenstoffreichem Eisen und überhitzten Eisenerzen nebst Zuschlägen im Martinofen. (Nr. 165 229. Kl. 18*a*. Vom 2./12. 1904 ab. Ernst Schmatolla in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Flußeisen aus flüssigem, kohlenstoffreichem Eisen und überhitzten Eisenerzen nebst Zuschlägen im Martinofen, dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise durch Übergießen der Erze und Zuschläge mit dem flüssigen, kohlenstoffreichen Eisen erhaltene Eisenbad zwecks Reduktion weiterer Erzmengen außerhalb des Ofens eine Kohlung erfährt, welche so oft wiederholt wird, bis eine das

Digitized by Google

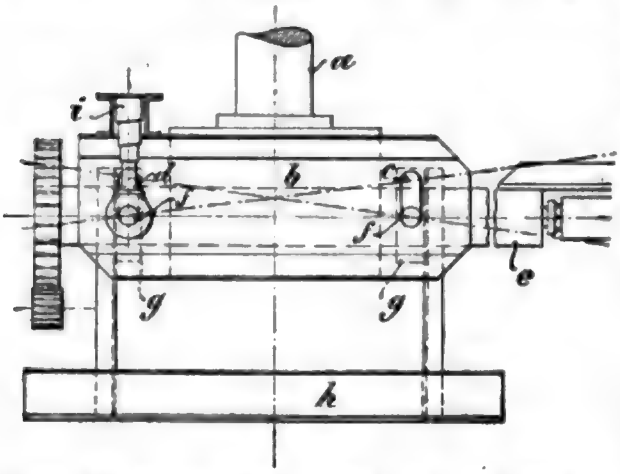
Fertigmachen des Einsatzes lohnende Eisenmenge erzielt worden ist.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil des erhaltenen Eisenbades fertig gemacht wird, während der Rest zur Verarbeitung weiterer Erzmengen wiederum gekohlt wird. —

Die Kohlung des Eisenbades kann in passenden Zeiträumen herbeigeführt werden, es kann z. B. das Einführen des Kohlungsmittels während der Zeit erfolgen, in welcher das Eisenbad auf eine zweite auf dem Herd eines Martinofens befindliche Erzpost auffließt. Auch läßt sich das Verfahren in einem einzigen Martinofen verwirklichen. In diesem Falle müssen jedoch die Zuschläge und Erze in einem besonderen Ofen vorerhitzt werden, und das Bad muß während der Beschickung des Ofenherdes mit Erz und Zuschlägen in einer Pfanne verbleiben. *Wiegand.*

Schwengellagerung für Block- oder Muldeneinsetzvorrichtungen. (Nr. 163 374. Kl. 18*b*. Vom 10./6. 1903 ab. Firma Ludwig Stuckenholz in Wetter an der Ruhr.)

Patentanspruch: Schwengellagerung für Block- oder Muldeneinsetzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwengel (e) mit den zugehörigen Getriebeteilen in zwei Lagern (g) ruht, welche mittels Zapfen (f) in den Schlitzen (c d) zweier an der herabhängenden Kranwelle (a) befestigter

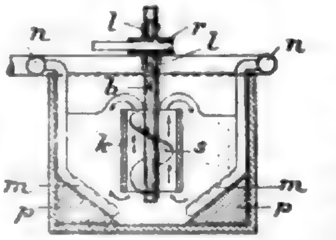


Träger (b) geführt sind, wobei noch das Lager (g) am hinteren Ende des Schwengels durch Federn (i) niedergehalten wird, so daß der Schwengel bei etwaigem Anstoßen am Ofen nach oben oder unten nachgeben kann. —

Die vorliegende Vorrichtung bezweckt, das Anstoßen der Schwengel an die Ofentüren oder Ofenwände infolge von Unachtsamkeit des Führers zu verhindern, und dadurch die Beschädigungen der Öfen und Brüche von Getriebeteilen der Vorrichtung zu vermeiden. *Wiegand.*

Verfahren zum Auslaugen von kupferhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen mittels Eisenchlorür oder Ferrosulfatlösung unter gleichzeitiger Einführung von Luft in den Laugungsbehälter. (Nr. 163 409. Kl. 40*a*. Vom 8./8. 1903 ab. Dr. O. Frölich in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Auslaugen von kupferhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen

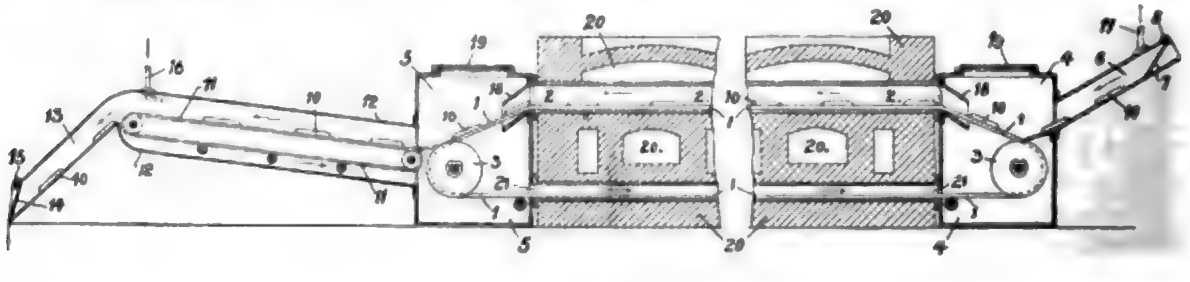


mittels Eisenchlorür- oder Ferrosulfatlösung unter gleichzeitiger Einführung von Luft in den Laugungsbehälter, dadurch gekennzeichnet, daß die Trübe in dem Laugungsbehälter mittels einer in einem senkrecht angeordneten Rohrstück sich schnell drehenden Schnecke im Kreislauf gehalten wird, zu dem Zwecke, eine lebhafte Einwirkung der aufsteigenden Luftblasen auf die Trübe herbeizuführen und dadurch den Laugungsvorgang zu beschleunigen. —

Das vorliegende Laugeverfahren läßt sich vorteilhaft bei oxydischen Erzen, Carbonaten, Kupferglanz, Atakamit, Kieselkupfer, sowie bei Erzen anwenden, welche oxydierend oder chlorierend geröstet sind und nach der Auslaugung mit Wasser im Rückstand Kupferoxyd, -oxydul, -chlorür und -sulfür enthalten. Auch können kupferhaltige Steine, in welchen das Kupfer als Sulfür auftritt, bearbeitet werden. Der Arbeitsvorgang wird gegenüber den bisherigen Laugeverfahren, die unter Umständen monatelang fortgesetzt werden muß, sehr erheblich verkürzt; es genügen bei armen Kupfererzen von 3% Kupfer beispielsweise häufig wenige Stunden. *Wiegand.*

Glühofen, bei welchem die Metallgegenstände von einem endlosen Förderband in einer Atmosphäre von nicht oxydierenden Gasen o. dgl. durch die Retorte geführt werden. (Nr. 164 641. Kl. 48*d*. Vom 9./7. 1903 ab. Darwin Bates und George Words Werth Peard in Huyton [Lancaster, Engl.].)

Patentanspruch: Glühofen, kei welchem die Metallgegenstände von einem endlosen Förderband in einer Atmosphäre von nicht oxydierenden Gasen o. dgl. durch die Retorte geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß an den beiden an den Enden des Ofens vorgesehenen Gehäusen (4, 5) einerseits ein schräg verlaufender, verschließbarer Einlaßkanal (6), andererseits ein Gehäuse (12) angebracht ist, in dem ein Förderband (11) die Gegenstände von dem durch die Retorte führenden Förderband (1) aufnimmt und nach der verschließbaren Auslaßöffnung (13) führt (s. untenstehende Figur). *Wiegand.*



II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

J. G. Smith. Kautschuk auf den Hawaii-Inseln. (Preßbulletin Nr. 13, Hawaii Agricultural Experiment Station, Honolulu. 20./7. 1905.)

Das Bulletin besteht in der Hauptsache in einem Auszuge aus Peter Reintgens: „Die Kautschukpflanzen, eine wirtschaftsgeographische Studie"[1]). Von Interesse ist die Mitteilung, daß sich auf den Inseln mehrere Gesellschaften gebildet haben, um die Kautschukkultur zu betreiben. Eine derselben hat bereits 100 000 Samen gepflanzt und erwartet, innerhalb 2 Jahren 500 000 Bäume zu haben. Am besten eignet sich dem Bericht zufolge der Cearabaum zum Anbau. Überhaupt werden die Verhältnisse auf den Inseln als äußerst günstig für den neuen Industriezweig bezeichnet. *D.*

Rudolf Ditmar. Die Zusammensetzung des Latex verschiedener Kautschukpflanzen mit Rücksicht auf die Bildung des Kautschuks in der Pflanze. (Ein Beitrag zur Kautschuksynthese.) (Gummi-Ztg. **19**, 901 bis 903, 928—930. Dresden.)

Verf. hat in der vorliegenden Abhandlung die bisherigen Veröffentlichungen über die Zusammensetzung und die physiologische Bedeutung des Latex verschiedener Kautschukpflanzen zusammengestellt und diese speziell mit Rücksicht auf die Bildung des Kautschuks in der Pflanze einer kritischen Besprechung unterzogen. Den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse hierüber faßt Verf. in folgender Weise zusammen.

Die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung des Latex in den Milchröhren ist bei der gleichen Sorte, je nach der Höhe des Latex vom Boden, nach dem Alter der Pflanze, nach der Jahreszeit, der Bodenbeschaffenheit und dem Klima verschieden; sie wechselt auch für verschiedene Sorten, unter den gleichen Lebensbedingungen. Im allgemeinen finden sich im Latex vor: Kautschuk, Eiweiß, Harze, ätherische und fette Öle, Albane, Kohlehydrate, Wachs, Alkaloide, Säuren, Mineralstoffe und Wasser. Der Latex dient zur Ernährung der Pflanze und zum Schutze gegen Verletzungen. Speziell der Kautschuk ist in Form kleiner Kügelchen im Serum emulgiert, welche auf verschiedene Weise koaleszieren (sich vereinigen). Der Kautschuk ist ein Reservematerial, welches aus Kohlehydraten entsteht und wahrscheinlich wieder in diese zerfällt. Untersuchungen, welche die Möglichkeit eines Zerfalls des Kautschuks in Kohlehydrate erweisen sollen, behält sich Verf. vor. *Alexander.*

Carl Otto Weber. Zur Frage der Kautschukkoagulation und Kautschuklöslichkeit. (Gummi-Ztg. **19**, 354—356 [1905].)

Verf. hält gegenüber Ausführungen von Esch und Chwolles den von ihm eingeführten Begriff „Koaleszenz" im Gegensatz zu Koagulation der Kautschukmilch aufrecht. Der koaleszierte, d. h. nur durch mechanische Mittel (Zentrifugieren) aus der Kautschukmilch ausgeschiedene Kautschuk, ist in seinem physikalischen Verhalten wesentlich von dem aus der gleichen Milch in der üblichen Weise durch Koagulation erhaltenen verschieden, und zwar erweist sich koagulierter Kautschuk derselben Provenienz dem koaleszierten Produkt stets weit überlegen. Verf. führt diese Verschiedenheit auf Verschiedenheiten des Polymerisationsgrades zurück, macht aber darauf aufmerksam, daß beim Kautschuk nicht in dem üblichen Sinne von „Polymerisation" gesprochen werden könne, weil der Zusammentritt der Einzelmoleküle nicht unter Verlust von Doppelbindungen erfolgt.

Die frühere Behauptung, daß hochpolymerisierter Kautschuk in Äther absolut unlöslich sei, hält Verf. in dieser Allgemeinheit nicht aufrecht (vgl. das vorstehende Ref.). Nach neueren Untersuchungen des Verf. schwankt die Ätherlöslichkeit selbst der besten Rohparasorten innerhalb weiter Grenzen. Der in Äther lösliche Anteil des Kautschuks kann bei sorgfältiger Auswahl des Rohmaterials als ein vollkommen O-freier Kohlenwasserstoff von genau der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ erhalten werden. Alle übrigen mit anderen Lösungsmitteln erhaltenen Fraktionen enthalten O, dessen Menge von Fraktion zu Fraktion langsam zunimmt. Die in allen Lösungsmitteln unlösliche Fraktion enthält umso mehr O, je geringer sie der Menge nach ist. Daß dieser unlösliche Anteil einen Einfluß auf die Qualität einer Rohkautschuksorte ausübt, ist sehr unwahrscheinlich, da derselbe schon beim Walzen des Kautschuks fast vollkommen verschwindet. *Alexander.*

Rudolf Ditmar. Zur Chemie des Kautschuks. (Chem.-Ztg. **29**, 175—176. 18./2. 1905.)

Kautschuk, sowie alle Fraktionen des Öles, das bei der trockenen Destillation desselben erhalten wird, geben, wie Verf. früher gezeigt hat, mit konz. H_2SO_4 eine blutrote Färbung, die bei Zusatz von etwas Wasser wieder verschwindet. Riban (J. Pharm. Chim. [5] **6**, 38) hat eine für Terpene charakteristische Reaktion angegeben, die darin besteht, daß eine an einem Platindrahtöhr befindliche $SbCl_3$-Perle beim Eintauchen in eine terpenhaltige Flüssigkeit karneolrot gefärbt wird. Alle Fraktionen des Kautschuköls geben diese Reaktionen; eine in eine konz. Lösung von Kautschuk in Chloroform eingetauchte $SbCl_3$-Perle dagegen wird milchig trübe, nimmt aber keine Färbung an. Die Färbung tritt aber sofort auf, wenn die Perle vorsichtig der Flamme eines Bunsenbrenners genähert wird. Verf. sieht in diesem Verhalten einen neuen Beweis dafür, daß der Kautschuk kein aromatisches Terpen ist. Den Kautschukkohlenwasserstoff sieht Verf. vielmehr für ein hochpolymerisiertes Zwischenprodukt zwischen einem ungesättigten Kohlenwasserstoff und den aromatischen Terpenen an. (Die von Harries aufgestellte Konstitutionsformel des Kautschuks — vgl. die folgenden Referate — bestätigt diese Annahme des Verf. vollkommen. Der Ref.)

Versuche des Verf. über die Ätherlöslichkeit des Kautschuks ergaben, daß Kautschuk unbedingt partiell ätherlöslich ist, und daß die gegenteilige Behauptung C. O. Webers (vgl. das vorstehende Ref.) höchstens für bestimmte Kautschuksorten Geltung haben kann. Der ätherlösliche Anteil des Kautschuks ist fast sauerstofffrei. Die Annahme, daß Kautschuk im Latex nicht als solcher, sondern

[1]) Tropenpflanzer **6**, Mai 1905.

Digitized by

als Öl enthalten sei, kann sich deshalb nur auf den mikroskopischen Befund (vgl. Weber, Berl. Berichte **36**, 3108), aber nicht auf die Ätherunlöslichkeit des Kautschuks stützen. Verf. hält es für durchaus unstatthaft, die Resultate der Untersuchung bestimmter Latexarten ohne weiteres zu verallgemeinern. *Alexander.*

I. C. Harries. Zur Kenntnis der Kautschukarten. Über den Weberschen Dinitrokautschuk. (Berl. Berichte **38**, 87—90. 21./1. 1905.)

Nach den Angaben C. O. Webers (Berl. Berichte **35**, 1947) entsteht bei Einwirkung von gut getrockneten Untersalpetersäuregas auf Kautschukarten ein gelbes, in Essigester und Aceton sehr leichtlösliches Produkt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(NO_2)_2$. Verf. hat die Angaben Webers nachgeprüft und bei häufig wiederholten Versuchen mit sorgfältig gereinigtem Parakautschuk niemals ein Produkt von der angegebenen Zusammensetzung erhalten. Die Zusammensetzung des nach Weber dargestellten Produktes nähert sich vielmehr der Zusammensetzung des vom Verf. früher beschriebenen löslichen Nitrosits $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, das auch übereinstimmende Eigenschaften aufweist. Die von Weber gezogenen Schlußfolgerungen für die Verwertbarkeit des sogenannten Dinitroproduktes zur Analyse des Kautschuks sind deshalb mit Vorsicht aufzunehmen. (Vgl. dazu die denselben Gegenstand betreffende Veröffentlichung des Referenten: Diese Z. **18**, 164—168 [1905].)

Im Verlauf dieser Untersuchungen fand Verf., daß die Zeitdauer, während welcher N_2O_4 mit der Kautschuklösung in Berührung bleibt, wie bei den früher beschriebenen Nitrositen, von wesentlichem Einfluß auf Zusammensetzung und Eigenschaften der Produkte ist. Wahrscheinlich entstehen bei längerer Einwirkung von N_2O_4 dieselben Produkte, wie bei der sogenannten rohen salpetrigen Säure, doch scheinen mit N_2O_4 weit schwieriger konstant zusammengesetzte Produkte erhalten werden zu können, als mit salpetriger Säure. *Alexander.*

C. Harries. Zur Kenntnis der Kautschukarten. Über Abbau und Konstitution des Parakautschuks. (Berl. Berichte **38**, 1195—1203 [1905].)

Bei der weiteren Untersuchung des Abbaues des Parakautschuks durch Ozon hat sich herausgestellt, daß durch Zerlegung des primär entstehenden Ozonides $C_{10}H_{16}O_6$ nur Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure entsteht. Es wird weder Aceton, noch ein anderer Aldehyd oder eine andere Säure gebildet. Die früher beschriebene Verbindung F. 107° ist keine eigentliche Säure, sondern ein Superoxyd des Lävulinaldehyds von sauren Eigenschaften und besitzt die Formel

$$\begin{matrix} O:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:O \\ \ddot{O}\text{———————————}\ddot{O} \end{matrix}$$

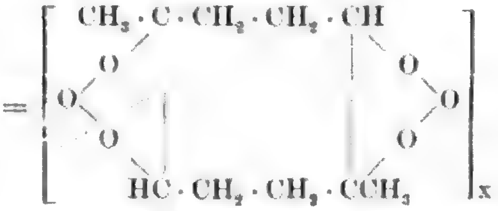
Es entsteht aus dem Kautschukozonid nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O_6 = \begin{matrix} O:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:O \\ \ddot{O}\text{———————————}\ddot{O} \end{matrix}$$
$$+ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO\,.$$

Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt das Lävulinaldehydperoxyd weiter in Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure und H_2O_2.

Da sich bei der Spaltung des Kautschukozonides mit Wasser nur Lävulinaldehyd bildet, so muß der Kautschukkohlenwasserstoff einen Kohlenstoffring besitzen und nicht, wie bisher angenommen wurde, eine offene Kohlenstoffkette. Mit reinem Kautschukozonid ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben der Molekulargröße $C_{10}H_{16}O_6$ entsprechende Zahlen. Es muß demnach die Reaktion in folgender Weise verlaufen.

$$(C_{10}H_{16})_x + \text{Ozon}$$
Parakautschuk



Kautschukozonid

$$= \left[\begin{matrix} O:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:O \\ \ddot{O}\text{———————————}\ddot{O} \end{matrix}\right]_x$$
Lävulinaldehydperoxyd

$$+ (CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO)_x$$
Lävulinaldehyd

Es ergibt sich daraus, daß dem Parakautschuk selbst die Strukturformel

$$\left[\begin{matrix} CH_3\cdot \ddot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \ddot{C}H \\ H\ddot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \ddot{C}CH_3 \end{matrix}\right]_x$$

zukommen muß. Er gehört demnach zu einer in der Natur bisher nicht beobachteten Körperklasse nämlich der Gruppe der hydrierten Achtringe, und stellt das 1,5-Dimethylcyklooktadien (1,5) dar. Die beiden bei der Oxydation den Lävulinaldehyd liefernden Reste $CH_3.\ddot{C}.CH_2.CH_2.\ddot{C}H$ könnten noch in einer anderen Weise zusammentreten. Die angegebene Formel trägt jedoch allein der Konstitution der bei der trockenen Destillation des Parakautschuks entstehenden Produkte Isopren und Dipenten Rechnung. Aus der angegebenen Formel geht hervor, daß der Kautschuk kein Polymeres des Isoprens, eines Kohlenwasserstoffs mit verzweigter Kette, sondern ein Polymeres eines Kohlenwasserstoffrestes mit gerader Kette, des Pentadiënyls, $CH_3.\ddot{C}.CH_2.CH_2.CH:$ ist. Der vom Isopren abgeleitete Name Polypren entspricht deshalb nicht dem wirklichen Zusammenhange. Aus der Formel geht fernerhin hervor, daß der Kautschuk, wie es tatsächlich der Fall ist, optisch inaktiv sein muß, da die Formel kein asymmetrisches C-Atom enthält. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung scheinen dem Verf. eine neue Stütze für die Annahme zu bieten, daß in der Pflanze die Zuckerarten die Quelle für alle anderen chemischen Produkte bilden, da nach ihnen auch der Kautschuk als ein Umwandlungsprodukt der Zuckerarten erscheint. Zuckerarten, wahrscheinlich vorwiegend die Pentosen, werden zu Resten C_5H_8 reduziert und diese kondensieren sich in statu nascendi zum Komplex $(C_{10}H_{16})_x$. *Alexander.*

Rudolf Ditmar. Über Quellungsmittel für trockenen mastizierten Parakautschuk. (Gummi-Ztg. **19**, 831—833. Dresden.)

Analoge Versuche wie mit Schwefelkohlenstoff (vgl. das vorstehende Referat) hat Verf. noch mit anderen Quellungsmitteln ausgeführt. Diese haben ergeben, daß die besten Quellungsmittel für trockenen, gut mastizierten Parakautschuk bei 15° Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind. Dann kommen in der angegebenen Reihenfolge Toluol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroleumbenzin. Ein schlechtes Quellungsmittel in jeder Beziehung ist Äther. (Eine Verallgemeinerung seiner Resultate hält Verf. nicht für statthaft.) *Alexander.*

Rudolf Ditmar. Der Schwefelkohlenstoff als Quellungsmittel für Kautschuk. (Gummi-Ztg. **19**, 578—581, 608—612. Dresden.)

Verf. hat quantitative Untersuchungen über das Quellungsvermögen des Kautschuks in Schwefelkohlenstoff ausgeführt. (Verf wendet den Ausdruck „Quellungsvermögen" an, weil bei Kolloiden von Lösungsvermögen in dem bei Kristalloiden üblichen Sinne nicht gesprochen werden kann.) Die Resultate sind in einer Anzahl von Kurven graphisch dargestellt. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Quellungstendenz des Kautschuks für Schwefelkohlenstoff von der chemischen und physikalischen Zusammensetzung des Kautschuks abhängig ist. Dabei werden folgende Einzelheiten konstatiert: 1. Trockener Rohpara quillt schwerer als Reindimethyloktadiën $C_{10}H_{16}$ (durch Aceton entharzter und durch sechsmaliges Ausfällen aus Chloroformlösung gereinigter Para) und viel leichter, als trockener entharzter Para. Feuchter Rohpara bildet eine Emulsion, welche nach kürzerer Zeit mehr Kautschuk enthält als die gleiche Quellung des trockenen Rohpara, nach längerer Zeit dagegen schwerer, ja überhaupt nicht weiter abquillt. Dasselbe gilt vom feuchten mastizierten (auf Walzen behandelten) Kautschuk. 2. Verschiedene Kautschuksorten (entharzt) sind, je nach ihrer Polymerisationsstufe (besser, je nach ihrem Multiplum von $C_{10}H_{16}$), verschieden quellbar; dasselbe gilt auch von einer und derselben Sorte. 3. Je mehr Harz eine Sorte enthält, desto leichter quillt sie in CS_2. 4. Die Kautschukstruktur verzögert die Quellungstendenz, daher turgesziert mastizierter Kautschuk rascher als trockener Rohpara. Durch die Mastifikation des Kautschuks wird sowohl die Struktur, wie der Multiplikationsgrad verändert. 5. Reindimethyloktadiën quillt leichter, als mastizierter trockener Para. 6. Geringer O-Gehalt beeinflußt die Quellungstendenz für CS_2 nicht sehr. 7. Bewegung des Quellungsmittels erhöht die Turgeszenz bedeutend. 8. Der Quellungsvorgang zerfällt deutlich in zwei Phasen: in ein Aufquellen und ein Abquellen des Kolloids. Während Verf. „Aufquellen" im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes gebraucht, bezeichnet er mit „Abquellen" den Vorgang des völligen Verschwindens der aufgequollenen Stücke. „Abquellung" bezeichnet den Anteil der Flüssigkeit, der keine mit bloßem Auge wahrnehmbaren Stücke mehr enthält. In der merkwürdigen Phase des Aufquellens erblickt Verf. ein Hauptcharaktersitikum eines organischen Kolloides. Das Abquellen der Kolloide könnte noch am ehesten mit dem Ausdruck „Lösung" bezeichnet werden. Wärme begünstigt das Aufquellen, verzögert aber das Abquellen des Kautschuks. 9. Größere oder geringere Elastizität eines und desselben Kautschuks beeinflußt die Turgeszenzkurve in keiner Weise. Das Gleiche gilt für nicht allzu große Dicken. *Alexander.*

Rudolf Ditmar. Die kolloidisierende Wirkung des Kautschuks auf Selen. (Gummi-Ztg. **19**, 766 bis 767. Dresden.)

Donau (Sitzber. der K. K. Akademie d. Wissenschaft, Wien, Januar 1905) hat die Beobachtung gemacht, daß die rote Färbung einer kolloidalen Goldlösung nach mehrmaligem Schütteln in einem mit den bloßen Fingern verschlossenen Reagensglase in Blau umschlägt, daß dieser Farbumschlag aber nicht eintritt, wenn die Lösung vorher mit Kork in Berührung war. Diese Tatsache veranlaßte den Verf. zu untersuchen, ob organische Kolloide die Eigenschaft besitzen, ihren kolloidalen Zustand auf andere nicht kolloidale Elemente zu übertragen, diese zu kolloidisieren. Wird eine Lösung von Hausenblase mit einigen Tropfen Goldchloridlösung versetzt, so tritt bei kurzem Erwärmen blutrote Färbung ein. Bei Zusatz von zuviel Goldchloridlösung färbt sich die Hausenblasenlösung zuerst violett, dann schwarz, genau so, wie es bei Glasflüssen der Fall ist. Wendet man anstatt Goldchlorid feinverteiltes metallisches Gold an, so bleibt die Kolloidisation des Goldes aus. Um zu versuchen, ob auch Kautschuk eine kolloidisierende Wirkung auszuüben vermag, mastizierte Verf. 70 g gut gewalzten Parakautschuk mit 11,5 g amorphem, glasigem, fein pulverisiertem, schwarzem Selen. Dabei gab sich die kolloidale Influenz dadurch deutlich zu erkennen, daß der Kautschuk die dunkelrote bis rotbraune Färbung des kolloidalen Selens annahm. Der zweite Versuch unterscheidet sich von dem ersten dadurch, daß der Kautschuk eine direkte kolloidisierende Wirkung auf ein Element ausübt, während beim ersten Versuche die Hausenblase nur nach vorangegangener Reduktion als „Solbildner" wirkt. Dieser Versuch bildet eine Stütze für die von C. O. Weber aufgestellte Hypothese, daß der Schwefel im vulkanisierten Kautschuk in kolloidaler Form enthalten sei. Verf. hat auch untersucht, ob Selen Kautschuk zu vulkanisieren vermöge. Diese Versuche verliefen negativ. *Alexander.*

Joseph Torrey. Eine vollkommen neue Methode zur Bestimmung von Kautschuk. (The India Rubber Journal **30**, 417. 9./10. 1905.)

Zur Bestimmung von Kautschuk, speziell in vulkanisierten Kautschukprodukten, empfiehlt Verf. die folgende kolorimetrische Methode, die darauf beruht, daß Kautschuk beim Erwärmen mit HNO_3 in einen in Alkali mit tiefroter Farbe löslichen Körper übergeführt wird.

0,1 g reiner, gefällter Kautschuk wird in einem Reagenzglase mit 2 ccm reiner HNO_3 (D. 1,42) versetzt und im Wasserbade auf 50—60° erwärmt, bis die Einwirkung vollkommen vorüber ist, dann wird noch 20 Minuten lang auf 95—100° erhitzt. Nun werden 10 ccm Wasser und 20 ccm NaOH-Lösung (1 : 4) zugesetzt, vorsichtig gemischt und nochmals

Digitized by Google

10 ccm Wasser zugefügt. Darauf wird filtriert und das Filter ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Das Filtrat wird auf 250 ccm gebracht und ca. 100 ccm in ein Reagenzglas von annähernd 120 ccm Fassungsvermögen gebracht. Diese 0,1 g Kautschuk in 250 ccm enthaltende Vergleichsflüssigkeit ist strohgelb gefärbt.

Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung ist es erforderlich, wie bei den üblichen Methoden, die zu untersuchende Probe durch Extraktion mit Aceton, Pyridin und alkoholischen NaOH von organischen Beimengungen zu befreien. Von der so vorbereiteten Probe wird 0,1 g genau in der beschriebenen Weise mit HNO_3 (D. 1,42) behandelt, mit den gleichen Mengen Wasser und NaOH versetzt, filtriert und das Filter ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung (oder, wenn die Färbung sehr tief ist, nur die Hälfte derselben) wird in einem Reagenzglase von demselben Durchmesser, wie beim Vergleichsrohre, mit Wasser unter beständigem Rühren versetzt, bis die Färbung mit der Färbung der Vergleichsflüssigkeit übereinstimmt. Das Volumen der Versuchslösung wird dann gemessen. Der Prozentgehalt der Probe an Kautschuk (P) wird nach der Gleichung $P = \frac{aV}{250}$ berechnet. V bedeutet das Volumen der Versuchslösung bei dem Punkte, wo ihre Färbung mit der Vergleichslösung übereinstimmt, a ist gleich 100% weniger dem prozentualen Gesamtverlust, den die Probe bei den vorangegangenen Extraktionen erlitten hat. Ist nur die Hälfte der Lösung verdünnt worden, so ist das Resultat zu verdoppeln. Die Resultate sind gut. Duplikatsbestimmungen stimmen in der Regel innerhalb 0,5% überein. Der Mineralgehalt der Proben kann durch Differenz bestimmt werden. *Alexander.*

Joseph Torrey. Ergänzende Notiz über die Bestimmung von Kautschuk. (Vgl. das vorst. Ref.) The India Rubber Journal **30**, 467. 23./10. 1905.)

Die Vergleichslösung braucht nicht für jede Bestimmung frisch bereitet zu werden. Vor direktem Sonnenlicht geschützt, ist sie ca. 10 Tage unverändert haltbar, verblaßt aber dann und kann nicht mehr verwendet werden. Verf. weist sodann auf die Schwierigkeit der Probenahme hin und empfiehlt, in wichtigen Fällen mehrere voneinander unabhängige Bestimmungen auszuführen und das Mittel derselben zu nehmen. Nachdem es durch die angegebene Methode möglich geworden ist, den Kautschukgehalt einer Probe innerhalb 1% in einfacher Weise zu bestimmen, hält es Verf. für erforderlich, daß eine ebenso einfache Methode für die Bestimmung des Vulkanisationskoeffizienten aufgefunden wird. Verf. ist der Meinung, daß sich eine solche Methode nicht auf eine direkte Schwefelbestimmung, sondern auf die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks gründen müsse, und stellt Mitteilungen, die zur Lösung dieses Problems dienen können, in Aussicht. Am Schluß beschreibt Verf. einen für die Extraktion von Kautschukproben besonders geeigneten Extraktionsapparat (im Original abgebildet). *Alexander.*

S. Axelrod. Über Löslichkeit verschiedener Kautschuksorten in Benzin. (Dresd. Gummiztg. **19**, 1053. 1905.)

Verf. weist zunächst darauf hin, daß die Kautschuktechnik aus den meisten bekannten Angaben über die Löslichkeit des Kautschuks wenig Nutzen ziehen könne, weil 1. Benzin, das in der Technik gebräuchlichste Lösungsmittel bei den Untersuchungen vollständig vernachlässigt wurde, und 2. weil es an einer näheren Kennzeichnung der auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel geprüften Kautschuksorten fehlt. Besonders ist die Angabe des Harzgehaltes der untersuchten Kautschuksorte von Wichtigkeit. Sodann beschreibt Verf. Versuche zur Aufklärung des Verhaltens verschiedener Kautschuksorten gegen Benzin. Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Zunächst wurden aus verschiedenen (gewaschenen und im Vakuum getrockneten) Kautschuksorten und Benzin (D. 0,6898, Kp. 60—120°) Lösungen von bekannter Konzentration hergestellt und dann deren Konsistenz bestimmt. Zur Bestimmung der Konsistenz benutzt Verf. ein im Original abgebildetes und näher beschriebenes Viskosimeter (zu beziehen von Dr. Rob. Muencke, Berlin, Luisenstraße), und zwar wird die Zeit in Sekunden ermittelt, während welcher 100 ccm der Lösung aus dem Viskosimeter ausfließen. Die gefundene Anzahl Sekunden wurde durch die vorher für 100 ccm Benzin mit 4,5 Sekunden bestimmten Ausflußzeit dividiert und die so gefundene Zahl Ausflußgrad oder Viskositätsgrad der Lösung (von der betreffenden Konzentration) genannt. Die Ergebnisse der Untersuchung harzhaltiger und entharzter Kautschuksorten sind tabellarisch zusammengestellt und können im Auszug nicht wiedergegeben werden. Im allgemeinen besitzen die Lösungen entharzter Kautschuke eine niedrigere Konsistenz als diejenigen der harzhaltigen. Nach Ansicht des Verfs. würde es durch Vergleich des Viskositätsgrades einer gegebenen, aber entharzten Kautschuksorte mit demjenigen einer Para fine hard cure-Lösung möglich sein, deren Verwendbarkeit zur Herstellung von Lösungen zu bestimmen. Je mehr die Konsistenz der Lösungen sich derjenigen der Paralösung bei demselben Viskositätsgrade nähert, desto vorteilhafter wird die Verwendung dieser Kautschuksorte zur Herstellung von Lösungen sein. *Alexander.*

S. Axelrod. Über Löslichkeit verschiedener Kautschuksorten in Benzin. (Dresd. Gummiztg. **20**, 105. 1905. Vgl. das vorst. Ref.)

Um die Frage zu beantworten, ob die in Benzin nicht löslichen Bestandteile und Harze irgend welchen Einfluß auf die Viskosität der Lösungen ausüben, wurden Lösungen derselben Kautschuksorten in hochsiedendem Benzol dargestellt. Alle Lösungen waren (im Gegensatz zu den trüben Benzinlösungen) beinahe vollständig klar und durchsichtig, bernsteingelb bis dunkelbraun. Nach dem Viskositätsgrad geordnet, ist die Reihenfolge der untersuchten Kautschuksorten dieselbe, wie bei den Benzinlösungen. Damit scheint die obige Frage im negativen Sinne beantwortet zu sein. Verf. behält sich noch eine eingehendere Prüfung derselben vor. Die Übereinstimmung der Reihenfolge der Kautschuksorten in den beiden Tabellen, in denen Benzin- und Benzollösungen dem Viskositätsgrade nach zusammengestellt wurden, läßt vermuten, daß die Reihenfolge nicht durch die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt wird, sondern nur eine be-

Digitized by Google

stimmte Eigenschaft des Rohkautschuks wiedergibt. Tatsächlich entspricht die Stellung jeder einzelnen Sorte in den Tabellen der Qualität, welche diese Sorte erfahrungsgemäß besitzt. Die Benzollösungen zeigen durchweg eine höhere Konsistenz bei demselben Kautschukgehalte, als die Lösungen in Benzin, was die Befunde von D i t m a r bestätigt.

Alexander.

Fritz Frank und A. Zahn. Kautschukscheiben für Flaschenverschlüsse. (Dresd. Gummiztg. **19**, 1009. 1905.)

P o n d, ein englischer Arzt, hat die in Kautschukscheiben für Flaschenverschlüsse enthaltenen Antimonverbindungen als die Ursachen schwerer Gesundheitsschädigungen hingestellt. Nach dem der eine der Verf. schon vorher (Dresd. Gummiztg. **19**, 954) gegen diese Angaben polemisiert hatte, veröffentlichen Verff. die Resultate einer Reihe von Versuchen, aus denen zweifellos die Unschädlichkeit des in den Flaschenscheiben enthaltenen Goldschwefels hervorgeht. Durch 1%ige HCl, 1%ige K_2CO_3-Lösung und durch Wasser konnte auch bei 400stündiger Einwirkung bei 40—50° kein Antimon aus den Flaschenscheiben herausgelöst werden, und erst bei 200stündigem Kochen mit 5%iger K_2CO_3-Lösung gelang es, aus 5 Verschlußringen, die durchschnittlich je 0,7825 g wogen und 4,62% Sb_2S_5 enthielten, 0,002 g Sb herauszulösen. Da P o n d 3 g Sb als für den Menschen noch zulässige Gabe bezeichnet, ist es unmöglich, daß vom menschlichen Organismus aus Flaschenscheibenresten, die mit den Getränken zugeführt werden könnten, Antimon in einer die Gesundheit beeinträchtigenden Menge aufgenommen wird. *Alexander.*

C. Virchow. Über die vermeintliche Löslichkeit des Antimons der roten Kautschukscheiben in Wasser. Als weitere Abwehr der P o n d schen Behauptungen. (Dresd. Gummiztg. **20**, 3. 1905.)

Da die für den Sachverständigen von vornherein als unzutreffend sich kennzeichnenden Behauptungen P o n d s (vg. das vorstehende Ref.) durch die Verbreitung, die sie in Tageszeitungen gefunden haben, eine gewisse Beunruhigung der öffentlichen Meinung hervorgerufen haben, hat auch Verf. die Materie einer experimentellen Prüfung unterzogen. Bei seinen Versuchen legte Verf. den Schwerpunkt auf die Feststellung der Gewichtsabnahme, die Flaschenscheiben (neue und gebrauchte) bei der Behandlung mit Wasser, sowie mit Selterswasser erleiden. Die erhaltenen Resultate zeigen unzweideutig, daß guter (roter) Gummi gegen schwache Agenzien, um die es sich bei den in Frage kommenden Trinkflüssigkeiten (Bier, Selterswasser, Milch) nur handelt, vollkommen widerstandsfähig ist. Die Prüfung der Flüssigkeiten auf Antimon ergab in allen Fällen ein vollkommen negatives Resultat.

Alexander.

Carl Otto Weber. Die Funktion der Bleiglätte in der Vulkanisation. (Gummi-Ztg. **19**, 272—276. 6./1. 1905.)

Entgegen den Ausführungen von S c h u l z e (Gummi-Ztg. **18**, 749) hält Verf. die schon früher von ihm vertretene Ansicht aufrecht, daß Bleiglätte bei der Vulkanisation von Kautschukmischungen ausschließlich als Schwefelüberträger wirke. Die den Mischungen zugesetzte Bleiglätte stellt nicht, worauf Verf. schon wiederholt hingewiesen hat, als solches das katalytische Agens dar. Die Wirkung ist vielmehr an die Gegenwart von PbS gebunden. Erst wenn sich aus der Bleiglätte unter dem Einflusse des freien Schwefels PbS gebildet hat, erfolgt die Vulkanisation. Bleibt die Bildung von PbS aus, was, wie Verf. durch Versuch festgestellt hat, in vielen Fällen eintreten kann, so findet auch keine Vulkanisation statt. Auf welche Weise die Schwefelübertragung bewirkt wird (durch intermediäre Bildung von Bleipolysulfiden?) muß noch ermittelt werden. Daß die spezifische Wirkung der Bleiglätte nicht, wie S c h u l z e annimmt, teils auf das große Wärmeleitungsvermögen der Bleiglätte, teils auf die Bildung von Bleiseifen aus den Kautschukharzen zurückgeführt werden kann, geht daraus hervor, daß Füllmaterialien von ähnlichem Wärmeleitungsvermögen (ZnO, Fe_2O_3) die spezifische Wirkung der Bleiglätte nicht zeigen, und daß Kautschukharze, besonders bei den während der Vulkanisation vorhandenen Versuchsbedingungen nur in sehr geringem Umfange verseifbar sind.

Alexander.

Werner Esch. Bleiglätte und Vulkanisation. (Dresd. Gummiztg. **19**, 977. 1905; vgl. vorst. Ref.)

Verf. wendet sich gegen die von C. O. W e b e r aufgestellte Behauptung, daß die spezifische Wirkung der Bleiglätte bei der Vulkanisation nur dann eintrete, wenn vor der Vulkanisation die Bildung von Bleisulfid erfolge. Wird einer schwer vulkanisierbaren Mischung an Stelle von Bleiglätte, Bleisulfid zugesetzt, so tritt die der Bleiglätte eigentümliche Wirkung nicht ein. Unter Bedingungen, bei denen sonst nur bei Gegenwart von Bleiglätte Vulkanisation erfolgt, unterbleibt die Vulkanisation auch bei Gegenwart von PbS. Bleisulfid gibt auch nicht Spuren von Schwefel an Kautschuk ab. Verf. ist der Meinung, daß Bleiglätte nicht auf die Nebenbestandteile des Kautschuks, sondern auf den Kautschukkohlenwasserstoff selbst eine bestimmte Einwirkung ausübt, und daß dieser Einwirkung die spezifische Wirkung der Bleiglätte zuzuschreiben sei.

Alexander.

H. B. Almeidina. (Gummi-Ztg. **19**, 957. 1905. Dresden.)

Unter dem Namen A l m e i d i n a oder E u p h o r b i a kommt seit ca. 23 Jahren ein Produkt in den Handel, das seit kürzerer Zeit in verstärktem Maße technische Verwendung findet. Das seiner chemischen Natur nach noch nicht erforschte Produkt stammt von der in Angola heimischen Euphorbiacee Euphorbia rhipsaloides Welws. Verf. ist der Ansicht, daß das durch Erhitzen von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen befreite Produkt keine ungünstige, d. h. verhärtende Wirkung auf Gummimischungen ausübt, wohl aber das rohe Produkt.

Alexander.

S. Axelrod. Almeidina. (Gummi-Ztg. **19**, 1079. 1905. Dresden.)

Das unter diesem Namen in den Handel kommende Produkt sieht äußerlich einer großen, geschälten Kartoffel ähnlich und führt deshalb in England den Namen „Potatoes". Es stammt nicht nur aus Angola (vgl. das vorstehende Ref.), sondern wird auch in Ägypten, Arabien und auf den Kanarischen Inseln gewonnen. Stammpflanze isz nach B e r g

Digitized by Google

Euphorbia resinifera Berg. Nach Untersuchung des Verfs. ist es identisch mit dem Produkt, das unter dem Namen „Euphorbium" medizinische Verwendung findet, und enthält Kautschuk 18—25%, Harze 70—80%, Asche 10—12%, W. 2—3%. *Alexander.*

Pontio. Nachweis und Bestimmung bituminöser Substanzen in Guttapercha. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 57—58. 15./2. 1905.)

Für den Nachweis und die Bestimmung von bituminösen Stoffen in damit verfälschter Guttapercha bedient sich der Verf. der Tatsache, daß einerseits diese Stoffe in Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff vollständig, in siedendem Äther zu 38% löslich sind, während andererseits Guttapercha auch von siedendem Äther vollständig gelöst wird. Man extrahiert die Guttapercha erst 12 Stunden mit siedendem Äther und wägt den Rückstand. Dann extrahiert man den Rückstand weiter mit Petroläther oder Benzol usw. und wägt die zurückbleibenden unlöslichen Verunreinigungen. Die Menge der bituminösen Substanzen findet man nach der Formel:

$$R = \frac{62\,b}{100} + m$$

worin bedeutet R den Gesamtrückstand nach der Ätherextraktion, b die bituminösen Stoffe und m das in Petroläther ungelöst Gebliebene. *F.*

A. B. Stevens. Stickstoff in Gummiarten. (Am. Journal of Pharmacy, **77**, 255—260. 1905.)

Untersuchungen, welche Verf. in dem pharmazeut. Institut der Universität Bern in bezug auf japan. Lack, ein Produkt von Rhus vernicifera, ausgeführt hat, haben Veranlassung gegeben, den Stickstoffgehalt auch anderer Gummiarten zu studieren. Die Ergebnisse haben Verf. zu folgenden Schlußfolgerungen geführt: Alle Gummiarten enthalten Stickstoff, entweder in Verbindung oder inniger Assoziation. Alle echten löslichen Gummiarten besitzen in höherem oder geringerem Grade die Eigenschaften von Enzymen. Bei einer Vergleichung der Stärke der Pyrrolreaktion mit der Tätigkeit des Enzymes ergibt sich, daß die letztere von der Menge des in dem Gummi enthaltenen Stickstoffes abhängig ist. Falls Enzyme und Gummi zwei verschiedene Stoffe sind, so existiert gegenwärtig keine bekannte Methode, sie zu trennen. Da Gummi oder die daraus gewonnenen Säuren nicht vollständig frei von Stickstoff dargestellt werden können, so bedürfen frühere Elementaranalysen der Bestätigung. Es ist möglich, daß in einigen Fällen die vorhandene Menge Stickstoff so gering gewesen ist, daß das Verhältnis von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nicht wesentlich berührt worden ist. *D.*

Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzmittels. (Nr. 160 120. Kl. 39b. Vom 10./1. 1904 ab. Dr. Heinrich Spatz in Schöneberg und Horst Tiehsen in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzmittels, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine Lösung von Bernsteinkolophonium in Rizinusöl Schwefel bei höherer Temperatur zur Einwirkung gebracht wird, worauf nach dem Erkalten eine aufeinander folgende Behandlung mit Ozon und Chlorschwefel, in letzterem Falle bei Gegenwart eines Lösungsmittels (Benzol), und Calciumcarbonat stattfindet. —

In 1 kg Rizinusöl werden durch Erhitzen auf etwa 180° ungefähr 100 g Bernsteinkolophonium gelöst. Man setzt etwa 45 g Schwefelblüte allmählich hinzu, während die Temperatur auf etwa 180° gehalten wird. Der Zusatz der angegebenen Menge Schwefelblüte und das Erhitzen dauert etwa 4 Stunden. Man läßt erkalten und leitet Ozon durch die Masse, bis diese zähe und kautschukähnlich geworden ist. Man fügt dann auf 1 kg unter Zufügung von 150 g Calciumcarbonat und 120 g Benzol etwa 100 g Chlorschwefel hinzu und sorgt dafür, daß die Temperatur immer unter 0°, vorteilhaft unter —6° ist. Der Zusatz des Chlorschwefels muß langsam in Portionen erfolgen, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden. Das gebildete Chlorcalcium und etwa vorhandene Salzsäure werden durch Waschen mit Wasser entfernt. Durch Quetschen zwischen Kalanderwalzen, von denen die eine erhitzt, die andere kalt ist, erhält man eine Masse, die dem natürlichen Kautschuk sehr ähnlich ist. Einzelne Stadien des Verfahrens sind zwar nicht neu, jedoch wird durch die vorliegende besondere Kombination und die Wahl bestimmter Ausgangsmaterialien ein Produkt erhalten, das dem natürlichen Kautschuk besonders ähnlich ist und die bekannten Surrogate an Elastizität und Haltbarkeit erheblich übertrifft. *Karsten.*

II. 10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin.

J. Lahache. Über Marseiller Ölfabrikation: Koprah und gereinigte Kokosbutter. (Revue générale de Chimie No. **20**, 309. Oktober 1905.)

Im Jahre 1878 hatte Marseille den Höhepunkt seiner Ölindustrie erreicht; aber seitdem ist unter dem Einflusse des Wettstreits mit anderen Orten und Ländern ein sehr bedeutender Rückgang zu verzeichnen gewesen. In einem einzigen Erzeugnisse hat seit 1898 ein ganz besonderer Aufschwung stattgefunden, nämlich in Kokosbutter. — Verf. beschreibt zunächst die Kokospalme und betont dabei, daß sie wohl ein tropischer, aber keineswegs ein Küstenbaum sei, und zwar sei sie der wertvollste Baum der Tropen. Was insbesondere das Kokosfett anlangt, so wird dasselbe schon seit längerer Zeit zu einem Speisefett verarbeitet, hauptsächlich nach den Verfahren von Schlink und von Bang und Billing. Von Marseille aus kommt ein solches Speisefett unter dem Namen Taline in den Handel und ist zur Zeit ein vollkommenes Speisefett geworden, während es anfangs noch einen besonderen Geschmack besaß, der es für die Küche minder geeignet erscheinen ließ. Die Marseiller Kokosbutterfabrikation ist jetzt die bedeutendste der Welt (40 000 t Koprah roh, 22 000 t gereinigt im Jahre). Der neue Industriezweig hat rückwirkend die Kultur der Kokospalme und die Gewinnung des Rohfettes günstig beeinflußt; die beste Koprah wird bereits in besonderen Trockenapparaten mittels heißer Luft getrocknet, statt wie früher an der Luft oder über Feuer. Das Aus-

Digitized by Google

pressen erfolgt in Marseille mit Pressen, die einen Druck von 300 kg auf den qcm ausüben. Der Ertrag steigt bis 40%. Die Kuchen werden dann noch einmal nach Zusatz von Wasser ausgepreßt (10—16%). Der Gesamtfettgehalt der trocknen Koprah beträgt 63—70%. Das gereinigte Kokosöl, frei von freier Fettsäure und von flüchtigen Glyceriden, hat bei 100° D = 0,863, schmilzt bei 26° und erstarrt bei 25,5° und besitzt die Jodzahl 8,7. Durch Kristallisation und Abpressen kann man dieses Fett noch in unter 26° schmelzendes Oleolaurin und über 26° (bis zu 33°) schmelzendes Stearolaurin scheiden. Die Preßkuchen (jährlich etwa 60 000 t) sind ein gesuchtes Viehfutter mit 8,5—9% Fett und 3% Gesamtstickstoff, sowie 4,75% Asche. Die Asche enthält u. a. 21,4% P_2O_5 und 46,4% K_2CO_3, daneben Chloride und Sulfate von Ca, Mg, Al und Fe, sowie etwas Kieselsäure. *Bo.*

F. Utz. Ist der wässerige Auszug der Macis optisch aktiv? (Apothekerztg. **20**, 971. 2./12. 1905. Würzburg.)

Verf. bestätigt, wie auch andere Autoren vor ihm, die optische Aktivität wässeriger Auszüge entfetteter Macissorten. Alle 12 von ihm untersuchten Proben lieferten Lösungen, die eine rechtsdrehende Wirkung auf das polarisierte Licht ausübten. Die geringste Drehung war +1,0°, die größte +2,4° (26,048 g : 100 ccm). *Fritzsche.*

Die Zubereitung von Knochenöl. (The Oil And Colourman's J. **28**, 997. 30./9. 1905.)

Verf. beschreibt ausführlich, an der Hand einer Apparatskizze, die Behandlung des rohen Knochenöls mit Dampf, Sodalösung und Kaliumdichromat und rauchender Salzsäure, die Ausbeuten gibt er zu 65 bis 70%, den Verlust des Verfahrens zu nur 3—5% an. *Bucky.*

Japanisches Fischöl. (The Oil And Colourman's J. **28**, 1198. 21./10. 1905.)

Verf. schildert Gewinnung und Reinigung des aus einer Sardinenart gewonnenen japanischen Öls, das zur Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt wird. Die schwereren Bestandteile werden bei der Reinigung von den übrigen getrennt und werden wie Schweinefett verwendet. *Bucky.*

Frederick Belding Power und **Marmaduke Barrowcliff. Die Bestandteile der Samen von Hydnocarpus Wightiana und Hydnocarpus anthelmintica. Isolierung einer Homologen der Chaulmoograsäure.** (Proc. Chem. Soc. **21**, 175 bis 176. 9./6. [1./6.] 1905. London.)

In China und Westindien finden seit langem die fetten Öle der Samen von H. Wightiana und H. anthelmintica dieselbe medizinische Verwendung wie Chaulmoograöl. Das veranlaßte Verff., die fetten Öle beider Hydnocarpusarten zu untersuchen, und sie fanden folgende Werte: Nr. 1 betrifft H. Wightiana, Nr. 2 H. anthelmintica (s. die Tabelle).

Chemisch wie physikalisch gleichen beide Öle dem Chaulmoograöl. Sie bestehen aus Glyceriden der Chaulmoograsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, und einer allen drei Ölen gemeinsamen, der letzterwähnten homologen Säure der H y d n o c a r p u s s ä u r e, $C_{16}H_{28}O_2$. Eigenschaften dieser neuen Säure: Kristallform-Blättchen, F. 60°, $[\alpha]_D$ +68° in Chloroform. Der Methyl- und Äthylester sind farblose Öle. Ersterer Kp_{19}. 200—203°, $[\alpha]_D$ + 62,4°; letzterer Kp_{19}. 211°, $[\alpha]_D$ +51,6° in Chloroform. Das Carbamid bildet in Alkohol Nadeln vom F. 112—113°, $[\alpha]_D$ 30° + 70,2° in Chloroform. Außer den erwähnten Säuren scheint das Öl von H. Wightiana noch Spuren einer oder mehrerer Säuren der Linol- bzw. Linolensäurereihe, das Öl von H. anthelmintica Spuren von Öl- und Palmitinsäure als Nebenbestandteile zu besitzen. *Fritzsche.*

August Schroeder. Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischer Fette und Öle. (Mitteilung aus pharm. Inst. der Univ. zu Straßburg. Ar. d. Pharmacie **243**, 628—640. 28./11. [28./10.] 1905. Straßburg.)

Der Auszug der Inaugural-Dissertation des Verfs. enthält unter anderem folgende Zahlenangaebn über:

I. das Fett aus den Samen von „Lepidadenia Wightiana Nees" Tangkalakfett;
II. das Öl aus den Samen von „Strychnos Nux vomica";
III. das Öl aus den Samen von „Hevea brasiliensis Müller";
IV. daß Öl aus der Wurzel von „Polygala Senega L.".

	I.	II.	III.	IV.
Ausbeute in %	51,0	4,2	24,32	4,55
Verseifungszahl	268,2	159,65	198,15	193,83
Jodzahl	2,28	64,2	117,63	78,37
Reichert-Meißlzahl	1,47	1,67	—	6,43
Hehnerzahl	76,05	94,86	95,06	85,80
Säurezahl I	3,35	27,4	57,4	37,9
„ II	8,82	69,20	—	—
Glycerin in %	13,03	8,67	9,49	8,30
Unverseifbares in %	1,44	16,93	0,71	12,78

Unter Säurezahlen I und II sind Bestimmungen zu ganz verschiedenen Zeiten zu verstehen. Die eingeschlagenen Methoden sind im Text ersichtlich. Zu II, III und IV lauten die Acetylzahlen: 42,23, 27,90 und 44,46. —

Die quantitative Zusammensetzung lautet von:

I. 1,44% unverseifbare Substanzen, 2,60% Oleïn und 95,96% Laurin;
II. 16,93% unverseifbare Substanzen, 8,6% feste Glyceride, 74,47% Oleïn;
III. Nicht näher angegeben.
IV. 12,78% unverseifbare Bestandteile, 7,93% Palmitin, 79,29% Oleïn. *Fritzsche.*

Nr.	Ölausbeute durch Pressen	Ölausbeute durch Äterextraktion	F.	D^{25}	$[\alpha]_D$ in $CHCl_3$	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1.	32,4 %	41,2 %	22—23°	0,958	+ 57,7°	3,8	207	101,3
2.	16,3 %	17,6 %	24—25°	0,953	+ 52,5°	7,5	212	86,4

Digitized by Google

Frederick Belding Power und **Marmaduke Barrowcliff. Die Bestandteile der Samen von Gynocardia odorata.** (Proc. Chem. Soc. **21**, 176 bis 177. 9./6. [1./6.] 1905. London.)

Vor 1900 nahm man noch an, daß Chaulmoograöl aus den Samen von Gynocardia odorata gewonnen würde, bis Holmes[1]) berichtete, daß die Samen von Taraktogenos Kurzii (King), einer Pflanze, die unrichtigerweise zur Gattung Gynocardia gerechnet wurde, dienten. Tatsächlich ist auch reines Taraktogenosöl mit Chaulmoograöl, was im europäischen Handel bald als Chaulmoogra-, bald als Gynocardiaöl zu finden ist, identisch. Da nun das Öl der Samen von Gynocardia odorata bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, Chaulmoograöl hingegen fest und optisch aktiv ist und zur Hauptsache aus Glycerinestern der Chaulmoograsäurereihe besteht, Gynocardiaöl hingegen erwähnte Eigenschaft und Zusammensetzung nicht aufweist, so kann mithin Chaulmoograöl nicht von den Samen von Gynocardia odorata stammen. Die Untersuchung des Öles verbürgt echten Samens von Gynocardia odorata aus Sylhet, Assam, ergab folgendes: Ölausbeute durch Pressen 19,5%, durch Ätherextraktion 27,2%; Farbe: schwachgelblich, Geruch leinölartig; D_{25}. 0,925; Säurezahl 4,9, Verseifungszahl 197. Jodzahl 152,8 Gynocardiaöl besteht hauptsächlich aus Glyceriden der Linolsäure oder Isomeren dieser Reihe neben Glycerinestern der Palmitinsäure, Linolen-, Isolinolensäure und Ölsäure. Außer fettem Öle enthält Gynocardiasamen das Glykosid-Gynocardin, $C_{13}H_{19}O_9N.{}^1/_2H_2O$, und das Enzym Gynocardase. *Fritzsche.*

Lösungsmittel für Knochenfett. (The Oil and Colourman's J. **28**, 760. 9./9. 1905. London.)

Von den zwei im Gebrauch befindlichen Extraktionsmitteln für Knochenfett ist das Kohlenstofftetrachlorid in vieler Beziehung dem Petroleumbenzin vorzuziehen. Es liefert ein besseres, vollkommen geruchloses Fett, das natürlich bedeutend besser bezahlt wird, als das mit Benzin bereitete (ca. 2,50 M pro 51 kg mehr), das stets riecht. Jeder Seifen- und Kerzenfabrikant weiß, wie sehr geruchloses Fett geschätzt wird. Weitere Vorteile des Tetrachlorids sind, daß es keinen Verlust an Leim bewirkt, und daß man mit ihm Feuerungsmaterial erspart, da das Auslösen bei weit niederer Temperatur vor sich geht. Dazu kommt noch eine Ersparnis an Feuerversicherungsprämien. Doch auch zwei Nachteile des letzteren sind zu nennen, sie werden aber durchaus von den Vorteilen aufgewogen. 1. Tetrachlorid wird durch Destillation nicht vollkommen wieder erlangt; man hat einen Verlust bis zu ungefähr 5,5 kg = 3 M für je 1000 kg Knochen. 2. Der Apparat weicht von dem für Benzin etwas ab, ist aber nicht teurer. Dieser Umstand kommt also nur dort in Betracht, wo Benzinbetrieb in solchen mit Tetrachlorkohlenstoff umgewandelt werden soll. Die Änderungskosten sind übrigens gering und werden, ebenso wie die verloren gehenden Mengen Tetrachlorid, bald wieder eingebracht[2]). *Bucky.*

[1]) Pharm. J. 1900, 64, 522. 1901, 66, 596.

[2]) Seiner allgemeinen Einführung steht aber noch sein hoher Preis entgegen.

J. Mc. Farlane und **J. Mears. Schätzung von Öl in Wasser von Kondensatormaschinen.** (Chem. News **92**, 23, 89, 108; nach Chem. Eng. **2**, 367. Oktober 1905.)

Übersteigt der Ölgehalt 0,4 grain in 1 Gallone, so ist für die Bestimmung 1 l, anderenfalls sind 2 l zu benutzen. Zu 2 l Wasser werden 5 ccm der Eisenchloridlösung zugesetzt, worauf bis nahe zum Siedepunkt erhitzt wird. Hierauf wird Ammoniak im Überschuß zugesetzt, um das Eisen auszufällen, und 2 Minuten lang gekocht. Nach einigen Minuten Ruhe wird durch einen 15 cm-Papierfilter filtriert, das Filtrat auf das Papier mit heißem Wasser gewaschen und sodann drei- bis viermal gleichfalls mit heißem Wasser gewachen. Filter und Niederschlag werden im Wasserofen bei 100° getrocknet, worauf im Soxhlet in gewöhnlicher Weise mit Äther extrahiert, das Extrakt verdampft und das rückständige Öl gewogen wird. Die verwendete Eisenchloridlösung wird durch Auflösen von 10 g Eisen in 200 ccm Chlorwasserstoffsäure und Oxydieren mit HNO_3 hergestellt, worauf die Lösung auf 1 l verdünnt wird. *D.*

Bleichen von Fetten mit Floridawalkererde. (The Oil and Colourman's J. **28**, 751—753. 9./9. 1905. London.)

Die Walkererde, die in Florida, unter Humus und plastischem Ton liegend, vorkommt, wird zum Bleichen der Öle und Fette empfohlen. Frisch ausgegraben stellt sie eine feuchte, grünliche Masse dar; während des Trocknens verliert sie ca. 50% an Gewicht und ist dann weiß und bröcklich. Nach dem Mahlen und Sortieren kommt sie in den Handel als weißes, grünliches oder gelbliches Pulver; sie enthält Kieselsäure, Aluminium, Magnesium, Eisenoxyd, Calcium, Alkalien, 15—18% Wasser. Von letzterem muß sie vor dem Gebrauch meist noch befreit werden. Das geschieht in besonderen Apparaten bei 300—500°, wodurch auch das chemisch gebundene Wasser entfernt wird. Für manche Zwecke genügt es auch, bis ca. 120° zu erhitzen, allerdings ist das Produkt dann weniger wirksam. Da der Entfärbungsprozeß von der Menge der angewandten Erde und von der Temperatur sehr abhängt, so ist es nötig, in jedem einzelnen Falle Vorversuche auszuführen, um die günstigsten Umstände für das betreffende Öl zu bestimmen. Auch die Methode des Arbeitens hat großen Einfluß auf das Ergebnis. Meist ist die des Filtrierens durch gröbere Erde und die des Mischens und nachfolgenden Pressens im Gebrauch. Die Öle, die bei beiden Methoden in der Erde zurückbleiben, können auf verschiedene Weise wieder gewonnen werden, die dann zurückbleibende Erde wird durch Erhitzen auf 400—500° wieder gebrauchsfähig. *Bucky.*

G. Halphen. Erkennung von mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Olivenölen in ihrer Mischung mit Olivenölen. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 333—334. 15./9. 1905.)

Olivenöle, die durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wurden, enthalten stets Schwefelverbindungen, die beim Erhitzen mit Natronlauge teilweise in Hyposulfite übergehen, auf deren Nachweis Verf. ein Verfahren zur Erkennung solcher Öle gründet. *C. Mai.*

Digitized by Google

F. Telle. Über die Absorption von Brom durch Fette; eine neue Methode zur rationellen Bestimmung der Bromzahl. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 186 bis 193. 15./5. 1905.)

Bei der vom Verf. beschriebenen Methode zur Bestimmung der Bromzahl von Fetten wird das Brom in Gegenwart des Fettes aus Hypochlorit und Bromkalium freigemacht. Der Gehalt der Hypochloritlösung wird durch Titration mit arseniger Säure bestimmt. Man wägt 1,25 g Fett — von nicht trocknenden Ölen nur 0,625 g — ab und löst dasselbe mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu 50 ccm. Von dieser Lösung versetzt man 10 ccm mit 5 ccm 10%iger Bromkaliumlösung, 1ccm Salzsäure und so viel titrierter Hyprochloritlösung, daß davon nur 5—6 ccm im Überschuß sind. Nach 20 Minuten gibt man überschüssige arsenige Säure hinzu und titriert den Überschuß derselben mit Hypochloritlösung zurück. Reine Ölsäure verbraucht nach diesem Verfahren 159,6 g Brom für ein Grammmol, also die berechnete Menge; Stearinsäure nimmt unter diesen Bedingungen kein Jod auf. Die Bromzahlen verschiedener auf diese Weise untersuchten Fette hat der Verf. in eine Tabelle zusammengestellt. *V.*

Guido Goldschmidt. Zur Kenntnis der Ellagsäure. (Wiener Monatshefte **24**, 1139—1148. 23./9. 1905. Prag.)

Gräbe hat vor $2^1/_2$ Jahren eine neue Strukturformel für die Ellagsäure vorgeschlagen. Nach ihm ist die Ellagsäure ein Dilakton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure. Verf., welcher bislang dieser Auffassung nicht zugestimmt hat, gibt nun, infolge der Mitteilungen von Arthur George Perkin und Maximilian Nierenstein (Proc. **21**, 185 [**1900**]) und infolge eigener Beobachtungen (Erhitzen mit Phenylhydrazin, Alkylierung bis zur Tetramethylellagsäure) der Gräbe schen Formel den Vorzug vor allen anderen. *Bucky.*

Die Herstellung von Fettsäuren aus Ölen und Fetten durch fermentative Spaltung. (The Oil And Colourman's J. **28**, 1187. 21./10. 1905.)

Bei diesem neuen, wichtigen Verfahren läßt man auf Fette Rizinussamen einwirken. Ein darin enthaltenes, noch nicht isoliertes Enzym erzeugt Fettsäure und Glycerin, am besten bei 21—40°. Bei höherer Temperatur wird der Vorgang unvollständig, resp. hört ganz auf, weshalb Fette mit hohem F., wie Talg usw. nicht so zu verarbeiten sind, denn die Mischung muß mehr oder weniger flüssig sein. Anwesenheit von wenig Säure befördert im allgemeinen die Spaltung, am meisten Buttersäure. Doch wird zumeist die billigere Essigsäure verwendet. Verf. macht ausführliche Angaben über Arbeitsweise und Ausbeuten (auch Glycerin wird gewonnen). Aus Baumwollsamenöl z. B. werden in 20 Stunden 90% freie Fettsäure erhalten. *Bucky.*

Das schnelle Kühlen der Seife. (The Oil and Colourman's J. **28**, 753. 9./9. 1905. London.)

Nach Vollendung des Seifenprozesses kommt das Produkt heiß und flüssig in Formen, in welchen es zur fertigen Seife erstarrt. Das Kühlen erfordert ziemlich lange Zeit, 2 Tage bis 1 Woche. Allerdings ist diese lange Zeit nicht ohne guten Einfluß, denn nach zahlreichen Beobachtungen ist schnell gekühlte Seife spröde und bricht in trockenem Zustande leicht. Der Zeitverlust beim Abkühlen verträgt sich nicht mit modernen Begriffen; es werden daher Methoden ausgearbeitet, die ein schnelles Kühlen ermöglichen und in kürzerer Zeit eine bestimmte Menge Seife herstellen lassen. Ein zu diesem Zwecke gebrauchter Apparat ähnelt einer Filterpresse, er beruht darauf, daß die Räume, in denen die Seife erstarrt, von kaltem Wasser umflossen werden. Auf solche Weise ist die Kühlung in 1—2 Stunden beendet. Dann können die festen Stücke herausgenommen und geschnitten werden. Hat man zwei Sätze von Formen, so kühlt man den ersten, während der zweite geleert wird, und umgekehrt. Ob dieses schnelle Verfahren für alle Arten Seifen anwendbar ist muß die Erfahrung lehren. *Bucky.*

Die Anwendung der Vegtaseife. (Lpz. Färberztg. **54**, 334 ff. 1905.)

Unter den für die Zwecke der Veredelung der Garne und Gewebe in der neusten Zeit empfohlenen Seifenprodukten befindet sich ein unter obigem Namen von der Firma L. Blumer in Zwickau i. Sa. in den Handel gebrachtes Präparat. Dasselbe stellt sich als klares Öl dar, welches sich milchartig und nach Zusatz eines Alkalis (Salmiakgeist oder Soda) klar in Wasser auflösen soll. Das Produkt wird ganz besonders für Wasch-, Vorbleich- und Walkzwecke empfohlen. *Massot.*

Wachs erzeugende Insekten. (The Oil and Colourmans J. **28**, 687. 2./9. 1905. London.)

Von allen Wachs produzierenden Insekten sind die chinesischen, früher Coccus Linensis, jetzt Ericerus pela genannt, die wichtigsten. Schon seit mehr als 700 Jahren sind sie in China bekannt. Der Hauptzweck des Wachses für die Insekten scheint der Schutz ihrer Puppen zu sein. Die Raupe, welche das Wachs ausscheidet, hält sich auf den Zweigen gewisser Pflanzen auf, wo sie ihre Nahrung findet, und bedeckt dabei die Zweige mit einer Wachsschicht. Gegen Ende August werden die Zweige abgeschnitten und mit Wasser gekocht. Die toten Insekten, Rindenstücke usw. sinken zu Boden, während von der Oberfläche des abgekühlten Wassers die Wachsschicht abgenommen wird. Sie ist fest und blaßgelb. Das reine Wachs, in chemischer Hinsicht Cerotinsäurecerylester, $C_{54}H_{108}O_2$, hat den F. 83—84°, die Verseifungszahl 63, eine D. von höchstens 0,81. Es wird für Kerzen und zum Ersatz für Bienenwachs verwendet. Die Züchtung der Insekten ist in China spezielles Gewerbe. Die Bäume, auf denen Wachs abgesondert wird, befinden sich hauptsächlich im Bezirk Omi, wohin die Eier gleich nach dem Einsammeln mit möglichster Eile gebracht werden, damit unterwegs kein Auskriechen erfolgt. Am Bestimmungsort werden sie an die Zweige getan, auf die die Larven klettern, sobald sie die Eier verlassen. Der 2.—4. Monat im Leben der Larve ist die Zeit der Hauptproduktion für Wachs. *Bucky.*

Verfahren zur Extraktion von Fettstoffen. (Nr. 163 057. Kl. 23*a*. Vom 29./10. 1904 ab. Albert Sachs in Kopenhagen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Extraktion von Fettstoffen aller Art, gekennzeichnet durch die Anwendung von flüssiger Kohlensäure als Extraktionsmittel. —

Digitized by Google

Das Verfahren gestattet eine leichte und vollständige Extraktion und erlaubt, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen und wieder zu gewinnen. Außerdem wird jede Feuersgefahr vermieden, und es bleibt keinerlei Geruch noch Geschmack zurück. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung von Fettstoffen aus Eingeweiden u. dgl. (Nr. 165 576. Kl. 23*a*. Vom 27./1. 1903 ab. Charles Storey Wheelwright in Bristol und John Thomas Fiske jr. in Pascoag [V. St. A.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Fettstoffen aus Eingeweiden u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß die in einen geschlossenen, mit Dampf beheizten Behälter eingebrachten Rohmaterialien mittels einer zentral angeordneten Transportschnecke in einem diese dicht umschließenden, an einer oder mehreren Stellen mit Durchlaßöffnungen versehenen, nahe bis zum unteren Boden des Aufnahmebehälters reichenden Zylinder hochbefördert werden, wobei die infolge der pressenden Wirkung der Schnecke von den festen Bestandteilen getrennte fetthaltige Flüssigkeit an den durchbohrten Stellen des Zylinders in diesen letzteren umschließende Kammern fließt und mittels Saugpumpe nach einem Sammelbehälter geleitet wird, während die Rückstände zunächst von der Transportschnecke in einen den oberen Abschluß des Zylinders bildenden Behälter gelangen und dann durch geeignete Vorrichtungen ebenfalls nach einem Sammelbehälter geführt werden. —

Bei den bisher üblichen Verfahren fand die Auspressung mittels einer Transportschnecke unter Wasser statt, so daß sich die Rückstände nicht zur sofortigen weiteren Verarbeitung eigneten und außerdem die Extraktion unvollständig war, weil keine genügende Pressung erzielt wurde. Ein zur Ausübung des Verfahrens geeigneter Apparat, der eine Modifikation des Apparates nach Patent 147 381 bildet, ist in der Patentschrift näher beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe. (Nr. 163 387. Kl. 23*c*. Vom 14./8. 1904 ab. Gesellschaft zur Verwertung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die tierischen und pflanzlichen Öle, Fette und Wachsarten bei Temperaturen von ungefähr 60—80° mit den nach Patent 148 168[1]) hergestellten wasserlöslich gemachten Harzölen verrührt. —

Die emulgierbaren Öle, Fette und Wachsarten sind in den Emulsionen wirklich als solche und nicht etwa in verseiftem Zustande enthalten. Sie eignen sich zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten, Salben, Schmier- und Appreturmitteln u. dgl. Zur Lösung der wasserlöslich gemachten Wachsarten werden sie zunächst mit lauwarmem Wasser angerührt und dann erst verdünnt, während sich das wasserlösliche Wollfett ohne weiteres emulgiert. *Karsten.*

[1]) s. diese Z. **17**, 277 (1904)

Verfahren zur Entfernung von Fettextraktionsmitteln aus leimgebenden Materialien. (Nr. 165 235. Kl. 22*i*. Vom 24./10. 1903 ab. Eugen Bergmann in Ohlau, Schl. und Theodor Berliner in Berlin.)

Patentanspruch: Die Behandlung von mit flüchtigen Lösungsmitteln entfetteten leimgebenden Stoffen mit kaltem Wasser ohne Anwendung von Zentrifugen behufs gleichzeitiger Entfernung der Fettextraktionsmittel und des Blutes oder anderer anhaftender Verunreinigungen. —

Das Verfahren hat vor der bisher zur Entfernung der Extraktionsmittel üblichen Behandlung mit Dampf den Vorzug, daß das extrahierte Material nicht nachteilig beeinflußt wird. Von der bei anderen Materialien, z. B. Ölfrüchten, bereits üblichen Verdrängung des Extraktionsmittels durch Wasser unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß bei jenen der Rückstand keine wertvollen Bestandteile mehr enthält, während dies hier der Fall ist, und gleichzeitig der Vorteil erreicht wird, daß aus dem Rückstand außer dem Extraktionsmittel noch andere Verunreinigungen, wie Blut usw., entfernt werden. Das Verfahren gestattet auch die Entfettung des Leimleders, ohne daß, wie bisher, die Entfettung mit der Entleimung verbunden werden muß, was notwendig war, weil die Entfernung von Fettextraktionsmitteln mit direktem Dampf so hohe Temperaturen verlangte, daß auch Leim in Lösung ging. Man konnte so auch nie einen vollständig fettfreien Leim erhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines mit Leichengeruch behafteten Öles als Raubtierlockmittel. (Nr. 164 633. Kl. 45*l*. Vom 28./7. 1904 ab. E. v. Uchtritz in Gebhardsdorf b. Friedeberg a. Qu.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines mit Leichengeruch behafteten Öles als Raubtierlockmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tierleichen oder Teile derselben im Öl oder Fett in geschlossenen Gefäßen unter Erwärmung faulen läßt und darauf die entstehende breiige Masse behufs Gewinnung des mit dem Leichengeruche behafteten Öles auspreßt, um event. mit letzterem das Verfahren zu wiederholen. —

Gegenüber dem Verfahren, Tierreste ohne Ölzusatz faulen zu lassen, erhält man eine bessere Ausbeute; außerdem ist das ältere Produkt sehr dünnflüssig, so daß es leicht vom Regen weggewaschen werden kann, leicht eintrocknet, in den Boden eindringt und so verloren geht. Außerdem nimmt das bei den älteren Verfahren ausgeschiedene Öl, da es an die Oberfläche tritt und dadurch mit dem eigentlichen Material außer Berührung kommt, nur wenig Geruch auf. Alle diese Übelstände zeigt das vorliegende Verfahren nicht, zu dessen Ausführung insbesondere schwerflüssige Öle, wie Vaselinöl, geeignet sind. *Karsten.*

Verfahren zur Reinigung von Fettsäuren. (Nr. 164 154. Kl. 23*d*. Vom 15./4. 1904 ab. Carl Dreymann in Turin [Ital.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von reinen Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren in ihre Alkylester übergeführt, diese der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen und dann im Autoklaven in Fettsäure und Alkohol gespalten werden.

Digitized by Google

2. Die Anwendung des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens auf die durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Oleïn gewonnenen festen Fettsäuren. ——

Die Entfernung der in den minderwertigen Fetten, die zur Stearinfabrikation dienen, enthaltenen organischen Bestandteile, welche die hergestellten Fettsäuren dunkel färben, geschieht am einfachsten durch Destillation, bei der aber durch Zersetzung des noch vorhandenen Neutralfettes und anderer Bestandteile Kohlenwasserstoffe entstehen, die beim Pressen der Fettsäuren in das Oleïn übergehen, und es minderwertig machen. Besonders groß ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation der Oxystearinsäure, die beim Umwandeln flüssiger Fettsäuren in feste mit konz. Schwefelsäure entsteht. Diesen Nachteilen soll das vorliegende Verfahren abhelfen. Das aus den im Autoklaven durch Spaltung mit überhitztem Wasserdampf erhaltenen Fettsäuren abgepreßte Oleïn kommt dem besten Saponifikatoleïn gleich. Bedingung für die Ausführbarkeit des Verfahrens ist nur, daß ein Alkohol verwendet wird, dessen Ester unzersetzt destillierbar ist. *Karsten.*

Verfahren zur Beseitigung der Transparenz von Paraffin oder seinen Mischungen mit Stearinsäure, Palmitinsäure, Ceresin u. dgl. (Nr. 165 503. Kl. 23*d*. Vom 29./9. 1904 ab. J u l i u s L e w y in Königsberg i. Pr.)

Patentanspruch: Verfahren zur Beseitigung der Transparenz von Paraffin oder seinen Mischungen mit Stearin und Ceresin oder dgl., dadurch gekennzeichnet, daß dem Paraffin oder den genannten Mischungen, ein Naphtol, vorzugsweise β-Naphtol, zugesetzt wird. —

Mit β-Naphtol wird eine Masse von schöner weißer Farbe erzielt, während bei Verwendung von α-Naphtol die Masse leicht einen rötlichen Schein erhält. Auch bei Zusatz von Farbstoffen unterscheidet sich die Masse von der ohne Naphtolzusatz durch die fehlende Transparenz. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen Fettsäuregemisches aus Tranen und Fischfetten. (Nr. 162 638. Kl. 23*d*. Vom 30./5. 1903 ab. G r e g o r S a n d b e r g in Moskau.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen Fettsäuregemisches aus Tranen und Fischfetten, dadurch gekennzeichnet, daß aus diesen Fettstoffen zunächst nach einer der bekannten Verseifungsmethoden die Fettsäuren abgespalten werden, worauf die letzteren mit mindestens 20% konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. etwa 1,84 bei einer zwischen 25 und 40° liegenden Temperatur behandelt werden, zum Zweck, die übelriechenden Amine in wasserlösliche geruchlose Salze überzuführen, welche alsdann durch Auswaschen der Masse entfernt werden. —

Das Verfahren ist insofern eigentümlich, als gegenüber anderen Methoden der Behandlung mit Schwefelsäure hier zunächst die Glyceride gespalten werden, wodurch die Ausbeute an Fettsäure erhöht wird. Die Entfernung der übelriechenden Amine, Amidosäuren und Fettsäureamide ist durch die bestimmten Mengen- und Temperaturverhältnisse bedingt. *Karsten.*

Form- und Kühlvorrichtung für flüssige Seifenmasse, bei der der Boden zwecks Entfernung des erstarrten Seifenblockes gehoben wird. (Nr. 163 058. Kl. 23*f*. Vom 22./6. 1904 ab. W e b e r & S e e l ä n d e r in Helmstädt.)

Das Herausnehmen des erstarrten Seifenblocks aus der Form, soll dadurch erleichtert werden, daß die mit einem beweglichen, den Block vor sich herschiebenden Boden versehene Form in ihrem Schwerpunkt aufgehängt ist und durch Drehung einer in ein Zahnrad der Aufhängeachse eingreifenden Schnecke leicht in die wagerechte Lage gekippt werden kann, um den Seifenblock unmittelbar auf einen Tisch ablegen zu können. *Wiegand.*

Verfahren zur Zerlegung des Wollfetts in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer absorbierenden Teil. (Nr. 163 254. Kl. 23*a*. Vom 15./10. 1903 ab. D r. J. L i f s c h ü t z in Berlin.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Zerlegung von Wollfett in einen Wasser leicht und einen dasselbe schwer oder fast gar nicht absorbierenden Teil, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wollfett in Benzin, Benzol oder einem ähnlich wirkenden Lösungsmittel löst, die Lösung über Knochenkohle, zweckmäßig in der Wärme stehen, und nach einigen Stunden ablaufen läßt, wobei der Wasser leicht absorbierende Teil von der Knochenkohle zurückgehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den von der Knochenkohle absorbierten Fetteil mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther u. dgl., oder Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien auszieht, worauf die Fettstoffe aus den Lösungen in üblicher Weise abgeschieden werden. —

Der bei Verwendung sorgfältig von fremden Stoffen gereinigter Knochenkohle im Benzin zurückbleibende Anteil (75—80%) nimmt, wenn man von einem Wollfett ausgeht, das 550% Wasser aufnimmt, nicht mehr als 10—15% Wasser auf, während der aus der Kohle extrahierbare Rest eine erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit zeigt. Letzterer Teil ist zwar in freiem Zustande in Benzin löslich, aber aus der Kohle selbst durch wiederholtes Auskochen mit Benzin nicht zu entfernen, sondern nur nach Anspruch 2. Schon 2 T. davon geben 98 T. Paraffinsalbe eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Über die Trusts in Amerika. In den „Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß.“ gibt B r u n o S i m m e r s b a c h einige Einzelheiten bekannt über die a m e r i k a n i s c h e n i n d u s t r i e l l e n V e r b ä n d e, w e l c h e n i c h t d i r e k t d e m S t e e l T r u s t u n t e r s t e h e n. Er entnimmt seine Angaben einem Buche von J o h n M o o d y: „The Truth about the Trusts“. Man war in früheren Jahren im allgemeinen gewohnt, zu dem allmäch-

Digitized by Google

tigen amerikanischen Stahlkönig Pierpont Morgan mit einer gewissen scheuen Bewunderung aufzublicken. Aus den vorliegenden Mitteilungen, die sich auf 28 „kleinere" Trusts von Eisen und Stahl erzeugenden und verarbeitenden Werken erstrecken (von diesen „kleineren Trusts" verfügen verschiedene über ein Aktienkapital von 50 Mill. Doll. und mehr), ersieht man aber, daß es dem Stahltrust durchaus nicht gelungen ist, die Preise auf dem Eisen- und Stahlmarkt immer nach seinem Ermessen festzusetzen. Er unterliegt vielmehr, wie alle anderen Verbände, den wirtschaftlichen Schwankungen des amerikanischen Eisenmarktes. Im Laufe des Jahres 1903 fielen die gewöhnlichen Aktien des Stahltrusts von 55 auf $12^1/_2$ und der Kurs der Vorzugsaktien von $101^7/_8$ auf $57^1/_4$ herab. — Insgesamt zählt man in Amerika nach den neuesten statistischen Zusammenstellungen nicht weniger als 298 „kleinere" industrielle Trusts (die sich nicht auf alle möglichen verschiedenen Industrien erstrecken), die 3426 verschiedene Werke besitzen und mit einem Gesamtkapitale an Aktien und Obligationen in Höhe von 4 055 039 433 Doll. arbeiten. Daneben sind 7 große amerikanische Trusts zu zählen, die über 1528 Werke und 2 662 752 100 Doll. Kapital verfügen. — Zum Schluß macht Simmersbach noch auf einen Umstand aufmerksam, der bisher vielleicht nicht genügend beachtet worden ist, nämlich darauf, daß sich eine ganze Anzahl von Eisen- und Stahlwerken, Kohlengruben und Erzlagern im Besitze verschiedener Eisenbahnlinien befindet. Hier herrschen fast durchweg die Interessen der Standard Oil Company vor, und neuerdings weisen amerikanische Börsennachrichten darauf hin, daß in den letzten 10 Jahren in aller Stille die absolute Herrschaft über alle wichtigen amerikanischen Eisenbahnlinien in die Hände dreier Männer von der Standard Oil Company übergegangen ist: John Rockefeller, William Rockefeller und Henry Rogers. Diese drei Männer erhalten den größten Teil der Dividende der Standard Oil Company von über 40 Mill. Doll. jährlich und haben außerdem weitere große Einnahmen aus anderen Unternehmungen. Damit kaufen sie immer weiter Aktien aller Eisenbahngesellschaften, die mit ihren Besitzinteressen an Eisen-, Kohlen- und Kupferbergwerken und Schiffen in Verbindung stehen. Diesem Triumvirat gehören ferner Banken, die über eine Milliarde Dollar Depositen besitzen. Amerikanische Zeitungen kommen bei der Besprechung dieser Tatsachen zu dem Schluß, daß innerhalb der nächsten 10 Jahre diese Männer aus dem natürlichen Zuwachs ihres Vermögens weitere 500 Millionen Dollar geschäftlich anlegen werden, was „ihre absolute Herrschaft über die Vereinigten Staaten bedeuten würde". *Wth.*

Neu-York. Die aus Berlin nach hier gekabelte Nachricht, daß der amerikanischen Einfuhr nach Deutschland bis zum Juni nächsten Jahres die in dem neuen deutschen Zolltarif enthaltenen Konventionalsätze eingeräumt werden, ist hier mit ebenso großer Überraschung wie Befriedigung begrüßt worden. Wenngleich das neue Verhältnis nur als ein provisorisches angesehen werden kann, so ist doch dadurch der unvermeidlich scheinende Zollkrieg zwischen den beiden Hauptindustrieländern der Welt in weitere Ferne gerückt, und lange Zeit gewonnen, in welcher man hoffentlich zu einem gegenseitigen Verständnis kommen wird. Mit Recht weist eine hiesige Tageszeitung darauf hin, daß es lächerlich wäre, anzunehmen, die deutsche Regierung hätte sich durch die Drohung mit der Einführung von Vergeltungszöllen seitens der Vereinigten Staaten einschüchtern lassen; man ist sich vielmehr vollständig darüber klar, daß der gegenwärtige modus vivendi lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen geschaffen worden ist. Allerdings ändert dies nichts an der Tatsache, daß die Vereinigten Staaten wieder einmal am besten dabei fahren. Immerhin kann man sich über das Vorgehen der deutschen Regierung nur freuen, denn die Hauptverlierer bei der Neuregelung des Verhältnisses sind zweifellos unsere lieben Vettern jenseits des Kanals, die, wie in ordentlichen Kriegen, so auch in dem erhofften Zollkriege ihr Schäfchen zu scheren gedachten. *D.*

Wie es heißt, beabsichtigt die Standard Oil Co. ihr Kapital zu vergrößern. Es soll in der Weise geschehen, daß für jede der gegenwärtig verausgabten Aktien 6 neue Aktien ausgegeben werden sollen. Auf diese Weise würde der Wert der Aktien, welcher gegenwärtig auf 690 steht, auf 115 herabgebracht werden. Da die Gesellschaft weiter beabsichtigt, fernerhin reguläre Dividenden von 6 bis 7% neben gelegentlichen Extradividenden auszuschütten, so würde der Kurswert natürlich bald wieder in die Höhe gehen. Zurzeit besitzt die Standard Oil Co. nur ein Aktienkapital von 100 Mill. Doll., die ein wirkliches Vermögen von 500 Mill. repräsentieren.

Auf der in Chicago abgehaltenen Aktionärversammlung der Diamond Match Co. befürwortete Präsident Barber, das Aktienkapital der Gesellschaft um 1 Mill. Doll. zu erhöhen, um eine neue Zündhölzerfabrik zu errichten. Die Gesellschaft hat seit ihrem Bestehen 21 809 057 Doll. an baren Dividenden ausgeschüttet, sowie 5 500 000 Doll. in Form von Aktien, die mit einer Prämie von mindestens 45% hätten verkauft werden können, und also einen Wert von 7 975 000 Doll. repräsentieren. Ferner hat sie an ihre Aktionäre Aktien zum Pariwert von 7 250 000 Doll. verkauft, die durchschnittlich 45% mehr wert waren. Der Gesamtnutzen der Aktionäre stellt sich hiernach auf 33 046 557 Doll. *D.*

Wien. Unter der Firma „Gyertyanligeter Quecksilber-Grubenwerks-A.-G. in Budapest" wurde ein neues Unternehmen gegründet, dessen Zweck die Aufarbeitung der auf dem Gebiete der Gemeinde Kabola-Polyana des Marmaroser Komitats befindlichen Quecksilbererze ist. Das Aktienkapital beträgt 1 Mill. Kronen in 500 Stück Aktien zu 200 Kr.

Die Firma Georg Schicht in Außig wird in eine A.-G. umgewandelt mit einem Kapital von 10 Mill. Kronen, erhöhbar auf 20 Mill. Die Fabrik in Außig deckt ungefähr die Hälfte des österreichisch-ungarischen Seifenkonsums; die Firma besitzt überdies eine Fabrik in Mähr.-Ostrau und hat mit dem Baue einer großen Fabrik in Ungarn begonnen. *N.*

Digitized by Google

Der Außenhandel Österreich-Ungarns in Waren der chemischen Industrie im Jahre 1905[1]).

Die Handelsbilanz des abgelaufenen Jahres schließt mit einem Aktivum von 10,2 Mill. Kr. Die Einfuhr (ausschließlich edle Metalle und Münzen) bezifferte sich auf 2157,9 Mill. Kr. und die Ausfuhr (ausschließlich des Edelmetallverkehrs) auf 2168,1 Mill. Kr. Von der gesamten Einfuhr von 113,6 Mill. dz entfielen auf das Deutsche Reich 80,9 Mill. dz und an der gesamten Ausfuhr von 173,4 Mill. dz war das Deutsche Reich mit 137,9 Mill. dz beteiligt.

Der Verkehr in den Waren der chemischen und verwandten Industrien im freien Verkehre weist nach den vorläufigen Ermittlungen die nachstehenden Ergebnisse auf, wobei bei der Einfuhr als Handelswert einer Ware deren Wert an der Zollgrenze, also ausschließlich Eingangsfracht und Fracht im Inlande gilt, während bei der Ausfuhr der Wert an der Zollgrenze einschließlich Fracht im Inlande eingesetzt ist.

Warenbezeichnung	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in dz	Handelswert in Tausenden von Kronen	Menge in dz	Handelswert in Tausenden von Kronen
Äther, Holzgeist, Kollodium, Chloroform	300	45	50 462	4 643
Ätzkali und Ätzkalilauge	436	14	8 426	548
Ätznatron und Ätznatronlauge	4 775	133	4 401	110
Alaune	7 741	139	663	13
Albumin und Albuminoide	571	200	1 116	167
Alizarin	7 006	1 016	52	7
Alkaloide, ausgenommen Chinin	14	140	1	4
Ammoniak, kohlensaures	611	47	157	11
Ammoniak, salz- u. schwefelsaures u. Salmiakgeist	6 376	329	152 948	4 379
Anilinöl	3 633	327	—	—
Anilinsalz	4 004	300	—	—
Anilin- und andere Teerfarbstoffe	63 817[2])	19 145	6 633	2 056
Anthracen, rohes	—	—	2 124	42
Arsen und Arsenik	3 013	151	48	3
Arsenidschwefel	410	24	371	20
Arzneiwaren, zubereitete	4 432	2 659	3 770	1 131
Baryumsuperoxyd	1 286	103	—	—
Barytweiß	2 719	31	122	2
Bleiasche	76	1	3 420	38
Bleichlauge	326	3	20 545	308
Bleiglätte	1 005	38	1 410	55
Bleiweiß	871	35	393	19
Bleizucker	1 190	79	118	8
Blutlaugensalz, gelbes und rotes	130	26	1 262	121
Borax, roh und Borsäure	28 075	758	58	2
Borax, raffinierter	2 051	70	59	2
Calciumcarbid	—	—	68 104	1 907
Carbolsäure, rohe, Kreosot und Kreosotöl	305	7	2 870	103
Carbolsäure, reine, feste und flüssige	106	16	373	56
Cement	219 500	680	527 458	1 635
Ceresin	200	30	8 316	1 580
Chemische Papiere	1 548	929	517	207
Chemische Produkte, nicht besonders benannt	24 114	3 617	17 165	1 631
Chilesalpeter, roh	667 398	17 019	655	18
Chinin	55	162	—	—
Chlorbaryum	—	—	46 660	560
Chlorkalium	38 635	1 120	10 477	178
Chlorkalk	18 466	240	9 776	127
Chlormagnesium	34 839	226	—	—
Chlorsaures Kalium	5 404	357	—	—
Chlorzink	1 524	24	—	—
Derivate der trockenen Destillation des Steinkohlenteers	1 888	283	—	—
Düngesalze	387 470	3 100	13 110	144
Duplikatsalze	624	12	1 372	44
Eisenbeizen	1 087	8	—	—
Eisenvitriol	1 692	4	8 806	41
Elaïnsäure	3 516	141	504	20
Essenzen, aromatische	507	203	181	54
Essigsäure, konz.	143	11	27 093	1 869
Farbstoffe, organische, ausgenommen Teerfarbstoffe	1 648	264	90	15
Gelatine	820	180	1 687	371
Glaubersalz	52 575	200	12 721	55

[1]) Hinsichtlich des Vorjahres vgl. diese Z. **18**, 514 (1905).
[2]) Davon 59 565 dz aus Deutschland eingeführt.

Digitized by Google

Warenbezeichnung	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge in dz	Handelswert in Tausenden von Kronen	Menge in dz	Handelswert in Tausenden von Kronen
Glycerin	6 126	643	6 930	679
Grünspan	428	41	21	2
Hausenblase	139	278	33	59
Holzessig, roher	37	1	653	6
Indigo	14 322	10 742	1 342	1 007
Jod und Brompräparate	424	594	18	25
Kalium, chromsaures, gelb und rotes	51	4	137	10
Kalium, doppel.kohlensaures	28	2	—	—
Kalium, doppel:schwefelsaures	15	1	—	—
Kalium, mangan- und übermangansaures	156	13	9 403	470
Kalium, oxalsaures	689	55	13	1
Kalk, zitronen- und weinsteinsaurer	4 370	437	13	1
Kalk, holzessigsaurer	—	—	1 236	25
Kalk, schweflig- und unterschwefligsaurer	15	1	234	3
Kasein und Caseogomme	1 013	96	563	49
Kitte aller Art	1 081	52	551	28
Knochenkohle	26 593	585	—	—
Kohlensäure, flüssige	275	8	1 582	58
Kohlenstifte zu elektrischen Beleuchtungsapparaten	2 261	271	11 907	1 191
Koks	5 541 466	13 146	2 877 895	7 228
Kupfervitriol	37 914	1 801	193	24
Lackfirnisse	5 256	1 472	3 679	625
Leim	12 960	829	61 732	3 395
Magnesium, schwefelsaures	141	1 269	232	3 596
Margarine	16 623	1 031	15 728	1 227
Mennige und Massicot	3 501	144	601	29
Mineralöle, raffiniert und halbraffiniert	249 261	3 720	2 066 775	17 005
Naphtalin	—	—	2 299	37
Natrium, chromsaures, gelbes und rotes	43	3	223	13
Natrium, doppeltkohlensaures	477	10	1 280	23
Natrium, doppeltschwefelsaures	1 669	17	120	1
Natron- und Kalisalpeter	226	11	2 847	145
Natrium, schweflig und unterschwefligsaures	865	20	4 762	76
Nitrobenzol	183	16	—	—
Ölfirnisse	2 544	121	504	29
Oxalsäure	1 253	75	—	—
Paraffin	8 879	548	89 904	5 689
Phosphor und Phosphorsäure	2 253	446	3	1
Pottasche	1 541	62	54 971	487
Quecksilberpräparate	234	126	391	207
Ruß- und Kohlenpulver	8 192	229	487	15
Saccharin	197	208	—	—
Salpetersäure	139	4	13 767	447
Salz zu chemisch-technischen Zwecken	442 098	707	—	—
Salzsäure	6 557	28	40 891	200
Schuhwichse	80	3	2 891	116
Schwärzen, zubereitete	5 161	232	170	8
Schwefel	302 275	2 267	8 587	86
Schwefelkies	850 033	2 210	91 683	198
Schwefelkohlenstoff	5 931	178	—	—
Schwefelsäure, flüssige, nicht rauchende	1 805	18	127 808	767
Siegellack	64	15	198	28
Soda, calciniert	9 645	113	1 331	16
Soda, roh und kristallisiert	171 393	943	11 862	77
Stärke	16 526	727	17 354	625
Stärkegummi	36 802	1 179	3 236	149
Strontiumhydrat und -carbonat	10 086	383	—	—
Stearin- und Palmitinsäure	997	95	1 394	142
Tinten und Tintenpulver	146	12	6 319	379
Tonerde, holzessigsaure	62	1	—	—
Tonerde, schwefel und salzsaure	27 751	250	343	4 974
Tonerdehydrat, künstliches	443	11	92	3
Tusche	31	25	7	5
Wasserglas	9 289	61	532	6
Weinstein, raffiniert	545	79	571	89
Weinstein, roh	1 907	172	3 229	323
Weinsteinsäure	307	70	8 507	2 084
Zaffer, Smalte	239	38	—	—
Zinkasche	78	4	1 128	62

Digitized by Google

Warenbezeichnung	Einfuhr Menge in dz	Einfuhr Handelswert in Tausenden von Kronen	Ausfuhr Menge in dz	Ausfuhr Handelswert in Tausenden von Kronen
Zinksulfid	4 453	125	—	—
Zinkvitriol	511	7	—	—
Zinkweiß	5 270	264	38 511	2 311
Zinnasche	55	15	784	204
Zinnsalz und andere Zinnpräparate	608	103	31	6

Die hier interessierenden Zolltarifklassen figurieren mit folgenden Ziffern:

Benennung der Zolltarifklassen	Einfuhr Menge in dz	Einfuhr Handelswert in Tausenden von Kronen	Ausfuhr Menge in dz	Ausfuhr Handelswert in Tausenden von Kronen
Arznei- und Parfümeriestoffe	5 565	3 466	1 092	672
Chemische Hilfsstoffe	1 935 871	33 986	603 920	14 484
Chemische Produkte usw.	219 708	39 647	366 331	26 964
Eisen und Eisenwaren	916 665	34 694	992 966	58 300
Farb- und Gerbstoffe	593 646	23 606	966 207	14 875
Fette	698 807	40 223	202 135	19 372
Gummiarten und Harze	571 848	18 907	312 651	8 214
Kautschuk, Guttapercha und Waren daraus	34 047	31 430	22 013	14 313
Kerzen und Seifen	8 986	762	20 474	1 992
Kochsalz	442 329	708	51 734	155
Kohlen, Holz und Torf	74 171 448	120 436	134 006 770	335 261
Metalle, edle und Waren daraus	798	55 654	2 315	58 310
Metalle, unedle und Waren daraus	659 512	91 452	223 287	42 601
Mineralien	10 412 450	30 382	14 177 748	37 111
Mineralöle, Braunkohlen- u. Schieferteer	436 946	4 435	2 077 295	17 064
Öle, Fette	312 703	20 194	7 404	513
Zucker	4 882	108	5 733 939	170 008
Zündwaren	2 214	391	90 362	10 483

N.

Berlin. Über die schwächere Tendenz auf dem Eisenmarkte haben wir bereits auf S. 452 berichtet. In Amerika hält die mattere Stimmung an, indessen bleibt der Konsum auf dem hohen Niveau, und die Abrufe auf alte Kontrakte setzen die Fabrikanten instand mit voller Schicht arbeiten zu lassen, ohne daß sich Vorräte aufhäufen. Die Aussichten sind zwar unbestimmt, da die Käufer sich mit neuen Abschlüssen zurückhalten, aber nicht ungünstig. Die Verhältnisse in Nordamerika machen sich für Deutschland vorläufig nur insofern bemerkbar, als es sich um das außereuropäische Geschäft handelt. Während in den europäischen Exportgebieten der Bedarf an deutschem Eisen wesentlich unvermindert bleibt, hat doch die Nachfrage für den überseeischen Export wesentlich nachgelassen. Erklärlich wird das dadurch, daß insbesondere Japan, China und Indien in den vorhergehenden Monaten einen ungewöhnlich großen Bedarf gedeckt haben. Die Lage des inländischen Marktes wird in dem Bericht des Oberschlesischen Stahlwerksverbandes als durchaus gesund bezeichnet. Der Westdeutsche Stahlwerksverband hat sogar eine neue Erhöhung der Beteiligungsziffern für die Produkte a um 5% ausgeschrieben, um den an ihn herantretenden Anforderungen entsprechen zu können. Es ist dies die dritte Erhöhung der Beteiligungsziffern in den Produkten a seit der Begründung des Verbandes. Die Marktlage wird hier als sehr günstig bezeichnet.

Essen. Das Grubenunglück in Courrières, Nordfrankreich, ist das verlustreichste, das je in der Geschichte des Steinkohlenbergbaus sich ereignet hat. Die Kohle im Departement Pas de Calais ist sehr gasreich und brüchig; diese Eigenschaften erklären sowohl die Intensität des Brandes wie die Schwierigkeiten bei der Abdämmung des Feuers und den Rettungsarbeiten. An den letzteren haben sich die geschulten Hilfsmannschaften aus deutschen Kohlenbezirken in hervorragendem Maße beteiligt. Das Grubenunglück hat den französischen Arbeitern Anlaß zu höheren Lohnforderungen gegeben; da die Direktionen diese nicht gleich bewilligten, sind bereits über 46 000 Bergleute in den Ausstand getreten. Auf dem Ruhrkohlenmarkte zeigt sich daher seit einigen Tagen verstärkte Nachfrage des französischen Konsums. Zur Bewältigung der Anforderungen mußte die Sonntagsruhe im Güterverkehr am 18./3. aufgehoben werden.

Handelsnotizen.

Aachen. Der Aufsichtsrat des Aachener Hütten-Aktien-Vereins Rothe Erde schlägt aus 3 854 457 M Reingewinn 29¼% Dividende vor. Im laufenden Geschäftsjahr sind alle Werke sehr gut beschäftigt.

Augsburg. Nach dem Geschäftsbericht der A.-G. Union, vereinigte Zündholz- und Wichsefabriken, waren die Fabriken 1905 in Sicherheitszündhölzern sehr gut beschäftigt; gegenwärtig ist auch eine Zunahme des Exportgeschäfts zu verzeichnen. Die Gesellschaft erwarb käuflich zwei Zündholzfabrikationsgeschäfte. Von den in den nächsten Tagen an den Markt kommenden neuen, giftfreien und überall entzündbaren Höl-

Digitized by Google

zern erhofft die Gesellschaft einen großen Absatz. In Wichsefabrikaten fand bei sehr gedrückten Preisen ein stetiger Rückgang statt, während sich der Absatz in feineren Lederputzcremes gut weiter entwickelt. Der Umsatz betrug 3,41 Mill. M (i. V. 3,13 Mill. M.), der Reingewinn 187 215 M (199 250 Mark), woraus wieder 8% Dividende zur Verteilung gelangen. Die Aussichten werden als nicht ungünstige bezeichnet.

Bautzen. Nach dem Rechenschaftsbericht waren die Vereinigten Bautzener Papierfabriken im verflossenen Jahre gut beschäftigt, doch wurde das Resultat, da eine Erhöhung der Verkaufspreise nicht durchzusetzen war, durch die Steigerung fast sämtlicher Rohmaterialien beeinträchtigt. Der Gewinn beträgt 737 421 M (i. V. 713 838 M), darunter 673 292 M (644 433 M) Ertrag des Betriebs. Nach Absetzung der Unkosten usw. sowie der 178 590 M (128 546 M) betragenden Abschreibungen ergibt sich ein Reingewinn von 248 250 M (284 459 M), wovon die Ationäre 7% (8%) Dividende gleich 189 000 M erhalten.

Berlin. Die Rüdersdorfer Werke der Deutschen Portland-Zementfabrik „Adler" haben gut gearbeitet, während die Zossener Fabrik ungünstig abgeschlossen hat. Daher hat sich die Verwaltung entschlossen, den Zossener Betrieb teilweise nach Rüdersdorf zu überführen. Die Verwaltung hofft, für 1906 günstigere Ergebnisse vorlegen zu können, zumal sie einen großen Teil der Produktion bereits zu höheren Preisen als im Vorjahre verkauft hat. Aus dem Reingewinn von 141 657 M gelangen 3% Dividende zur Verteilung.

Die Verhandlungen zwischen der Heldburg-Gesellschaft und der Saline Salzungen sind nunmehr zum Abschluß gelangt. Heldburg pachtet zunächst zur bergbaulichen Gewinnung von Kalisalzen den etwa 1,8 Mill. Quadratmeter betragenden Teil der Kaligerechtsame der Saline, der nach Feststellung von geologischen Sachverständigen abbauwürdige Kalisalze enthält.

Die deutschen Ton- und Steinzeugwerke in Charlottenburg schlagen 8% (wie i. V.) Dividende vor, für den kürzlich berichteten Schaden in der Holzabteilung ist teilweiser Ersatz durch die betreffende Werksleitung geschaffen worden.

Dresden. Der Bruttogewinn der Sächsischen Glasfabrik zu Radeberg beträgt 442 324 M (417 544 M. i. V.). Zu Abschreibungen sollen 27 584 M und zu Rückstellungen 13 924 M dienen. (i. V. zusammen 63 218 M). Für Tantiemen sind 95 000 M vorgesehen. Zu der vorgeschlagenen Dividende von 26% (23% i. V.) sind 260 000 M erforderlich.

Die Porzellanfabrik zu Kloster Veilsdorf schließt mit einem Reingewinn von 196 467 M ab, welcher die Verteilung einer Dividende von 13% (wie i. V.) gestattet. Für die nächste Zeit ist die Fabrik mit reichlichen Aufträgen versehen und die Verwaltung hofft, auch für das laufende Geschäftsjahr ein befriedigendes Ergebnis zu erzielen.

Die außerordentliche Generalversammlung der Ersten Böhmischen Glasindustrie-Gesellschaft beschloß, die Erhöhung des Aktienkapitals um 500 000 Kronen auf 1,5 Mill. Kr.

Essen. Unter der Firma A.-G. Hattorf, ist nunmehr die aus der früheren Gewerkschaft Hattorf gebildete Gesellschaft mit 6 Mill. M Kapital eingetragen worden. Das Unternehmen wurde in eine A.-G. umgewandelt, um einen Ausweg aus der durch die Kuxenfälschungen des Bankiers Brandtstätter geschaffenen Lage zu schaffen. Die 1000 Kuxe der Gewerkschaft werden von der Gesellschaft für 2,40 Mill. M übernommen, das sonstige Vermögen der Kalibohrgesellschaft für 100 M mit dem Bemerken, daß dieses Vermögen, abgesehen von den zweifelhaften Zubußen, nur in den Rechten und insbesondere Schadensersatzansprüchen besteht, die infolge der Ausgabe der doppelten Anteilscheine der Gewerkschaft erwachsen sind. Die Gründer, Robert Schulte und Josef Pforte, haben je 3 Mill. M Aktien übernommen. Die Sacheinlage wurde derart verrechnet, daß damit 40% als auf die Aktien gezahlt gelten.

Frankfurt a. M. Die Gesellschaft Soie artificielle de Tubize, die mit den vereinigten Kunstseidefabriken in einem Kartellverhältnis steht, hat ihre Dividende auf 25 Fcs. für die Zehntel Vorzugsaktien und auf $22^1/_2$ Fcs. für die gewöhnlichen Aktien festgesetzt (i. V. $37^1/_2$ und 36 Fcs.). Von dem 2 003 858 Fcs. betragenden Reingewinn erfordert die Dividende 860 000 Fcs., zu Abschreibungen dienen 514 508 Fcs., wonach nunmehr Gebäude und Einrichtungen sowie Patente mit nur 1 Fcs. zu Buch stehen, der Dispositionsfond erhält 200 000 Fcs., die Reserve 30 000 Fcs.

Halle a. S. Der Mansfelder Kupferpreis erhöhte sich um 2 M auf 175—178 M für 100 kg ab Hettstedt.

Das Oberbergamt verlieh an die Mansfelder Gewerkschaft unter dem Namen Zirkel 2 ein Kalifeld in den Gemarkungen Thonfeld im Mansfelder Seekreis.

Dem Kaliwerk Neubleicherode in Essen wurden zwei Kalifelder in der Gemarkung Bischofferode verliehen.

Der 1905 nach Abrechnung von Geschäftsunkosten und Zinsen verbleibende Rohüberschuß der Sächsisch-Thüringeschen A.-G. für Braunkohlen-Verwertung beträgt 703 060 M (i. V. 677 838 M). Der Aufsichtsrat hat beschlossen, die Abschreibungen auf 508 825 M (534 986 M) zu bemessen und die Verteilung einer Dividende von 5% (5%) auf die Prioritäts- und 3% (2%) auf die übrigen Stammaktien, sowie Dotierung des Reservefonds für Ackerverschlechterungsentschädigungen mit 12 000 M (0) der Generalversammlung vorzuschlagen.

Halberstadt. Das Geschäftsjahr 1905 der Fabrik photographischer Papiere vorm. Dr. A. Kurz, Wernigerode, schließt ungünstiger wie 1904, mit einem Gewinn von 306 499 M ab, der die Verteilung von 10% Dividende an die Aktien und von 7,45 M für jeden Genußschein gestattet. Der Rückgang der Gewinnziffern ist lediglich in der Reduktion der Verkaufspreise zu suchen. Die Kurz-Gesellschaft war im

Digitized by Google

Verein mit den mit ihr fusionierten Gesellschaften gezwungen, zu Anfang des laufenden Geschäftsjahres die Preise der Konkurrenz wegen nicht unerheblich zu ermäßigen. Das laufende Geschäftsjahr ließ sich bisher ähnlich an, wie das letzte.

Hamburg. Wie gemeldet wird, reicht die Gründung der Internationalen Zinkgesellschaft, einer Geschäftsstelle der „International Metal Co. Ltd." in London schon in das vorige Jahr zurück. An der neuen Gesellschaft, die mit einem Kapital von einstweilen 60 000 Lstrl. ausgestattet werden soll, sind auch die Firma Siemens & Halske, Berlin, sowie erste Hamburger Bank- und Kaufmannskreise beteiligt. Für die Ausnutzung des neuen Verfahrens sind bereits einige Anlagen in Honfleur (Bretagne) und in Oker im Bau begriffen. Über die Errichtung einer Zinkhütte in der Nähe von Hamburg ist etwas Bestimmtes noch nicht zu sagen, da die Pläne noch der Genehmigung durch die Behörden bedürfen.

Die Kuxe der Kaligewerkschaft Hedwigsburg sind jetzt eingezogen und an ihrer Stelle für je einen Kux drei Kuxe Rothenberg gegeben worden. Für weitere 500 Kuxe ist das Kaliwerk Neuhoff erworben worden. 500 Kuxe verbleiben der Gewerkschaft.

Heidelberg. Der Abschluß der Portland-Zementfabrik Heidelberg und Mannheim, A.-G., ergibt inkl. 237 565 M Vortrag einen Gewinn von 2 193 552 M (i. V. 1 464 657 Mark). Nach Abschreibungen von insgesamt 300 000 Mark wird eine Dividende von 8% (5%) in Vorschlag gebracht.

Der Aufsichtsrat der Tonwarenindustrie Wiesloch, A.-G., schlägt 9% Dividende (wie i. V.) vor. Zur Bestreitung der Kosten für umfängliche Erweiterungsbauten und zur Tilgung von 150 000 M Hypotheken sowie zur Stärkung der Betriebsmittel wird das Aktienkapital um 750 000 M erhöht. Die jungen Aktien sollen im Verhältnis von 3 zu 4 den alten Aktionären zu 112,5 plus Stempel angeboten werden.

Höchst. Die Fabrik chemisch-technischer Produkte Leopold Groß & Co. wurde in eine Kommanditgesellschaft umgewandelt.

Karlsruhe. Die Gesellschaft für Brauerei, Spiritus- und Preßhefefabrikation vorm. G. Sinner, Grünwinkel, hatte in verschiedenen Produktionszweigen mit Absatzschwierigkeiten zu kämpfen. Trotzdem gelang es, den Bruttogewinn von 2 513 417 Mark i. J. 1904 auf 2 572 329 M zu steigern. Nach Abzug der Zinsen und Unkosten und 1 016 165 M (i. V. 897 482 M) Abschreibungen verbleibt ein Reingewinn von 1 343 001 M (1 295 905 M), wovon 900 000 M als 15% (wie i. V.) Dividende verteilt werden. Die Brauerei konnte ihren Absatz trotz starker Konkurrenz vergrößern. Die Preßhefenfabrikation litt mehr unter der Konkurrenz; die Konvention ist versuchsweise auf kurze Zeit geschlossen; das Interesse aller dürfte aber zu einer Verlängerung führen. In der Spiritusraffinerie blieben infolge des Mißverhältnisses zwischen Produktion und Absatz große Bestände, die im Werte herabgesetzt werden mußten. Dadurch, hofft die Gesellschaft, werde der Spritverbrauch gehoben werden. Der Kartellvertrag soll nur bei starker Beteiligung erneuert werden; unter dieser Voraussetzung wird auch die Gesellschaft beitreten. Für den Fall, daß das Syndikat nicht erneuert wird, ist die Gesellschaft gesichert durch die Fusion ihrer Stettiner Werke mit den Anlagen zweier Stettiner Firmen.

Kattowitz. Unter der Firma „Oberschlesische Zinkhütten A.-G." ist hier ein neues Unternehmen mit $3^3/_4$ Mill. M Grundkapital errichtet worden. Es gehören hierzu: das Kunigunden-Zinkwalzwerk in Myslowitz, die Kunigunden-Zinkhütte in Zawodzie, die Klara-Zinkhütte in Beuthen und die Franz-Zinkhütte in Bykowine, die bisher im Besitz des Herrn Hermann Roth-Breslau waren. Von diesen wurden ferner eingebracht: 208 Kuxe der „Consolidierten neuen Victoriagrube" und $69^{47}/_{48}$ Kuxe der „Bellealliancegrube. Von den Herren Hermann und Adolf Roth in Breslau als letzten Inhabern der aufgelösten Firma „H. Roth" in Breslau wurden eingebracht: 125 Kuxe der „Für Paulinengrube", das zu den vier erstgenannten Werken gehörige Zubehör, die Forderungen und die Kassenbestände, sowie alle Patente und Musterschutzrechte der Firma H. Roth. Von der Oberschlesischen Eisenbahnbedarf-A.-G. in Friedenshütte werden außerdem eingebracht: die Rosamunden-Zinkhütte in Beuthen und das Zinkwalzwerk in Sandowitz, ferner 589 Kuxe verschiedener Zinkbleibergwerke im Preise von 1 325 000 M.

Nachdem die Verhandlungen über den Erwerb der Preußengrube durch die Kattowitzer A.-G. für Bergbau und Eisenhüttenbetrieb nicht zum Ziele geführt haben, wurde die Preußengrube in eine A.-G. umgewandelt mit einem Aktienkapital von 21 Mill. M und 1 Mill. M Schuldverschreibungen.

Köln. Dem Bericht von Ludwig Wessel, A.-G. für Porzellan- und Steingutfabrikation ist zu entnehmen, daß sich Erzeugung und Absatz in den Bahnen des Vorjahrs bewegt haben. Da aber die Gestehungskosten der Erzeugnisse sich erhöhten, wurde trotz etwas vergrößerter Erzeugung das Ergebnis des Vorjahrs nicht ganz erreicht. Zur Einführung der gleichen Verkaufspreise und Lieferungsbedingungen hat sich im vorigen Jahre der größte Teil der entsprechenden Werke zu einer Vereinigung deutscher Spülwaren- und Sanitätsgeschirrfabriken, G. m. b. H., zusammengeschlossen. Es ist indes noch nicht abzusehen, inwieweit die Bestrebungen dieser Vereinigung auf Preisaufbesseurng notleidender Artikel von Erfolg begleitet sein werden. Der Vereinigung der deutschen Steingutfabriken des Geschirrgeschäftszweiges gegenüber nimmt die Kundschaft eine immer wohlwollendere Haltung ein. Nach 104 457 M (112 233 M i. V.) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 243 041 M (280 082 M), woraus eine Dividende von 7% (wie i. V.) verteilt wird. Bislang läßt sich der Gesamtabsatz im neuen Jahre zufriedenstellend an.

Leipzig. Der Bruttogewinn der Deutschen Steingutfabrik, A.-G., vormals Gebrüder Hubbe, beziffert sich auf 113 766 Mark. Nach Abschreibungen von 67 061 M verbleibt ein Reingewinn von 46 705 M, woraus 5% Dividende verteilt werden. Der Geschäftsgang im laufenden Jahre wird als ein andauernd befriedigender bezeichnet.

Digitized by Google

Die Generalversammlung der Porzellanfabrik Unterweißbach vorm. Mann & Porzelius, A.-G., beschloß die Ausschüttung einer Dividende von 4% (i. V. 7%). Die Verwaltung konnte mitteilen, daß der Tiefstand überwunden zu sein scheint, da die Umsätze bis jetzt bereits 25% mehr betragen als im Vorjahre.

Im Jahre 1905 betrugen die Einnahmen der Porzellanfabrik Kahla 2 465 886 M (i. V. 2 312 237 M). Nach Abzug der Generalunkosten von 1 127 948 M (1 048 947 M) und der Abschreibungen von 70 548 M (64 022 M) verbleibt ein Reingewinn von 1 264 389 M (1 185 983 M), woraus 35% Dividende (wie i. V.) gleich 1 050 00 M (735 000 M) verteilt werden sollen. Der Vortrag des vorigen Jahres wurde zu Anschaffungen usw. verwendet. Das Grundstückskonto erhöhte sich durch Erwerbungen in Kahla, Hermsdorf, Schmiedeberg und Freiberg von 393 469 M auf 481 654 M, das Gebäudekonto durch Neubauten in Kahla, Hermsdorf und Zwickau von 1 360 307 M auf 1 948 003 M. In das neue Jahr ist die Fabrik mit genügenden Aufträgen getreten.

Die Generalversammlung der Porzellanfabrik Triptis genehmigte die Verteilung einer sofort zahlbaren Dividende von 12%. In der außerordentlichen Generalversammlung wurde beschlossen, die Fabriken der Herren Gebr. Urbach in Teplitz zu erwerben und das Aktienkapital zu diesem Zwecke um 1 Mill. M zu erhöhen. Der Vorsitzende begründete den Erwerb des Teplitzer Unternehmens, welches einen Weltruf besitzt, durch die seit Bestehen ständig gestiegene Bedeutung und Rentabilität, welche zu der Hoffnung berechtige, daß das fernere Prosperieren des Gesamtunternehmens noch günstiger werden dürfte.

Der Generalversammlung der Leipziger Gummiwarenfabrik vorm. Marx, Heine & Co. wird eine Dividende von 10% für 1905 (i. V. 9%) zur Verteilung vorgeschlagen. Die Abschreibungen sind in der üblichen Weise erfolgt. 15 000 M werden für einen Reservefonds II bestimmt und ca. 22 000 M Gewinn für 1906 vorgetragen.

Magdeburg. Aus dem 1905 erzielten Reingewinn der Chemischen Fabrik Buckau von 473 122 M (i. V. 334 911 M) sollen 10% (8%) Dividende verteilt werden.

Mainz. Der Abschluß des Vereins für chemische Industrie für 1905 ergibt einschließlich eines besonderen Gewinns von verkauften Apparaten von etwa 78 000 M einen Gesamtüberschuß von 753 966 M (562 730 M). Nach Abzug der satzungsmäßigen Abschreibungen von 124 672 Mark (106 769 M) und nach weiteren Rückstellungen sollen 9% (8%) Dividende vorgeschlagen werden.

Metz. Der Rechnungsabschluß der Lothringer Portland-Zementwerke in Metz und Straßburg für 1905 ergibt einen Rohgewinn von 609 481 M (538 243 M). Nach Absetzung der Unkosten, Ausbesserungen, Anleihezinsen und Abschreibungen bleiben 219 686 M (155 706 M) verfügbar, woraus 7% (5%) Dividende auf 2 500 000 M Aktienkapital verteilt werden sollen.

Nordhausen. Die Generalversammlung der Deutschen Tiefbohrgesellschaft beschloß die Ausgabe von 3½ Mill. M neuer Aktien zum Erwerb der Pechelbronner Ölbergwerke, sowie die Ausgabe weiterer 300 000 M Aktien zum Erwerb der Felder der Gewerkschaft „Gute Hoffnung“ und „Niederbruch“, beide im Elsaß.

Nürnberg. Die Porzellanfabrik Wilhelm Rosenthal & Co., A.-G. in Selb i. B. berichtet, daß der Geschäftsgang im abgelaufenen Jahre ein sehr guter war und die Umsätze in den Gebrauchsgeschirrfabriken sowie auch in der Fabrik für elektrotechnisches Porzellan sich vergrößert haben. Die Steigerung hält auch im neuen Geschäftsjahr an, so daß auf einen günstigen Abschluß des laufenden Jahres gerechnet werden kann. Die vorgenommenen Vergrößerungen erfordern die Beschaffung neuer Mittel. Es wird daher die Erhöhung des Aktienkapitals um ½ Mill. M vorgeschlagen. Der Reingewinn i. J. 1905 betrug 422 568 M (i. V. 424 318 M), nachdem für Abschreibungen 127 245 M (119 977 M) gekürzt worden sind. Die Dividende von 18% erfordert 270 000 M. Auf neue Rechnung sollen 72 630 M vorgetragen werden.

Staßfurt. Für 1905 ergibt sich bei der A.-G. Thiederhall nach Absetzung der Kosten der Aufschlußarbeiten und reichlichen Abschreibungen (i. V. 305 630 M) ein Reingewinn von 397 722 Mark (i. V. 306 508 M), woraus die Verteilung einer Dividende von 8% (i. V. 6%) beantragt wird.

Kaliwerke Aschersleben. In der Generalversammlung war ein Aktienkapital von 5 626 000 M vertreten, wovon 3 200 000 M durch den Vorsitzenden, Bergwerksbesitzer Schmidtmann und 2 235 000 M durch die Diskontogesellschaft vertreten waren. Aus Aktionärkreisen wurde darauf hingewiesen, daß der Gewinn der Gesellschaft im Gegensatz zu allen anderen Kaliunternehmungen im verflossenen Jahre gegen 1904 zurückgeblieben sei, und zwar um etwa eine halbe Million M, während Werke mit den gleichen Beteiligungen am Syndikat, nämlich Westeregeln, Hercynia, Neu-Staßfurt, besser gearbeitet hätten. Dies lasse sich nur aus dem Umstande erklären, daß bei Aschersleben, wie seither, alle Aufwendungen zu Lasten des Betriebs verbucht, auf Anlagekosten aber nichts zugeschrieben sei. Man könne diese Bilanzmethode billigen, keineswegs aber den im Geschäftsbericht zum Ausdruck kommenden Pessimismus, der auf den Kurs der Aktien zurückgewirkt habe. Angeregt wurde im Hinblick auf die Höhe der flüssigen Mittel, die auch nach dem Erwerb der Sollstedt-Anteile noch ungefähr 5 Mill. M bei 12 Mill. M Grundkapital betragen, die Rückzahlung der Anleiheschuld (rund 2½ Mill. Mark). Die Verwaltung bemerkte dem gegenüber, daß ein Vergleich mit anderen Werken niemals ganz zutreffend sein könne. Aschersleben habe größere Anlagen und sei daher mehr Schwankungen im einzelnen ausgesetzt, wie u. a. das früher sehr ansehnliche, jetzt sehr geringe Bromgeschäft beweise. Deshalb müsse man jederzeit gerüstet sein. Das Kalibergwerk Sollstedt muß nach den bisherigen Aufschlüssen zu den guten jüngeren Unternehmen gerechnet werden. An einen Verkauf von Aktien der Kaliwerke Salzdetfurth werde nicht gedacht, nachdem man seinerzeit unter großen Opfern die Mehrheit des Aktienkapitals (aber auch nur diese) erworben, auf grund eines Kalivorkommens, wie es

Digitized by Google

in solcher Reichhaltigkeit bisher bei keinem anderen Werke festgestellt worden sei. Was den Aktienkurs anlange, so sei es der Verwaltung erwünscht, wenn er möglichst niedrig notiere, da mit steigendem Kurse die Ansprüche an Dividenden wachsen. In dem gegenwärtigen, nicht übertriebenen Stande der Aktien, erblicke man den Beweis, daß diese ein sicheres Anlagepapier bilden.

Stettin. Zu dem Geschäftsergebnis der Stettiner Chamotte-Fabrik vormals Didier bemerkt der Bericht für 1905, es würde günstiger ausgefallen sein, wenn nicht Fertigstellung und Abrechnung einiger größerer Arbeiten sich bis 1906 verschoben hätten. Der Umsatz betrug 7,36 Mill. M (i. V. 7,32 Mill. M). Die Beschäftigung war ausreichend. Die Gasanstalt Lobositz hatte größere Gasabgabe. Da die Fabrikanlagen für die Ausführung der übernommenen Arbeiten genügten, waren größere Ausgaben für Bauten oder Maschinen nicht nötig. Die Beteiligungen (Kulmiz, G. m. b. H. Saarau, Oberschl. Chamotte Gleiwitz, Tonwerk Biebrich) werden wieder mit 5,11 Mill. M (5,08 Mill. Mark) ausgewiesen. Die Einführung der Vertikalretorte in die Gasindustrie berechtige zu guten Hoffnungen für die kommenden Jahre, für welche auch die Ausführung von modernen Müllverbrennungsanlagen mit möglichster Verwertung der Verbrennungsgase zur Erzeugung von Dampfkraft Arbeit bringen dürfte. Die Bildung der Interessengemeinschaft mit der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. ist im Bericht einfach als Faktum konstatiert.

In der Generalversammlung der Stettin-Bredower-Zementfabrik wurde die Dividende auf 6% festgesetzt. Die Verwaltung teilte mit, daß eine außerordentliche Generalversammlung einberufen werden soll, die über den Ankauf der Etablissements der Stettin-Gristower Zementfabrik beschließen soll.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Rheinische Anthrazitkohlenwerke, Kupferdreh, für 30./6.—31./12.	4½	8
Bensberg-Gladbacher Bergwerks- und Hütten-A.-G. Berzelius	3	3
Mühlheimer Bergwerksverein	10	9
Vereinigte deutsche Nickelwerke, A.-G.	12	—
Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke, A.-G.	8	8
A.-G. für Glasfabrikation vorm. Gebr. Hoffmann, Bernsdorf	1	0
Norddeutsche Portland-Zementfabrik Misburg	9	5½
Dresdner Dünger-Export-A.-G.	6½	6
Anglo-Continentale Guano-Werke in Hamburg	7	6
Allgemeine Gas-A.-G. in Magdeburg	7	7
Allgemeine Gas- und Elektrizitäts-Gesellschaft in Bremen	6	4
Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dieterich in Helfenberg	8	9
Gummi-Waren-Fabrik Voigt & Winde, A.-G. in Berlin	3	4
Lederfabrik-A.-G. vorm. James Cha & Strasser in Berlin	6	6

Aus anderen Vereinen.

Internationale Ausstellung zu Antwerpen im April und Mai 1906.

Auf der Ausstellung, die unter dem Patronat der Gräfin von Flandern stattfinden wird, soll die Chemie und Pharmacie einen sehr beträchtlichen Raum einnehmen. Interessenten erhalten Auskünfte aller Art von der Verwaltung: Antwerpen, Rue Arenberg 26.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom.

Der Kongreß (s. diese Z. **19**, 170 [1906]) wird durch den König von Italien im neuen Justizpalast eröffnet werden. Die Zahl der Teilnehmer und der vorzutragenden Arbeiten wird sehr erheblich werden; von letzteren sind bereits 250 angemeldet.

Präsident des deutschen Komitees ist Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Otto N. Witt, in Berlin, Schatzmeister Geh. Regierungsrat Dr. Henry T. Böttinger in Elberfeld. Man hofft in Rom, daß die deutschen Chemiker zahlreich erscheinen werden, ein sehr herzlicher Empfang ist ihnen sicher. Die deutsche Sprache ist selbstverständlich als Vortrags- und Verhandlungssprache zugelassen. Nötigenfalls werden die italienischen Kollegen, von welchen die meisten das Deutsche beherrschen, gerne Dolmetscherdienste versehen. Es ist der Wunsch des Organisationskomitees, daß alle Nationen das ihrige zum Gelingen des Kongresses beitragen. — Die deutschen Chemiker werden überdies Gelegenheit haben, die Romreise zu einem Besuche der Mailänder Weltausstellung, an der sich Deutschland glanzvoll beteiligt, zu benutzen.

Hervorragende Chemiker aus Italien, Deutschland, Frankreich, Belgien, Österreich, Ungarn, England, Indien und den Vereinigten Staaten von Nordamerika haben bereits ihre Teilnahme am Kongreß zugesagt.

Besonders nennen möchten wir Sir William Ramsay-London; Otto N. Witt und A. Frank-Berlin; Moissan, Pellet, Garola, Dupont-Paris, Strohmer-Wien, Stoklasa-Prag; Lunge-Zürich; Effront und André-Brüssel; Wiley-Washington; Kobus-Java; Bedford-Kalkutta; Leather-Bombay.

Mit großem Interesse wird die Mitteilung von A. Frank: „Über die direkte Verwertung des in der Atmosphäre vorhandenen Stickstoffs zur Erzeugung von Dünger und chemischen Produkten", ebenso diejenige von Henri Moissan: „Über die Destillation der Metalle", erwartet.

Als Kongreßbeitrag sind 20 Lire zu bezahlen. Der Beitrag für Damen beträgt 15 Lire und berechtigt zu den gleichen Vergünstigungen wie der der Kongreßmitglieder. Ein besonderes Damenkomitee wird es sich angelegen sein lassen, für die Unterhaltung der auswärtigen Teilnehmerinnen am Kongreß zu sorgen.

Die italienischen Staatsbahnen gewähren den Teilnehmern einen Rabatt von 60% für die Reise nach Rom. In Rom erhalten sie dann ein Fahr-

Digitized by Google

scheinheft, welches ihnen gestattet, auf jeder beliebigen italienischen Station Fahrkarten mit Preisermäßigung von 40—60%, je nach der Entfernung, zu lösen. Diese Fahrscheine haben Gültigkeit vom 26./4. bis 11./6. Das Reisebureau von Cook & Son in Rom besorgt auf Wunsch Wohnung für die Teilnehmer. Die Preise und Adressen der Hotels werden vom Organisationskomitee bekannt gegeben.

Fernere Vorträge für die Abteilungssitzungen sind womöglich noch vor dem 1./4. dem Generalsekretär, Herrn Prof. Vittorio Villavecchia, Rom, Via della luce 33, anzumelden.

78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart am 16.—23./9. 1906.

In der gemeinschaftlichen Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe wird unter dem Vorsitz von Herrn Prof. Dr. Gutzmer über das Thema: „Chemie und Physiologie der kolloidalen Substanzen" verhandelt werden. Als Referenten sind für diese Sitzung gewonnen worden die Herren Dr. Zsigmondy-Jena und Dr. Pauli-Wien.

Verein der Kalksandsteinfabriken.

Die Hauptversammlung des Vereins fand am 13./2. 1906 unter dem Vorsitze des Herrn Julius Becker, Halle a. S, in Berlin statt.

Aus dem Vortrag des Herrn Beil: „Über den Stand der Kalksandsteinfabriken in den Vereinigten Staaten von Amerika" geht hervor, daß man in den Vereinigten Staaten an die Kalksandsteine noch höhere Anforderungen stellt als bei uns, da dort die Kalksandsteine gleichzeitig als Ersatz für Verblender dienen sollen. Man verlangt Steine von ganz einheitlicher Größe und Stärke, gleicher Farbe und vollendeter Scharfkantigkeit. Die Verfahren, nach denen gearbeitet wird, sind in der Hauptsache das Siloverfahren und andererseits die Benutzung gelöschten Kalkes. Die Zahl der Kalksandsteinfabriken beträgt 124. Der größte Übelstand ist der, daß immer noch nicht eine praktische Presse erfunden ist, ferner ist bei weitem die größte Menge des Sandes in Amerika zu grob; infolgedessen muß man den Sand fast regelmäßig auf Rohrmühlen oder Kollergängen zerkleinern, um ihn brauchbar zu machen. Die Härtung der Kalksandsteine mit Dampf geschieht bei $8^1/_2$—$10^1/_2$ Atm. Zunächst härtet man die Preßlinge in einem größeren Dampfkessel mit 8 Atm. Hierauf wird ein kleinerer Kessel angeschlossen, der den Druck dann auf $10^1/_2$ Atm. erhöht. Der amerikanische Verein der Kalksandsteinfabriken zählt 58 Mitglieder.

Herr Cramer sprach hierauf: „Über die Wasseraufnahmefähigkeit der Kalksandsteine". Die Untersuchungen gingen derartig vor sich, daß immer zusammen 4 Steine zunächst mit Wasser gesättigt und dann an der Luft getrocknet wurden. Hierauf stellte man die Gewichtszahl fest, dann wurden die Steine auf 100° getrocknet und wiederum das Gewicht festgestellt, dann wurde von neuem die Wassersättigung und Lufttrocknung vorgenommen usw. Regelmäßig zeigte sich eine auffallende Gewichtserhöhung, die, wie der Vortragende nachwies, nur darauf zurückzuführen ist, daß die Kalksandsteine zwischen den einzelnen Prüfungen aus der Luft Kohlensäure aufgenommen hatten, die das Kalkhydrat in kohlensauren Kalk überführte. Als der Vortragende die Steine direkt mit Kohlensäure behandelte, fand sofort eine ganz auffallende Gewichtserhöhung statt.

Derselbe Redner sprach hierauf: „Über Härtung von Kalksandsteinen". Es wurden Probekörper aus Kalksandsteinmasse unter Aufwendung eines Druckes von 100, 200 und 300 kg/qcm gepreßt, der Sand wurde mit 6% Kalk verarbeitet, der Wasserzusatz betrug einmal 3%, das andere Mal 5%. Es zeigte sich aus den Versuchen, daß ein erhöhter Wasserzusatz den hohen Druck beim Pressen ersetzen kann.

Herr Dr. Seldis hielt einen Vortrag: „Über die Chemie in der Kalksandsteinherstellung". An die Ausführungen des Redners (vergl. diese Z. 19, 181) schloß sich eine längere Diskussion, in der darauf hingewiesen wurde, daß der härteste Kalkstein keineswegs auch der beste zu sein braucht. Im Gegensatz zu Herrn Dr. Seldis hat Herr Cramer gefunden, daß ein reiner Quarzit zu Kalksandsteinen verarbeitet, einen Stein von außerordentlich hoher Festigkeit lieferte. Das gleiche gilt von Sanden von Hohenbocka. Auf jeden Fall ist davor zu warnen, hartes Wasser für Kalksandsteine auf chemischem Wege in weiches umzuwandeln, da sonst der gefürchtete Mauersalpeter entsteht.

Herr Krieger berichtete darauf, „mit welchem Reingewinn die Kalksandsteinwerke arbeiten". Aus seinen Ausführungen heben wir hervor, daß Deutschland zurzeit gegen 200 Kalksandsteinwerke besitzt, die rund eine Milliarde Kalksandsteine herstellen. Ihnen stehen rund 11 000 Ziegeleien mit einer Jahresleistung von etwa 30—35 Milliarden Ziegeln gegenüber; die Feldbrandziegeleien sind hierbei nicht mitgerechnet. Die Herstellungskosten für Kalksandsteine schwanken zwischen 12 M und 22 M für das Tausend, im Durchschnitt stellen sie sich auf etwa 15 M. Die Verkaufspreise sind gewöhnlich etwas niedriger als die für Ziegel. Aus dem Vortrage ging mit Deutlichkeit hervor, daß, wer heute eine Kalksandsteinfabrik errichten will, sehr gut daran tut, gewissenhaft zu prüfen, ob das von ihm geplante Werk auch tatsächlich Aussicht auf Gewinn hat.

Über die Haftfähigkeit des Mörtels an Kalksandsteinen sind in letzter Zeit viele Meinungsverschiedenheiten entstanden. Die Versammlung beschloß infolgedessen, an einem Staatsgebäude, wo der Mörtel nicht an den Kalksandsteinen gehaftet haben sollte, nachträglich von dem schlechten Mörtel an Ort und Stelle eine Probe entnehmen zu lassen, um den Mörtel auf seinen Kalkgehalt zu untersuchen.

Weitere Vorträge bezogen sich auf technische Verfahren, so sprachen Herr Ingenieur Perls über sein Simplex-Siloverfahren und Herr A. Volkersen über eine neue Klinkerpresse „Atlas" von hoher Leistung. Versuche haben ergeben, daß mit dem Druck der Presse auch die Druckfestigkeit der Steine wächst. So war z. B. die Druckfestigkeit bei einem Pressendruck von 75 000 kg/qcm.

Digitized by Google

260 kg/qcm. Die Druckfestigkeit stellte sich bei einem Pressendruck von 150 000 kg/qcm auf 320 kg/qcm und bei einem Pressendruck von 000 000 auf 358 kg/qcm. *F.*

Der Verband Deutscher Färbereien und chemischen Waschanstalten (E. V. zu Hamburg) hat in seiner Generalversammlung beschlossen, für Erfindungen und Verbesserungen von Verfahren oder Bedarfsartikeln der Branche Preise bis zu der Gesamtsumme von 500 M zu verteilen. Die Verbesserungen können in die Gebiete der Herstellung und Anwendung von Farbstoffen, Reinigungsmaterialien, Maschinen, Geräten, Appreturmitteln, der Bezeichnung, der Verpackungs- oder Expeditionsmittel, der Drucksachen, Reklame, Buchführung usw. gehören. Techniker, Ingenieure, Chemiker, Fabrikanten, Kaufleute usw. werden aufgefordert, an die Technische Kommission des Verbandes — z. H. des Herrn Dr. M. M. Richter, Karlsruhe, Ettlingerstr. 65 — ihre Vorschläge zu richten. Die Erfindungen sind dem genannten Verbande zu Versuchszwecken kostenlos, bei Preiserteilung den Mitgliedern dauernd zu Vorzugspreisen, zu überlassen.

Personalnotizen.

Der Präsident der physikal. techn. Reichsanstalt, Geheimrat Dr. Emil Warburg, feierte am 9./3. den 60. Geburtstag.

Staatsminister Dr. Studt wurde die Würde eines Doktor-Ingenieur ehrenhalber von der Technischen Hochschule zu Berlin verliehen.

Die in verschiedenen Blättern verbreitete Nachricht, daß Herr Prof. Bunte, der Leiter der an das chemisch-technische Institut angegliederten chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, zurückgetreten sei, beruht auf einem Irrtum. Es handelt sich vielmehr um die Wiederbesetzung der Stelle des kürzlich verstorbenen Herrn Prof. R. Haaß in die Herr Prof. Eitner eingerückt ist, während Dr. E. Arnold etatsmäßiger Chemiker wurde.

Privatdozent Dr. W. Schlink-Darmstadt, wurde als außerordentlicher Professor für Mechanik nach Braunschweig berufen.

Dr. C. von Wisselingh-Amsterdam wurde als Professor der Mathematik nach Groningen berufen.

Der wissenschaftliche Leiter der bakteriologischen Abteilung der Höchster Farbwerke, Sanitätsrat Dr. Libbertz, geht als Mitarbeiter von Robert Koch zum Studium der Schlafkrankheit nach Afrika.

Die Assistenten des agrikulturchemischen Instituts der Universität Münster i. W., Dr. Langkopf und Dr. Mane, treten in die Schutztruppe von Südwestafrika als Oberapotheker ein.

Dr. phil. Rudolph Seldis zu Berlin wurde von der Potsdamer Handelskammer, Sitz Berlin, als Sachverständiger für die Kalksandsteinfabrikation vereidigt.

Dr. phil. Hermann Großmann habilitierte sich an der Berliner Universität mit einer Antrittsrede über: „Die Bedeutung der chemischen Technik im deutschen Wirtschaftsleben".

Dr. C. Fredenhagen, Assistent am Institut für theoretische Physik an der Universität Leipzig, habilitierte sich mit einer Schrift „Spektralanalytische Studien" und einer Antrittsrede „Über den weiteren Ausbau der Theorie der Lösungen".

Der Professor der Physik an der Universität Basel, Dr. E. Hagenbach-Bischoff, ist auf seinen Wunsch von seiner Stellung als Direktor des Physikalischen Instituts entbunden worden.

Der Physiker Prof. Dr. Langley ist im Alter von 72 Jahren in Washington gestorben.

Dr. H. Lorberg, em. a. o. Prof. an der Universität Bonn, starb infolge eines Unglücksfalles im Alter von 75 Jahren.

Im Alter von 84 Jahren starb in Pavia Prof. Comm. Tullio Brugnatelli. Seit drei Jahren lebte er im Ruhestand, nachdem er beinahe 40 Jahre den Lehrstuhl für allgemeine Chemie an der Universität Pavia inne hatte.

Neue Bücher.

Albu, Alb., u. chem. Assist. **Neuberg**, Carl, Priv.-Dozz., DD. Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels nebst Tabellen über die Mineralstoffzusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel sowie der Mineralbrunnen u. Bäder. (VII, 247 S. mit 7 Tab.) 8°. Berlin, J. Springer 1906. Geb. M 7.—

Lexikon der Elektrizität und Elektrotechnik. Hrsg. v. Fritz Hoppe. In 20 Lfgn. 1. Lfg. (S. 1—48 m. Abbildgn.) Lex. 8°. Wien, A. Hartleben 1905. M —.05

Maier, Karl. Die Ausbrüche, Sekte und Südweine. Vollständige Anleitung zur Bereitung des Weines im allgemeinen, zur Herstellung aller Gattungen Ausbrüche, Sekte, span., französ., italien., griech. ungar., afrikan. u. asiat. Weine und Ausbruchsweine, nebst einem Anhang, enthaltend die Bereitung der Strohweine, Rosinen-, Hefe-, Malz-, Kunst-, Beeren- und Kernobstweine. 5., sehr verm. u. verb. Aufl. (VIII, 195 S. mit 15 Abb.) 8°. Wien, A. Hartleben 1906. M 2.25; Geb. M 3.05

Bücherbesprechungen.

Die Gesetze, Verordnungen und Verträge des Deutschen Reiches, betreffend den Schutz der gewerblichen, künstlerischen und literarischen Urheberrechte. Vollständige Textausgabe mit ausführlichem Sachregister und verweisenden Anmerkungen. Von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Verlag von Gebrüder Jänecke, Hannover. Preis M 8.—

Das deutsche Urheberrecht an literarischen, künstlerischen und gewerblichen Schöpfungen. Mit besonderer Berücksichtigung der internationalen Verträge. Von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. G. J. Göschensche Verlagshandlung, Leipzig 1905. Preis M —.80

Ihr durchstudiert die groß und kleine Welt,
Um es am Ende gehn zu lassen,
Wie's Gott gefällt.

Diese Worte Goethes kamen mir in den Sinn, als ich die oben angezeigten beiden Bücher aus der

Digitized by Google

Hand legte, das eine, das große, ein gut ausgestattetes Buch in Oktavform von 455 Seiten, das andere, das kleine, in dem bekannten Kleide der Göschenschen Waisenhauskinder mit 134 Seiten. In dem ersteren gibt Rauter eine Zusammenstellung der vollständigen Texte aller für den Schutz der gewerblichen, künstlerischen und literarischen Urheberrechte in Betracht kommenden, in Deutschland geltenden Gesetze, Verordnungen und Verträge; er hat deren nicht weniger als 133 zusammengetragen. Zweifellos hat er hiermit eine Arbeit geleistet, für die ihm gewisse Kreise, Juristen und Patentanwälte, unter Umständen Dank wissen werden; eine weit dankenswertere, wenn auch weit größere Arbeit wäre es aber gewesen, wenn er den Gesetzen, Verordnungen usw. auch entsprechende Erläuterungen beigefügt hätte, um so mehr, da er ja sein Buch auch für den praktischen Gebrauch seitens der gewerblichen Kreise bestimmt hat. Die letzteren — ich verstehe hierunter Techniker jeder Art, vielleicht auch noch Fabrikanten, Handwerker und Kaufleute — werden aber aus den starren Gesetzesparagraphen sicher zum allergrößten Teile sich nicht viel Rat holen können; es wird ihnen, wenn sie das Buch durchstudieren, so gehen wie dem Schüler im Faust: Mir wird von alledem so dumm, als ging mir ein Mühlrad im Kopfe herum. Wer nicht Fachmann ist, wird sich ohne Kommentare auf dem doch durchaus nicht einfachen Gebiete der gewerblichen, künstlerischen und literarischen Urheberrechte nicht zurechtfinden. Auf Einzelheiten hinsichtlich der Anordnung u. a. will ich hier nicht eingehen; lobend hervorgehoben sei das umfassende, recht praktisch angelegte Sachregister.

Der Charakter des zweiten Buches ist ein wesentlich anderer, es stellt gewissermaßen eine Reihe von Vorlesungen über die verschiedenen Urheberrechte für Laien dar. Von diesem Standpunkte kann es als recht gut gelungen bezeichnet werden. Es ist zweifellos geeignet, Laien eine allgemeine Vorstellung von dem Wesen unserer Urheberrechte zu übermitteln, mehr aber nicht. Rat in fraglichen Fällen kann sich der Laie sicher nicht aus dem kleinen Büchlein holen; aber dazu ist es ja auch (im Gegensatze zu dem ersten Buche) sicher nicht bestimmt. *Wth.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 5./3. 1906.

Reichsanzeiger vom 12./3. 1906.

6*b*. F. 19 147. Verfahren zur technischen Herstellung von **Reindiastase.** Dr. Sigmund Fränkel, Straßburg i. Els. 1./8. 1904.

8*a*. B. 34 241. Vorrichtung zum Behandeln von **Geweben** u. dgl. mit flüchtigen Lösungsmitteln Zus. z. Pat. 155 683. Louis Etienne Barbe, Paris. 25./4. 1903.

8*a*. B. 40 078. Vorrichtung zum Waschen, Reinigen, Färben usw. von **Federn** und ähnlichem Arbeitsgut. J. J. Brossard, London. 25./5. 1905.

8*i*. S. 20 551. Leicht hantierbare, **Natriumsuperoxyd** enthaltende Mischungen. Dr. L. Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 16./1. 1905.

10*a*. M. 26 777. Ein- oder mehrkammeriger **Ofen** zur **Verkohlung** von Holz, Torf und dgl. C.

Klasse:

J. R. Müller, Sundbyberg (Schweden). 19./1. 1905.

12*c*. S. 21 385. Stetig wirkende **Lösevorrichtung** für Salze. R. Sauerbrey, Staßfurt. 19./7. 1905.

12*i*. D. 15 510. Verfahren zur Darstellung von **Halogensauerstoffsalzen** durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. Deutsche Solvay-Werke, A.-G., Bernburg. 10./1. 1905.

12*i*. P. 16 170. Verfahren zur Gewinnung von **Schwefel** aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen. Chemische Fabrik Rhenania und Fritz Projahn, Stolberg bei Aachen. 11./6. 1904.

12*p*. F. 20 192. Verfahren zur Darstellung von C-C-**Dialkylbarbitursäuren.** (By). 12./5. 1905.

12*p*. H. 36 444. Verfahren zur Darstellung von 3-Alkyl- und 1,3-Dialkyl-4-amino-2,6-**Dioxypyrimidinen.** Zus. z. Anm. H. 35 512. Dr. Paul Höring, Berlin, Levetzowstr. 23. 6./11. 1905.

18*b*. N. 7717. Verfahren zum ununterbrochenen Vorfrischen von flüssigem **Roheisen** durch oxydisches Eisenerz im Schachtofen. J. B. Nau, Neu-York. 6./3. 1905.

22*a*. O. 4454. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden **Monoazofarbstoffen.** Zus. z. Pat. 157 495. (Griesheim-Elektron). 12./2. 1904.

24*e*. S. 21 224. Verfahren und Gaserzeuger zur Herstellung von **Kraftgas.** Zus. z. Pat. 164 358. Adolph Saurer, Arbon, Schweiz. 6./6. 1905.

26*e*. E. 10 000. **Gasretortenladevorrichtung** mit Schleuderwerk. Fa. C. Eitle, Stuttgart. 27./4. 1904.

32*a*. S. 20 843. Verfahren zur Herstellung beiderseitig offener **Glashohlkörper.** Zus. z. Pat. 164 442. P. Th. Sievert, Dresden. 10./3. 1905.

38*h*. R. 20 821. Verfahren zur Tränkung von **Holz** mit einer beschränkten Menge von **Teeröl** oder anderen fäulniswidrig wirkenden öligen Stoffen. Guido Rütgers, Kommandit-Gesellschaft, Wien. 24./2. 1905. Priorität: Österreich vom 2./9. 1902.

40*a*. C. 12 854. Verfahren zur Gewinnung von **Zink** aus zinksilikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen. A. V. Cunnington, Winnington, Engl. 27./6. 1904.

45*l*. M. 25 686. Verfahren zur **Desinfektion** und zur Vertilgung von Ungeziefer. René Marot, Paris. 21./6. 1904.

80*b*. P. 16 930. Schutzüberzug aus Leim für **Formlinge** aus **Ton** oder tonhaltigen Massen. Max Perkiewicz, Ludwigsberg bei Moschin. 20./2. 1905.

Reichsanzeiger vom 15./3. 1906.

10*b*. E. 10 578. Verfahren zur Herstellung von **Briketts,** insbesondere aus Brennstoff mit Sulfitzelluloseablauge. Max Elb, G. m. b. H., Dresden-Löbtau. 25./1. 1905.

12*a*. H. 32 779. **Verdampfer** für salzausscheidende Flüssigkeiten. Fa. C. Heckmann, Berlin. 8./4. 1904.

12*h*. S. 20 374. Herstellung von **Elektroden** für elektrolytische Zwecke. Zus. z. Anm. S. 20 176. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 6./12. 1904.

12*o*. H. 33 174. Verfahren zur Herstellung von **Bleiacetaten** aus Blei, Essigsäure und Luft. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. und Dr. Adolf Wultze, Charlottenburg. 11./6. 1904.

12*q*. B. 40 884. Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1, 4-**Dioxynaphtalins.** (B). 8./9. 1905.

Digitized by Google

Klasse:
12q. F. 19 744. Verfahren zur Darstellung von **Aminoalkoholen.** (By). 26./1. 1905.
12q. F. 19 745. Verfahren zur Darstellung von **Diaminoalkylestern.** (By). 26./1. 1905.
12q. G. 20 978. Verfahren zur Darstellung von **Arylanthranilsäuren.** Frl. Dr. Irma Goldberg, Genf, und Dr. Fritz Ullmann, Charlottenburg, Leibnizstr. 79c. 20./2. 1905.
13b. Sch. 22 860. Vorrichtung zur chemischen Untersuchung des **Kesselwassers** eines im Betriebe befindlichen Kessels. August Schmitz, Aachen-B., 3./11. 1904.
16. K. 28 826. Verfahren zum Zerkleinern von **Thomasschlacke** durch Wasserdampf. Traugott Kalinowsky, Biebrich. 28./1. 1905.
18a. G. 18 221. Verfahren und Schachtofen zur Erzeugung von **Eisenschwamm** durch mittelbare, mittels Verbrennung eines Gemisches von Gas und Luft bewirkte Erhitzung eines Gemenges von Eisenerz und Kohle. Gustaf Gröndal, Djursholm, Schweden. 31./3. 1903.
30h. L. 20 576. Verfahren, **kohlensäurehaltige** Stoffe für **Bäder** verwendbar zu machen. P. G. Lebram, Berlin. 28./1. 1905.
30i. K. 29 687. Vorrichtung zur **Desinfektion** von Räumen. Zus. z. Pat. 163 189. St. von Kosinski, Charlottenburg. 5./6. 1905.
53e. H. 34 595. Verfahren zur Herstellung emulgierbarer **Trockenmilch.** James Robinson Hatmaker, Paris. 27./1. 1905. Priorität: Großbritannien vom 27./1. 1904.
54e. V. 5882. Presse zur Herstellung von **Gegenständen** aus halbflüssigem Material, **Papierbrei** und dgl. durch Vor- und Nachpressung mit einer zwischen dem Preßgut und dem Matrizenboden liegenden abnehmbaren Platte. Vulcalose Company, Chicago. 30./1. 1905.
75d. T. 9967. Verfahren zur Herstellung von **Stein-** und dgl. **Mustern** als solchen oder in Überzug- oder Füllungsschichten aus Kolloiden. Dr. Isidor Traube, Wilmersdorf. 27./10. 1904.
80b. H. 36 633. Verfahren zur Herstellung einer für farbige, fugenlose Fußböden oder **Steinholz** geeigneten Masse. Harry Hoh, Neuhaldensleben. 1./12. 1905.
80b. K. 28 703. Verfahren zur Herstellung von **Stuckgips** aus chemisch gefälltem und dann gebranntem Gips. Rudolph Koepp & Co., Oestrich. 11./1. 1905.
85c. G. 22 002. Vorrichtung zum schichtenweisen Ablassen des **geklärten Wassers** aus Klärbecken. Geigersche Fabrik für Straßen- und Haus-Entwässerungsartikel, G. m. b. H., Karlsruhe. 18./10. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Arminol für Konservierungsmittel usw. Fa. Hermann Doht, Berlin.

Brennabor für Farben, Lacke, Firnisse, Trockenmittel. Flügger & Böcking, Hamburg.

Cupido für Kreide und Kieselerde. Fritz Schulz jun., A.-G. Leipzig.

Flotta für Farbenbeizlauge. F. Langenbeck, Berlin.

Japanal für medizinisch-kosmetische Präparate, Salben, Pflaster usw. Chemische Werke Mügeln bei Dresden, G. m. b. H.

Lexa für Lagermetall und Metallegierungen. Charles Benjamin Miller, Berlin.

Nautilin für Arzneimittel, pharmazeutische und photographische Chemikalien, Lacke usw. Frl. M. Ritter und J. Adam, Breslau.

Olympia für photographische Platten und Films. Fa. A. Wertheim, Berlin.

Radiol für diätetische Präparate, chemische Produkte, Tierheilmittel usw. Dr. K. Aschoff, Kreuznach.

Dr. Soldans Händeschutz für kosmetische Präparate. Dr. C. Soldan, Nürnberg.

Spitzenberg für Düngemittel, Desinfektionsmittel, Heilmittel usw. Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Hemeldingen bei Bremen.

Togo für Farbstoffe, pharmazeutische und photographische Produkte. (A).

Patentliste des Auslandes.

Synthetische Darstellung von **Äthylalkohol** aus Acetylen. M. J. A. Jouas, M. L. Desmonts, L. P. I. Deglatigny und L. A. Dubosc. Frankr. 360 180. (Ert. 15.—21./2.)

Herstellung von **Aldehydhydrosulfiten.** (Heyden). Frankr. 360 306. (Ert. 15.—21./2.)

Herstellung von **Akkumulatorenplatten.** Polzeniusz. Engl. 778/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Auswaschen und **Auslaugen** von Zucker und anderen Stoffen. Hintze. Engl. 5663/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung neuer Ester der **Aminoalkohole,** ihrer Salze und Zwischenprodukte. (By). Engl. 12 843/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Darstellung der Triimino**barbitursäuren.** (Merck. Österr. A. 5940/1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von C-C-Diäthyl**barbitursäure.** (Merck). Österr. A. 1669/1905. (Einspr. 1./5.)

Überführung von 5-alkylierten Diaminooxy- und Triaminopyrimidinen in die entsprechenden **Barbitursäurederivate.** (Merck). Österr. A. 5939 1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von **Dialkylmalonylharnstoffen.** (M). Frankr. 360 334. (Ert. 15.—21./2.)

Verhütten von **Eisenerzen.** J. Gayley, Neu-York. Österr. A. 5889/1904. (Einspr. 1./5.)

Gewinnung von möglichst reinem **Eiweiß** aus Zuckerrübenschnitzeln. T. Lewicki, Warschau. Österr. A. 3783/1904. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von **Essigsäure** durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetylen mit nachfolgender Oxydation auf chemischem oder katalytischem Wege. M. J. A. Jouas, M. L. Desmonts, L. P. I. Deglatigny und L. A. Dubosc. Frankr. 360 249. (Ert. 15.—21./2.)

Herstellung von **Farbmaterialien.** Lance und de Joannis. Engl. 2446/1906. (Veröffentl. 15./2.)

Küpenbildender **Farbstoff.** (M). Frankr. 360 292. (Ert. 15.—21./2.)

Überziehen von Gegenständen oder Materialien mit **Farbe,** Firnis und dgl. Bowley. Engl. 5760/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Verfahren und Apparat zum **Färben** und Dekorieren von Gewebe, Papier und anderen Materialien. Burdick. Engl. 4211/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Apparat zum **Färben,** Bleichen oder Beizen loser Gegenstände, gesponnener Fäden, Cops, gestrickter Waren und dgl. Venter. Engl. 15 532/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Filter mit automatischer und kontinuierlicher Entfernung der Niederschläge. C. C. Leclaire. Frankr. Zus. 5530/352 616. (Ert. 15.—21./2.)

Herstellung selbstleuchtender **Firmenschilder,** Wand- oder Fußbodenbekleidungsplatten. A. Schuler, Straßburg (Elsaß). Österr. A. 3253 1903. (Einspr. 1./5.)

Digitized by Google

Einrichtung zum Reinigen von **Gas.** A. Elsenhans. Frankr. 360 341. (Ert. 15. bis 21./2.)

Apparat zur Erzielung einer Wechselwirkung zwischen **Gasen** oder Dämpfen und Flüssigkeiten. W. Feld. Frank. 360 373. (Ert. 15. bis 21./2.)

Apparat zum **Galvanisieren.** Potthoff. Engl. 6790a/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Galvanisches Element, bei welchem der Behälter zur Aufnahme der durch Wärme wiederbelebbaren, wirksamen Masse der positiven Polelektrode dient. G. A. Wedekind, Hamburg. Österr. A. 3932/1904. (Einspr. 1./5.)

Pulver zum Einstauben von Mustern zum **Gießen.** Ansbach. Engl. 12 137/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Apparat zur Abscheidung von **Goldteilchen** oder anderen wertvollen Metallen. Moore. Engl. 25 116/1904. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung von **Gußeisen.** Henning. Engl. 23 592/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung zyklischer **Harnstoffe** (Pyrimidine). (Merck). Österr. A. 5798/1905; A. 5799/1905. (Einspr. 1./5.)

Behandlung von **Hefe.** Gothard. Engl. 13 834/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Abdichtungsverfahren beim Imprägnieren und Färben von **Holz.** Georg Kron, Kopenhagen. Österr. A. 1772/1905. (Einspr. 1./5.)

Direkte Verwendung der Milchsäfte von **Kautschuk,** Guttapercha, Balata zur Herstellung von Gegenständen. L. Morisse. Frankr. 360 325. (Ert. 15.—21./2.)

Behandlung der Milchsäfte von **Kautschuk,** Guttapercha, Balata zum Transport im flüssigen Zustand. L. Morisse. Frankr. 360 324. (Ert. 15.—21./2.)

Vorrichtung zum Fördern und Löschen von **Koks.** Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., Berlin. Österr. A. 2504 1905. (Einspr. 1./5.)

Entfernung von **Kohlendioxyd** aus den gasförmigen Verbrennungsprodukten von Verbrennungsmaschinen. Winand. Engl. 3570/1906. (Veröffentl. 15./3.)

Verwendung von Faserabfall für die Herstellung von **Leinenfäden.** Lemaire & Lemaire. Engl. 4644/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Kupfersulfatbrühe für die Behandlung von Weinstöcken. Erasmo Simonnot & Cie. Frankr. 360 388. (Ert. 15.—21./2.)

Reinigung von mit Eisensalzen verunreinigtem **Kupfersulfat.** Conedera. Engl. 1299/1906. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung von **Mehl.** Hudson. Engl. 12 112/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Trocknen von **Milch** und Milchgemischen. G. A. Kammermann. Frankr. 360 358. (Ert. 15.—21./2.)

Mischapparat für trockene Materialien. Raps. Engl. 16 919/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Nitroglycerinhaltiger Sprengstoff. Westfälisch Anhaltische Sprengstoff-A.-G. Engl. 4057/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Elektrische Glühfäden aus **Osmium** oder Osmiumlegierungen. Felix Kuschenitz, Wien. Österr. A. 1180/1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von zweibasischen **Phosphaten** aus natürlichem Phosphat. J. J. T. Schloesing. Frankr. 360 357. (Ert. 15.—21./2.)

Regenerator für Retortenöfen und andere Feuerungsanlagen. Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G. vorm. Didier, Stettin. Österr. A. 2797/1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von **Salzsäure** mittels Chlormagnesiums. J. J. T. Schloesing. Frankr. 360 356. (Ert. 15.—21./2.)

Darstellung von **Salicylsäuremonoglykolester.** (By). Österr. A. 4788/1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von konzentrierter **Salpetersäure** und Schwefelsäure aus Nitrosulfosäure und nitroschwefliger Säure. Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industrie und Halvorsen. Engl. 3680/1906. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung von **Schwefelfarbstoffen.** Meyenberg, Allpaß & Clayton Aniline Co. Ltd. Engl. 11 066/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Wiedergewinnung von **Schwefelsäure** und Kohlensäure bei der Behandlung von Schwefelerzen oder Sulfaten und der Gewinnung von Stickstoff. Lance und Elworthy. Engl. 3994/1906. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung gepreßter **Schießbaumwollblöcke** aus loser Wolle. Musker. Engl. 3725/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Ammoniumnitrat**sprengstoffe.** G. Reschke. Frankr. 360 349. (Ert. 15.—21./2.)

Herstellung eines Stoffes zum Verbessern von **Stahl.** Hoffmann. Engl. 13 141/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung einer **therapeutischen** Verbindung. (B). Engl. 80/1906. (Veröffentl. 15./3.)

Nicht färbende Sulfosäuren der **Thiazolreihe.** (By). Österr. A. 6057/1905.; A. 6189/1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung von **Torfbrennmaterial.** Centrale Torfkohlen-G. m. b. H. Engl. 27 397/1904. (Veröffentl. 15./3.)

Vakuumtrommel. E. Paßburg, Berlin. Österr. A. 4426/1904. (Einspr. 1./5.)

Vulkanisierapparat. H. H. Frost. Frankr. 360 387. (Ert. 15.—21./2.)

Vorrichtung zum Einlassen von **Wassergas** in Leuchtgasretorten. J. E. Goldschmid, Frankfurt a. M. Österr. A. 5523/1905. (Einspr. 1./5.)

Herstellung eines in Wasser leicht löslichen **Wollschmiermittels.** Riep & Bauer. Engl. 7231/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Zelluloseprodukt. Soc. Franç. de la Viscose. Engl. 1182/1906. (Veröffentl. 15./3.)

Herstellung von **Zement aus** Ofenschlacke. Colloseus. Engl. 3619/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Vorrichtung zum Trocknen von **Ziegeln** und dgl. Fr. Herrmann, Glatz am Wehr. Österr. A. 6694/1905. (Einspr. 1./5.)

Elektrolytische Gewinnung von **Zink** aus Sulfatlösungen. Siemens & Halske A.-G., Berlin. Österr. A. 3966/1905. (Einspr. 1./5.)

Zinkfarbe. D. Lance und C. L. de Joannis. Frankr. 360 215. [illegible] 5.—21./2.)

Zink-Bleisuperoxydelem[illegible] einer Elektrolytflüssigkeit. R. Ziege[illegible]rg, Berlin. Österr. A. 4697/1904. (E[illegible]pr. 1./5.)

Entfernung von Farben [illegible] Pigmenten und anderen Stoffen aus **Zinnbüchsen** oder ähnlichen Behältern. Thatcher. Engl. 1258/1905. (Veröffentl. 15./3.)

Vorrichtung zum Mischen von **Zuckerfüllmasse** zwecks Kristallisation. Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei vorm. Hornung & Rabe. Österr. A. 803/1905. (Einspr. 1./5.)

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

PROTOKOLL

über die Sitzung des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes

zu Frankfurt a. Main, Frankfurter Hof

am 22. März 1906.

Anwesend sind:

Prof. Dr. Wilhelm Fresenius, Wiesbaden, Prof. Dr. Mayrhofer, Mainz,	für die freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker.
Hofrat Dr. Forster, Plauen, Dr. Treumann, Hannover,	für den Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.
Medizinalrat Dr. E. A. Merck, Darmstadt, Direktor Fritz Lüty, Mannheim,	für den Verein deutscher Chemiker.

Das Protokoll führt der Geschäftsführer des Vereins deutscher Chemiker Dr. Gustav Keppeler, Darmstadt.

Medizinalrat Dr. E. A. Merck eröffnet die Sitzung und bittet gemäß den Bestimmungen, die am 27. März 1905 in Berlin getroffen wurden, Herrn Prof. Dr. W. Fresenius, als Vertreter der freien Vereinigung der Nahrungsmittelchemiker Deutschlands, des geschäftsführenden Verbandes, den Vorsitz zu übernehmen.

Herr Prof. Dr. W. Fresenius entspricht diesem Wunsche.

Die folgenden Beschlüsse werden einstimmig gefaßt.

1. Gebührenordnung.

a) Für schwierige Arbeiten und gerichtlich chemische Gutachten wird ein Minimalhonorar von Mk. 5.— für die Stunde,

b) Für örtliche Besichtigungen, Arbeiten an Ort und Stelle und für die aufgewendete Reisezeit gleichfalls ein Minimalsatz von Mk. 5.— für die Stunde als angemessen erachtet.

c) Die durch die Reise erwachsenen Barauslagen sind hierin nicht einbegriffen.

2. Standesfragen.

Die Bearbeitung der Standesfragen soll nach den folgenden Gesichtspunkten erfolgen:

a) Als hinreichende Vorbildung für den Beruf des Chemikers ist nur der durch die Abschlußprüfung bewiesene erfolgreiche Besuch einer neunklassigen Mittelschule zu betrachten.

b) Durch das Hochschulstudium (Universität, technische Hochschule, Bergakademie) soll mindestens die Befähigung zur Ablegung der Diplomprüfung bzw. des Doktorexamens erreicht werden.

c) Als Abschluß erscheint die Ablegung des Doktorexamens bzw. der Diplomprüfung angezeigt. Nach wie vor bleibt die Einführung einer Staatsprüfung erstrebenswert.

d) Die Besoldung und die Rangverhältnisse von im Staats- und Kommunaldienst angestellten Chemikern sollen gleich sein denjenigen der anderen akademischen Berufe.

e) Zur Ablegung der Nahrungsmittelchemikerprüfung soll ausnahmslos das Reifezeugnis einer neunklassigen Mittelschule gefordert werden.

f) Der Ausschuß erachtet es als wünschenswert, daß schon jetzt alle Fachgenossen den oben aufgeführten, auf die Hebung des Standes hinzielenden Bestrebungen ihre volle Unterstützung leihen.

Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker.
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.
Verein deutscher Chemiker.

Für die Richtigkeit: **Der Vorsitzende des Ausschusses:** gez. Prof. Dr. W. Fresenius.
Der Schriftführer: gez. Dr. Gustav Keppeler.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 13.** **30. März 1906.**

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1 **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Carl Otto: Elektrische Stahlerzeugung 561.
E. Hartmann und F. Benker: Über Konzentration von Schwefelsäure 564.
W. Massot: Übersicht über die wichtigeren zur Erregung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit (Nachtrag) 566.
O. Mohr: Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905 566.
Max Wohlgemuth: Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen 569.
Emilie Wöhler: Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812 (Schluß) 571.

Referate:

Allgemeines; — Pharmazeutische Chemie 577; — Photochemie 585; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendung) 586; — Explosivstoffe, Zündstoffe 590; — Mineralöle, Asphalt 592; — Zuckerindustrie 593.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York; — Magnesitablagerungen in Kalifornien 596; — Die chemische Industrie der Schweiz im Jahre 1904; — Der Handel mit natürlichen Farben in Rußland 597; — Ausfuhr von Naphtaprodukten aus Batum im Jahre 1905; — London; — Wien 598; — Bern; — Berlin 598; — Cöthen; — Darmstadt; — München; — Mittweida; — Handelsnotizen 600; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 603; — Patentlisten 604.

Verein deutscher Chemiker:

Mittelfränkischer Bezirksverein; — Hauptversammlung 1906 606.

Elektrische Stahlerzeugung.

Von Carl Otto.

(Eingeg. den 7.2. 1906.)

In einem Bericht über die vorjährigen Ergebnisse der schwedischen chemischen Industrie bemerkt die „Teknisk Tidskrift" **36**, 2 [1906], daß die steigenden Holzkohlenpreise einige Hochofenwerke in letzter Zeit veranlaßt haben, neben Holzkohle auch Koks zu verwenden. Der Ersatz ersteren Materials durch Torfkohle werde erstrebt, sei aber wirtschaftlich lohnend noch nirgends zur Ausführung gebracht. Die Abnahme des mit reiner Holzkohle erblasenen Eisens kommt jetzt, wo die Firma Siemens & Halske, A.-G. das deutsche Kjellinsche Patent von der Metallurgiska Patent Aktiebolaget in Stockholm zur Verwertung übernommen und in den Dienst unserer Geschützfabrikation gestellt hat, sehr ungelegen.

Man scheint die Hoffnung aufgegeben zu haben, aus dem im Hochofen mit Mineralkohle gewonnenen Roheisen durch verbesserte Raffiniermethoden einen Stahl herzustellen, welcher zur Erreichung der verlangten Gewichtsverminderung namentlich für Marinezwecke, sei es zur Bestückung oder Panzerung der Schiffe, oder für den Bau der neuerdings eingeführten Dampfturbinen, ein hinreichend festes Material liefert. Aus bestem Holzkohleneisen dargestellten Dannemoragußstahl zu verwenden, verbietet dessen unerschwinglich hoher Preis. Man ist daher, einen Mittelweg betretend, dazu übergegangen, den mit Mineralkohle erzeugten Stahl durch einen Zusatz von Holzkohleneisen zu verbessern. Die schädlichen Bestandteile des ersteren, besonders Schwefel und Phosphor, sollen durch das im Kjellinschen Induktionsofen ausgeführte sogenannte Verdünnungsverfahren nicht beseitigt, sondern lediglich auf größere Massen verteilt werden. Da nun aber das zugesetzte schwedische Roheisen sehr kohlenstoff- und siliciumreich ist, darf in der Legierung sich nicht mehr als ein Drittel davon befinden, so daß der Gewinn ein beschränkter ist. Mit dem erreichten nicht gerade sehr bedeutenden Fortschritte, würde man sich immerhin einstweilen wenigstens begnügen können, wenn nicht aus obigem Grunde vorauszusehen wäre, daß die verlangten großen Mengen schwedischen Eisens in Zukunft gar nicht zu beschaffen sind. Die nächste Folge des elektrischen Verfahrens wird eine außerordentliche Preissteigerung des für unsere Schneide-, Bohr- und Drehwerkzeuge unentbehrlichen Holzkohleneisens sein, so daß die Heranziehung eines Ersatzes durch Darstellung eines gleich reinen Eisens bei Benutzung der billigeren Steinkohle unter Fernhaltung ihres Schwefelgehalts oder des an sich fast schwefelfreien Torfes zu einer Frage von wachsender Bedeutung wird. Es kann nur einen Weg zur sicheren Erreichung des Zieles geben, nämlich die Rückkehr zum ältesten Verfahren der Eisenbereitung, was für alle höher stehenden Zwecke die Beseitigung des Hochofens bedeuten würde. In uralter Zeit stellte man einen Magnetitsand und Holzkohle enthaltenden irdenen Topf mit losem Deckel in ein vom Winde angefachtes Feuer und erzielte in dem einfachen Verfahren ein Eisen, welches bezüglich der Reinheit selbst das beste heutige Holzkohleneisen in den

Digitized by Google

Schatten stellt. Die großen Mängel des in ältester Zeit geübten und deshalb später beseitigten Verfahrens sind, abgesehen von der Notwendigkeit, lediglich Holzkohle zu benutzen, die mit übergroßer Kohlenverschwendung einhergehende lange Gangdauer und das geringe Ausbringen. An Stelle der Holzkohle würde sich an vielen Orten wohl mürbe Torfkohle setzen lassen, wie solche durch Meiler- oder Grubenverkohlung leicht zu gewinnen ist, auch würde nichts entgegenstehen, das zur Beheizung des Gefäßes erforderliche Außenfeuer mit Mineralkohle zu unterhalten, aber der Hauptfehler bleibt die überaus lange Dauer des Prozesses und dessen unvollkommene Durchführung, da die Reduktion zu stocken beginnt, wenn wenig mehr als die Hälfte des Erzes in metallisches, schwammförmiges Eisen verwandelt ist. Das beruht auf dem Gesetz der chemischen Massenwirkung, nach welchem das Umwandlungsbestreben eines Stoffes mit seiner Konzentration wächst, und die Tendenz, mit welcher ein Stoff sich zu bilden sucht, umgekehrt mit der Konzentration sich ändert. Man kann sagen, daß bei chemischen Vorgängen durch die Verminderung der Ausgangsstoffe infolge ihrer Umwandlung deren Umbildungstendenz immer geringer, und durch die Vermehrung der Produkte deren Tendenz zur Rückwandlung immer größer wird. Das genannte Gesetz wird daher gewöhnlich so gefaßt: „Die Geschwindigkeit der Reaktion ist in jedem Moment den gerade vorhandenen aktiven Massen reaktionsfähiger Stoffe proportional". Man kann ergänzend aber wohl hinzufügen: „und bei stattfindenden Druck- und Temperaturveränderungen, die ihre Wirkungen über die Grenzen des engeren Systems hinaus erstrecken, den aggregierten, mit ihnen im Wärme- und Druckverbande stehenden Massen". Letztere gehören dem weiteren System lediglich als Wärmespeicher oder als Druckbewahrer an. In unserem Falle sind es das die Wärme gut leitende, das Endprodukt ausmachende Eisen und die zeitig neutral sich verhaltenden, in Umschaltung begriffenen, sich immer wieder auf atmosphärische Pressung einstellenden Kohlendioxyd- und Kohlenoxydgasmengen wenigstens in erster Linie. Sind diese in ihrer Intensität geschwächt, und unterläßt man es, sie wieder auf höhere Temperatur und höheren Druck zu bringen, so muß bei dem vorliegenden umkehrbaren Prozesse schließlich ein Zustand eintreten, in welchem obige Tendenzen sich gegenseitig aufheben und die Reaktion still steht, d. h. chemisches Gleichgewicht eintritt. An Unvollkommenheit letzterer Art krankten wegen Versagung jeder von außen kommenden Nachhilfe alle Prozesse, durch welche man die direkte Eisenerzeugung mit unseren modernen Hilfsmitteln bisher zu verbessern gesucht hat. Entweder mußte man sich, wie es C. W. Siemens tat, notgedrungen mit der Reduktion der Hälfte des Erzes begnügen und die andere als Oxydul in die Schlacken gehen lassen, oder man war gezwungen, nach dem Vorgange von Dupuy und Blair, das Erzeugnis dem Siemens-Martinofen zu überweisen, um in letzterem die Reduktion zu vollenden, was vorteilhaft übrigens nur dann gelingt, wenn alle verbliebenen, auf die Schlacke wirkenden Kohlenreste zuvor ausgeklaubt worden sind.

Einige Metallurgen der Neuzeit erstreben vor allem die sofortige Schmelzung des gewonnenen ungekohlten Eisens unter Festhaltung seiner Reinheit, um großen Abbrand, wie solcher bei dem früher vorgenommenen Zusammenschweißen des pyrophoren Eisenschwamms eintrat, zu vermeiden, und glaubten daher nichts Besseres tun zu können, als den rein thermischen Weg zu verlassen und elektrische Energie einzusetzen, zumal sie hoffen, durch Beseitigung des Außenfeuers, welches stärkere Wandungen größerer Gefäße nur schwer zu durchdringen vermag und innen noch dem Widerstande des die Wärme schlecht leitenden Erzes begegnet, unter Benutzung von Schachtöfen zu Großbetrieben übergehen zu können. Bisher ist das Ziel auf diesem Wege weder voll, noch befriedigend erreicht worden, weil die hohe Temperatur des elektrischen Ofens, der notwendigen Konzentration im Volumen des reduzierenden Systems entgegenwirkend, das reduzierende Kohlenoxydgas, welches bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff des Erzes annähernd nur so viel Wärme hergibt, als die Trennung des Sauerstoffs von dem im Erze steckenden Eisen verlangt, Wärme verbrauchend expandieren läßt. Ein anderer Fehler ist, daß die hohe Temperatur die Dissoziation des Kohlenoxyds einleitet oder doch wenigstens vorbereitet, also sein Reduktionsvermögen, welches vollständig zu erhalten man alle Veranlassung hat, merklich schwächt. Dazu kommt die Herabsetzung des Absorptionskoeffizienten der die Rückbildung des Kohlendioxyds vermittelnden Kohle. Die meisten Elektrometallurgen haben daher, wie Kjellin, den direkten Weg wieder verlassen. Stassano beharrt noch auf demselben, weil er glaubt, durch innige Mischung von fein gemahlenem Erz und pulverförmiger Kohle die notwendige Konzentration herstellen und bis zum Schluß der Reduktion bewahren zu können, während die reagierenden Stoffe derartig in viskose Schlacke eingehüllt werden, daß die sich umschaltenden Gase ihre Aktion nahezu unter konstantem Volumen vollziehen. Die Schlacke soll zugleich das Übermaß von Wärme in sich aufnehmen, während ein schnelles Hindurchgleiten der innig gemischten Stoffe durch den Flammbogen sonst noch möglichen Schädigungen entgegen zu treten die Aufgabe hat. Letzteres gelingt nur unvollkommen, denn obwohl zuvor elektrisch aufbereitete, sehr wenig Phosphor enthaltende Magneteisensteine und ganz schwefelfreie Kohle, nämlich Holzkohle, benutzt werden, hat das ausgebrachte Eisen immer noch ca. 0,02% Phosphor und 0,05% Schwefel. Diese Verunreinigungen können nicht während der Reduktion entstanden sein, müssen also ihren Ursprung im Schmelzvorgange haben. Demnach gelingt auch Stassano die vollständige Reduktion nur dadurch, daß er schließlich alle Erzreste, überdeckt mit flüssiger Schlacke, der Einwirkung des übrig gebliebenen Kohlenstoffs überläßt, also am Schlusse, wie Dupuy und Blair, zu einem Martinverfahren greift, mit dem Unterschiede nur, daß dieses sich noch im Reduktionsraum vollzieht.

Das vorzügliche, teure Rohmaterialien verlangende, schon an sich kostspielige elektrische Verfahren wird den alten rein thermischen Prozeß, welcher von jeher ein Erzeugnis von überraschender Reinheit geliefert hat, bei seiner zu erwartenden Wiederbelebung niemals überflügeln können, da auch im altbekannten, von außen befeuerten Re-

Digitized by Google

duktionsgefäße eine schnell erfolgende Schmelzung des Eisenschwammes nach abgeschlossener, vollkommen durchgeführter Reduktion möglich und bei höchst geringfügiger Schlackenbildung mit weniger Nachteilen ausführbar ist.

Vielfache Versuche in Laboratorien haben gezeigt, daß die Reduktion gepulverten Eisenerzes durch lebhaft darüber strömendes Kohlenoxydgas bei einer 685° nicht übersteigenden Temperatur vollkommen gelingt. Experimente dieser Art weichen von dem uralten Verfahren dahin ab, daß das Kohlenoxyd nicht im Reduktionsgefäß entsteht durch Rückbildung des Kohlendioxyds, welches aus der Verbindung des wirkenden Gases mit dem Sauerstoff des Erzes hervorging, sondern in einem besonderen Apparat erzeugt und mit Hilfe irgend welcher Druckvorrichtung durch die von außen erhitzte Retorte hindurchgetrieben wird, unter öfterem Wenden und Schütteln des Gefäßes. Es ist im Laboratorium also mechanische Energie, welche, dem Verfahren der Alten fehlend, dem chemischen Prozesse Vorspann leistet und dem vorzeitig eintretenden chemischen Gleichgewicht entgegentritt.

Dem rein thermischen Vorgehen auch in der Praxis durch Mitwirkung mechanischer Energie die erforderliche Vollkommenheit zu geben, wird Aufgabe unserer Zeit sein.

Befinden sich Eisen und Kohle in einem bedeckten, von außen geheizten Reduktionsgefäße, so entsteht sehr bald, ehe die Temperatur 400° erreicht hat, aus der Verbindung von Kohlen- mit Sauerstoff das reduzierende Kohlenoxydgas. Dieses tritt zu chemischem Angriff wiederholt an das Erz heran und verwandelt sich mit dessen Sauerstoff in Kohlendioxyd. Dadurch ändern sich die inneren Druckverhältnisse, so zwar, daß das Kohlendioxyd, dem ihm aufgenötigten Partialdrucke nachgebend, diffundierend bis zur Kohle vordringt, um in ihren Poren der Absorption zu verfallen. Die fortschreitende Bewegung der Molekeln des Gases ist gebrochen, das Kohlendioxyd der Anziehung des Kohlenstoffs erlegen und in seiner hochgradigen Verdichtung nunmehr befähigt, das zuletzt aufgenommene, vom Erz empfangene Sauerstoffquantum mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas zu verbinden. Jetzt ist der Augenblick gekommen, in welchem das Avogadrosche Gesetz sein Recht geltend macht, indem das Gasvolumen verdoppelt und die Hälfte des Kohlenoxyds genötigt wird, nach Hebung des Deckels aus dem Gefäß zu entweichen, um sich außen mit den Feuergasen zu mischen und der Beheizung des Reduktionsgefäßes bei seiner Stickstofffreiheit ganz besonders wichtige Dienste zu leisten. Innen bedeutet die Volumenvergrößerung eine Druckvermehrung, welche das die absorbierende Kohle verlassende, neu gebildete Kohlenoxyd auf das Erz zu neuer Tätigkeit kräftig vortreibt. So will es fast scheinen, als ob der Kohlenstoff auf den Sauerstoff des Erzes eine Fernwirkung ausübt. Diese Eigentümlichkeit des Vorganges hat zu dem Vorschlage geführt, die Kohle vom Erz getrennt in einer Tasche oder in einer Falte des Gefäßes unterzubringen, damit ihre Aschenbestandteile mit allen schädlichen Beimengungen — bei Steinkohlenkoks sind es Pyritreste, bei Holzkohle Phosphorverbindungen — zusammen mit Kohlenrückständen abgefangen werden, die bei der Schmelzung auf die Kalkerdephosphate der Schlacke in unerwünschter Weise reduzierend einwirken möchten.

Ein kleines Quantum besonders reiner und poröser Kohle, am besten Torfkohle, wird man mit dem Erz zur Einleitung der Reduktion ohne Schaden innig mischen, da es vom Kohlendioxyd zuerst abgefordert und schon vor der Schmelzung vollständig verbraucht werden wird. Obwohl diese Kohle mit dem gebildeten schwammförmigen Eisen sich in enger Berührung befindet, wird der Kohlenstoff mit letzterem im Wege der Zementation sich doch nicht verbinden können, weil das gut leitende Eisen für den aufgelagerten Kohlenstoff den Speicher bildet, aus welchem die Wärme für die Rückbildung des Kohlendioxyds zum größten Teil gedeckt werden muß, so daß es niemals zu derjenigen Temperatur kommen kann, welche das Zementieren des Eisens verlangt. Vor der entfernt gelagerten Kohle hat dieses kleine Kohlenquantum aber der leichteren Wärmezufuhr wegen den Vorzug. Ein Hindernis der Kohlung des Eisenschwammes ist übrigens auch die Abwesenheit der oxydierenden Einwirkung, welche die Zementation würde einleiten müssen. Beim Blasenstahl des Zementierofens kennen wir die auffallenden kleinen Höhlungen als die durch Oxydation entstandenen Tore, durch welche der Kohlenstoff seinen Einzug in das Innere des Eisens gehalten hat.

Wird die Reaktionstemperatur von 685° nicht wesentlich überschritten, so ist dafür gesorgt, daß das schwammförmige Eisen weder gekohlt, noch durch Silicium, Schwefel oder Phosphor verunreinigt gewonnen wird. Es kommt nur noch darauf an, die Gangdauer zu verringern und das Eintreten chemischen Gleichgewichts zu vermeiden. Das kann geschehen, indem man das Reduktionsgefäß in einen so weit geschlossenen Ofen stellt, daß mit Hilfe eines kräftigen Gebläses in demselben höhere Spannung, vielleicht ein Überdruck von 1 Atmosphäre gehalten wird. Ermattet die Reduktion, entsteht nur noch wenig Kohlendioxyd, und ist schon in größerer Menge metallisches Eisen vorhanden, welches das genannte Gas oxydierend anzugreifen vermag, ehe es sich von der noch vorhandenen Kohle absorbieren läßt, weil bei der inzwischen gestiegenen Temperatur der Absorptionskoeffizient geringer geworden ist, so muß sich gesteigerter Druck als das geeignete Mittel darstellen, helfend einzutreten. Der Druck wird nämlich zwar die Absorption heben, die Menge des ihr verfallenden Gases vergrößernd, aber nicht die entgegen wirkende, auf das Metall gerichtete Oxydation in nennenswerter Weise befördern. Tritt bei gekräftigter Kohle wieder genügende Kohlenoxydgasbildung ein, so nimmt der Wärmeverbrauch zu, die Temperatur fällt, und dem gefürchteten chemischen Gleichgewicht sind die Vorbedingungen entzogen.

Die Elektrometallurgen sind dem gegenüber im Nachteil, denn die Herabminderung der hohen Temperatur, besonders des Flammbogens, ist mit Vorteil schwer zu erreichen, und die Erzeugung großer Schlackenmengen, die durch ihre Viskosität der Volumenvergrößerung des Kohlendioxyds entgegentreten und so die Absorption durch die Kohle wieder heben sollen, ist ein Mittel von unzureichender Wirkung. Es bliebe also nur der Vorzug der leichten Schmelzung des Eisenschwammes unter Be-

wahrung seiner Reinheit übrig. Dem im rein thermischen Verfahren vorgehenden Hüttenmanne fällt aber, wenn er höheren Gebläsedruck einsetzt, die Möglichkeit, den Eisenschwamm leicht zu schmelzen, von selbst zu, weil der Druck auch auf dem Außenfeuer ruht und durch Herstellung konstanten Volumens seinen pyrometrischen Effekt derartig hebt, daß selbst in dickwandigen Gefäßen aus eingesetzten Stahlbrocken, die dem Eisen den nötigen Kohlenstoff geben, in kürzester Zeit ein Schmelzbad herzurichten ist, in welchem sich der Eisenschwamm sofort auflösen läßt.

Das elektrische direkte Verfahren wird daher nur in einzelnen Fällen Bedeutung erlangen können.

Über Konzentration von Schwefelsäure.

Von E. Hartmann und F. Benker.

(Eingeg. d. 14./2. 1906.)

Wir veröffentlichten vor einigen Jahren in der Zeitschrift für angew. Chemie (**16**, Heft 48 [1903]) einige Mitteilungen über Konzentration von Schwefelsäure im allgemeinen und speziell über unsere Konzentration System Benker.

Letztere hat seit jener Zeit einige nicht unwesentliche Verbesserungen erfahren, und dürften daher die nachstehenden Mitteilungen hierüber von allgemeinerem Interesse sein. Gleichzeitig möchten wir auch wiederum wie damals einige andere Konzentrationsverfahren kurz berühren.

Der wesentliche Vorzug der Benkerschen Konzentration beruht in ihrer großen Verdampfungsfläche, welche durch die Anordnung der Porzellanschüsseln in Kaskaden erreicht ist. Um diese noch weiter zu erhöhen, sind die bisherigen 20 Schalen jeder Kaskade auf 24 vermehrt worden, so daß unser Apparat in seiner nunmehr üblichen Ausführung 48 Porzellanschalen erhält.

Zur weiteren Unterstützung der Verdampfung haben wir dann die Chamotteschüsseln, in welchen die Porzellanschalen zum Schutz gegen die direkte Einwirkung der Feuergase ruhen, schwächer im Scherben konstruiert und dieselben überdies mit weiterer Durchlochung versehen.

Endlich sind zur Beförderung des Zuges und damit ebenfalls zur Beschleunigung der Verdampfung die Feuerzüge unter den Schalen erweitert und es ist nur eine einzige Feuerung unter Beseitigung der in unserer oben zitierten Abhandlung aufgeführten vier, für jede Kaskade und zwar von 800 × 380 mm Rostfläche angeordnet, die wir dann tiefer und ganz an das Ende der Gesamtanlage verlegt haben.

Diese große Feuerung, welche sich für die Hauptkonzentration als vorteilhaft erwiesen hat, gibt für die Vorkonzentration einen Überschuß an Wärme, den wir bei einigen neueren Anlagen in der Weise für die Haltbarkeit der Bleipfannen und besonders auch für die Leistung der Gesamtapparatur ausnutzen, daß wir die abgehende Hitze der Hauptkonzentration unter die mit Kammersäure gespeiste Bleipfanne leiten, so daß die letzten Pfannen, welche die stärksten Säuren enthalten, zuletzt bestrichen werden.

Es leiden hierdurch diese Pfannen, welche sonst viel schneller abgenutzt werden, kaum mehr als die anderen, und überdies können wir die Vorkonzentration bis auf 61—62° Bé. bringen, womit die Leistung des Apparates an 66 er Säure erhöht wird.

Die jetzt von uns angeordnete große Rostfläche gestattet überdies die Benutzung von Steinkohle als Brennmaterial, während man früher bei den geteilten Herden Koks anwenden mußte.

Durch Anordnung eines besonderen Schutzgewölbes über der Feuerungsstelle, welches sich unterhalb der vier untersten Chamotte- bzw. Porzellanschüsseln hin erstreckt, erfolgt in diesen eine sehr ruhige, aber intensive Verdampfung, und zwar ohne Aufwallen der Säure, bei welcher die entweichenden Destillatdämpfe durch den oberhalb der Kaskaden einsetzenden Kaminzug schnell zu den Kondensationseinrichtungen entweichen. Es bilden sich also hier an den Wandungen und namentlich an den Deckplatten der Volvickanäle, in denen die Kaskaden nach unserer früheren Ausführung eingebaut sind, durch Fortfallen des Aufwallens der Säure keine Tröpfchen, die in die Schalen zurückfallen und die in denselben befindliche Säure in gewisser Weise wieder verdünnen können. Wir haben hierdurch die denkbar höchste Konzentration und zwar in dauerndem Betrieb bis auf 98%, ja annähernd bis 99% Monohydrat erzielt, was in keinem anderen gleichen Zwecken dienenden Konzentrationsapparat möglich sein dürfte. Ohne das erwähnte Schutzgewölbe wäre es überhaupt unmöglich, Säure über 97—98% Monohydrat zu erhalten; es verhindert dasselbe das starke Sieden der Säure und damit die allzugroße Dissoziation, welch letztere Wasser frei macht, das sich in der Säure auflöst und dieselbe verdünnt.

Durch den Dr. Buchnerschen Vortrag angeregt, den derselbe anläßlich der Besichtigung der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie in Friedrichsfeld (Baden) am 28. Mai 1904 hielt, haben wir versucht, dessen keramische Masse, das sogenannte „Korund" anstatt der Porzellanschalen zu verwenden, jedoch haben diese Versuche keine befriedigenden Resultate ergeben.

Dagegen erzielten wir für gewisse Zwecke günstige Resultate mit den von der Aktiengesellschaft „Ferrum" in Kattowitz fabrizierten Schalen aus sogenanntem „Neutraleisen". Es ist zu bedauern, daß genannte Firma die Fabrikation dieses, auch für andere Zwecke der chemischen Industrie sehr brauchbaren Materials aufgegeben hat. Der Erfinder des Neutraleisens, Herr W. Strzoda, teilt uns mit, daß er die Darstellung desselben nunmehr der Hubertushütte (Ob.-Schl.) übertragen habe, wodurch der weiteren Einführung dieses Materials für unsere und andere Zwecke die Wege geebnet sind.

Wir verwenden jetzt ausschließlich Porzellanschalen, die wir der Hauptsache nach von W. Haldenwanger in Charlottenburg beziehen, welche Firma für unsere Zwecke ein tadelloses

Digitized by Google

Fabrikat liefert. In hervorragendem Maße ist aber die Haltbarkeit der Porzellanschalen durch das jetzt von uns angewandte Einsetzen derselben in die Chamotteschüsseln bedingt. Dieses geschah früher in der Weise, daß wir an den oberen Rand der letzteren eine Mastik aus Wasserglas und Asbest anordneten, in welche dann die Porzellanschüsseln eingedrückt wurden; diese Mastik erhärtete unter der Einwirkung der Hitze vollkommen; sie hatte aber den Nachteil, daß sie die Schalen unverrückbar in ihrer Lage festhielt, was bei den verschiedenen Spannungen, denen dieselben beim Betriebe ausgesetzt sind, nicht vorteilhaft war, sondern ein verhältnismäßig häufiges Springen derselben gerade an dieser Stelle nach sich zog. Wir sehen jetzt nur eine trockene Lage von Asbestfasern zwischen beiden Schalen vor, und haben wir dadurch den Bruch der Schalen derartig reduziert, daß in Mittel nur alle 5—6 Monate eine einzige Schale zugrunde geht, was bei einem Wert derselben von 5,25 M ca. 0,005 M per 100 kg erzeugte 66 er Säure ausmacht, gegen 0,024 M im Jahre 1903.

Die für die eventuelle Auswechslung der Porzellanschalen angeordneten 24 Volviedeckplatten sind bei unserer neuen Konstruktion als äußere Seitenwangen der beiden Volvickanäle konstruiert, dieselben lassen sich wesentlich leichter entfernen und schließen ferner eine Verunreinigung der in den Schalen befindlichen Säure durch etwa herabfallende Mastik aus. Auch stoßen beim Auswechseln der Schalen keine Gase mehr aus, da der Zug, der in den Kanälen herrscht, bei den seitlichen Wangen derselben nicht gestört wird.

In dem äußeren Mauerwerk der Konzentration sind ferner auf beiden Seiten drei kleine Schaulöcher, und zwar unter der 6., 12. und 18. Schale, und diesen Schaulöchern entsprechend in der Sohle der Feuerungszüge kleine Vertiefungen angeordnet, die ein leichtes und sofortiges Feststellen des Bruchs einer Schale, und zwar an bestimmter Stelle, ermöglichen, während sich ein eventueller Bruch einer der letzten sechs Schalen durch Austreten von Schwefelsäure an einem in der Stirnwand angeordneten Schauloch konstatieren läßt. Auch durch diese Anordnung ist der Betrieb unseres Apparates ein sicherer und ein in leichter Weise kontrollierbarer geworden.

Endlich haben wir auch in der Kondensation des Destillats einige Änderungen getroffen, die ein Austreten von Säuredämpfen aus dem Rekuperator und damit eine Belästigung der Nachbarschaft vollkommen ausschließen.

Der größte Vorteil unserer Anlage beruht nach wie vor in dem geringen Anlagekapital derselben gegenüber der hohen Leistung, welche letztere bei sachgemäßer Führung in Jahresmittel 2100—2300 t 92—93%, 1500—1600 t 95—97%, 1200—1300 t 97—98%, 1000—1100 t 98—99%ige Säure beträgt.

Die Gesamtkonzentration inkl. Vorkonzentration, inkl. der Einrichtungen zur Kondensation des Destillats und zur Kühlung der 66 er Säure stellt sich nach unseren deutschen Verhältnissen auf 11 000—12 000 M, was bei 15% für Amortisation und Verzinsung nur 7,8—8,5 Pf per 100 kg 92—93%ige Säure ausmacht.

Nicht minder günstig stellt sich der Kohlenverbrauch, der für 92—93%ige Säure 15—17%, 95—97%ige Säure 24—25%, 97—98%ige Säure 25—27%, 98—99%ige Säure 27—30% beträgt und zwar von Kammersäure von 53° Bé. ab gerechnet bis zum fertigen Produkt.

Wir haben bis heute 64 dieser Anlagen im Betrieb, und weitere 16 befinden sich im Bau. Die 64 Apparate verteilen sich auf Frankreich mit 21, auf Österreich-Ungarn und Deutschland mit je 11, auf Spanien mit 7, auf Schweden und Rußland mit je 4, auf die Vereinigten Staaten und Belgien mit je 2, und auf Algier und Australien mit je 1, während in Österreich-Ungarn 6, Deutschland 4, in Rußland und den Vereinigten Staaten je 2 und in Schweden und England je 1 demnächst in Betrieb kommen.

Von anderen Verfahren zur Konzentration von Schwefelsäure sind dann noch namentlich dasjenige von L. Keßler, D. R. P. 122 267, und dasjenige von Krell, D. R. P. 83 540 und 108 532 zu erwähnen.

Das Keßlersche Patent ist inzwischen erloschen. Das Verfahren besteht darin, daß die Säure in geeigneter dicker Schicht mit zweckdienlicher Geschwindigkeit durch eine offene Wanne und die Feuergase an der Oberfläche einer Decke entlang geleitet werden, unterhalb welcher die Wanne in geeignetem Abstand angeordnet ist. Mit dieser Anordnung ist dann eine Vorrichtung zur Verdichtung des Säuregehalts der entweichenden Dämpfe verbunden, wobei die aus den Dämpfen verdichtete Säure der zu konzentrierenden Säure hinzugefügt wird.

Diese auf der Pariser Weltausstellung von 1900 mit dem „Grand prix" ausgezeichnete Einrichtung hat weiteren Eingang gefunden, namentlich in England ist dieses der Fall, und auch auf dem Kontinent gewinnt dieselbe weiter Terrain. Sie besitzt nach den uns gemachten Mitteilungen neben ihren großen Vorzügen die Nachteile, daß der Brennmaterialverbrauch ein sehr beträchtlicher ist, und ferner, daß die Kondensation der letzten Spuren des Destillats schwieriger sein soll.

Endlich ist es nicht möglich, mit dem Keßlerschen Apparat höchst konzentrierte Säure über 95% Monohydrat darzustellen.

Das Krellsche D. R. P. 83 540 beruht auf der Anwendung von feuerflüssigem Blei als Wärmeüberträger auf das Destillationsgefäß, als welches gewöhnlich ein Gußrohr in Anwendung kommt. Auch mit dieser Einrichtung sind sehr günstige Resultate erzielt worden, und ist uns beispielsweise eine rheinische Fabrik bekannt, die seit Jahren mit einer derartigen Konzentration arbeitet, und welche im Doppelapparat 10 t 66 er Säure mit 93—94% Monohydrat und innerhalb 24 Stunden erzielt. Der Krellsche Apparat eignet sich namentlich für Regenerierung von Abfallsäure, während er zur Darstellung wasserheller Verkaufssäure wohl nicht in Frage kommt.

Auch der Apparat der Clayton Aniline Co. Ltd. Manchester D. R. P. 123 609 hat sich in verschiedenen Fabriken und, soweit wir unterrichtet sind, auch in Deutschland eingeführt. Das Verfahren beruht darauf, daß man die zu konzentrierende Säure beliebiger Dichte in kon-

Digitized by Google

tinuierlichem Strom und ungefähr auf die Mitte der Oberfläche einer bedeutenden Menge von erhitzter, in einem großen gußeisernen Gefäß befindlichen und nicht unter 90—93% H_2SO_4 enthaltender starken Säure fließen läßt, wobei gleichzeitig vom Boden des Gefäßes aus kontinuierlich konz. Schwefelsäure in einer solchen Menge abgezogen wird, daß das Niveau im Konzentrationsgefäß stets gleich oder nahezu gleich bleibt. Unseres Erachtens muß der Brennmaterialverbrauch bei dieser Methode der Eindampfung ein ziemlich beträchtlicher sein, und ferner glauben wir kaum, daß man eine höchstkonzentrierte und namentlich wasserhelle Verkaufssäure darin erzielen kann.

Von dem Zannerschen Konzentrationsverfahren D. R. P. 134 661 und von dem von Kaufmann & Co. D. R. P. 134 773, welche wir bereits in unserer Besprechung von 1903 berührten, ist uns auch heute nicht bekannt geworden, daß dieselben weiteren Eingang gefunden haben, letzteres dürfte überhaupt in der Praxis noch nicht eingeführt sein.

Unser Urteil über das Zannersche Verfahren ist auch heute noch, daß diese Anordnung der Eindampfungsapparate in einer gewissen Abhängigkeit von dem Röstofen und umgekehrt geraten muß, was seine großen Nachteile hat.

Die Apparate von Guttmann, D. R. P. 109 247, und der Zeitzschen Eisengießerei und Maschinenbau-Aktiengesellschaft, D. R. P. 99 768, endlich der der Firma Frederking, D. R P. 132 677, seien nur der Vollständigkeit wegen erwähnt. Eingang dürften diese Apparate kaum gefunden haben, und erübrigt es daher, auf dieselben näher einzugehen.

Endlich möchten wir noch ein aus Spanien stammendes neuestes Konzentrationsverfahren erwähnen, welches von A. Gaillard, Barcelona, erfunden und in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet ist.

Dasselbe beruht darauf, heiße Gase mit zerstäubter Schwefelsäure in Berührung zu bringen, und zwar in einem vollkommen leeren Turm. Die durch einen Generator aus Koks erzeugten heißen Gase treten unten in diesen Turm ein, während die zerstäubte Säure durch die Decke zugeführt wird. Es ist dieses also ein ähnliches Prinzip, wie es von Keßler in Clairmont Ferrand anfänglich angewendet, aber später wieder verlassen wurde. Keßler konstatierte bei der Einführung von überhitzter Luft in die Säure, daß die Entführung des Wasserdampfes durch Einwirkung überhitzter Gase auf die Säure der Konzentration derselben so gewaltig nützte, daß die volle Konzentration bereits bei unter 200° stattfindet. Jedoch war Keßler nach verschiedenen mißratenen Versuchen gezwungen, eine Berührungsweise, ähnlich wie beim Gloverturm, zu verlassen, und die Verbindung zwischen den heißen Gasen und der Säure, wie bereits oben erwähnt, durch Einblasen der ersteren auf die auf horizontalen flachen Behältern ausgebreitete Säure zu bewerkstelligen, welches Verfahren bekanntlich jetzt noch bei seinem Apparat gehandhabt wird.

Ob es Gaillard tatsächlich gelungen ist, diese Schwierigkeiten durch seine Konstruktion des Turmes, der aus Volviclava gebaut ist, zu beseitigen, ist abzuwarten. Der Erfinder behauptet dieses, und er gibt die Leistung des Apparates mit 5000—7000 kg, 92%, resp. mit 15 000—20 000 kg 60er Säure bei einer Ursprungssäure von 53° Bé., den Koksverbrauch für erstere, mit 8—10 kg und für letztere mit $3^1/_2$ kg an.

Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit.

Von Dr. W. Massot.

(Eingeg. d. 13./2. 1906.)

(Nachtrag.)

In meinem Artikel auf S. 178 dieser Z. sind die von Kantorovicz im Jahre 1895 und nach dem englischen Patent 5574 hergestellten Stärkepräparate mit unter den sogenannten löslichen Stärken erwähnt worden. Die in Frage kommenden Fabrikate sind jedoch, wie ich bei einer neuerdings ausgeführten Prüfung mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, mit der in heißem Wasser völlig löslichen Stärke nicht zu verwechseln. Das erstgenannte Produkt quillt beim Anschütteln mit kaltem Wasser etwas auf, ohne sich wesentlich zu verändern, erzeugt aber beim Kochen mit genügend Wasser eine kleisterartige, dicke Flüssigkeit von hoher Bindekraft, in welcher sich gequollene Flocken erkennen lassen, keine eigentliche Lösung. Das zweite Präparat, die sogenannte Quellstärke, besitzt die Eigentümlichkeit, schon beim Anschütteln mit kaltem Wasser einen homogenen Kleister zu bilden, welcher beim Kochen mit noch mehr Wasser in eine gelatinöse, homogene Flüssigkeit, ohne sich förmlich zu lösen, übergeht. Bei der praktischen Anwendung rührt man das erstgenannte Präparat, eine aufgeschlossene Stärke, mit der sechs- bis achtfachen Wassermenge kalt oder lauwarm an und kocht einige Zeit darauf eine halbe Stunde lang. Die Quellstärke wird unter Umrühren in die zehnfache Menge kalten Wassers eingetragen, wobei man sofort einen Kleister von hohem Klebevermögen erhält.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905.

Von O. Mohr.

(Eingeg. den 21./2. 1906.)

I. Chemie der Rohstoffe.

Eigenartige Erscheinungen zeigten sich bei der Verarbeitung der Gersten des abnorm trockenen Jahres 1904. Die äußeren Merkmale, besonders die Farbe, ferner sehr niedriger Wasser- und Eiweißgehalt, ließen gute und lagerfeste und verarbeitbare Gerste erwarten. Das Gegen-

Digitized by Google

teil wurde aber sehr vielfach beobachtet. Beim Lagern erhitzte sich das Getreide und vermehrte seinen Wassergehalt infolge lebhafter Atmung erheblich. Auf der Tenne keimte es schlecht an oder stellte das Wachstum nach einiger Zeit ein. Die aus den Malzen hergestellten Biere zeigten vielfach einen weißen Schleier (weiße Biere). Nach W. Windisch[1]) finden diese Erscheinungen ihre Erklärung in einer häufig zu beobachten gewesenen Unterreife. Indem man die Gerste weichte, wieder trocknete und einige Zeit lagerte, konnte man den Reifeprozeß nachträglich vollenden, und die unangenehmen Erscheinungen verschwanden. Die Erscheinung der „weißen Biere" ist entweder auf ungewöhnliche Eiweißverhältnisse oder vielleicht auch auf die Gegenwart pektinartiger Stoffe in der Gerste zurückzuführen. Die Gersten der Ernte 1905[2]) sind von den genannten total verschieden, viel weniger gut in der Farbe, wasser- und eiweißreicher. Über ihre Verarbeitbarkeit läßt sich zurzeit noch kein abschließendes Urteil abgeben.

Nach C. Bleisch und P. Regensburger[3]) trifft die Annahme des Haaseschen Bonitierungssystems, daß hoher Eiweißgehalt in der Gerste immer mit geringer Extraktausbeute sowohl aus der Gerste wie aus dem daraus gewonnenen Malz verbunden sei, für Gersten bayerischer Provenienz im Durchschnitt zu, während bei den einzelnen Gersten öfters starke Abweichungen von dieser Regel zu beobachten sind. Vollkörnigkeit und die günstigen Sortierungsverhältnisse sinken mit steigendem Stickstoffgehalt. Die für schlesische Gersten augenscheinlich ziemlich belanglose Höhe des Spelzengehalts scheint bei bayerischen Gersten insofern eine gewisse Rolle zu spielen, als derselbe mit steigendem Eiweißgehalt steigt. Verff. wollen der Ermittlung des Gerstenextraktgehalts vor der Stickstoffbestimmung den Vorzug geben. Methoden hierzu sind eine ganze Reihe bereits angegeben, eine derselben, die im Vorjahr[4]) von A. Reichard und G. Purucker angegeben wurde, ist im Berichtsjahre von denselben[5]) weiter ausgebaut worden. H. T. Brown[6]) will denselben Zweck durch eine Methode erreichen, der die Beobachtung zugrunde liegt, daß bei der diastatischen Stärkeverzuckerung eine Pause eintritt, wenn der Reaktionsverlauf folgender Gleichung entspricht:

$$\underset{\text{Stärke}}{10\,C_{12}H_{20}O_{10}} + 8\,H_2O = \underset{\text{Maltose}}{8\,C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{2\,C_{12}H_{20}O_{10}}$$

In der nach bestimmter Vorschrift verzuckerten Stärkelösung wird die Maltose bestimmt. 84,4 T. gefundener Maltose entsprechen 100 T. vorhanden gewesener Stärke.

E. Prior[7]) hat die Beziehungen zwischen Auflösungsgrad und Stickstoffgehalt der Gersten untersucht, es zeigt sich, daß im Durchschnitt mit steigendem Stickstoffgehalt sinkender Auflösungsgrad parallel geht, bei den einzelnen Proben sind indes häufig Ausnahmen von dieser Regel zu beobachten.

Seit 1903 wird auf den Deutschen Gersten- und Hopfenbauausstellungen in Berlin auch für Hopfen ein Siegerpreis[8]) erteilt, und zwar auf Grund einer erneuten Bonitierung, die nach sechsmonatlichem Lagern des Hopfens vorgenommen wird. Die Handbonitierung ist hierbei vervollständigt durch chemische Analyse — Gehalt an Bitterstoff und Bitterstoffcharakter — und mechanische Analyse — Prozentanteil der Hochblätter mit Lupulin einerseits und der Spindeln, Stiele, Früchte andererseits — verdrängt.

E. Parow[9]) gibt eine Zusammenstellung über Stärkeausbeute bei verschiedenen Kartoffelsorten in fünfjährigen Anbauversuchen. Als höchster Wert wurden 22,2% Stärke bei Daber, als niedrigster 14,0% bei Ceres beobachtet. Die zur Stärkebestimmung allgemein benutzte Reimannsche Wage hat Parow[10]) dahin abgeändert, daß die Austarierung durch ein Laufgewicht vorgenommen wird, das am Wagebalken direkt die Stärkeprozente ablesen läßt. Für gefrorene Kartoffeln ist die Reimannsche Wage nach R. Jaekel[11]) nicht anwendbar, in ihnen muß die Stärke auf chemischem Wege bestimmt werden.

Ein Kartoffeldauerpräparat, das sowohl für Nahrungs- wie für technische Zwecke verwendbar ist, wird nach E. Parow[12]) in Bolivien dadurch gewonnen, daß den Kartoffeln durch Ausfrieren und Ausquetschen die Hauptmenge des Wassers entzogen wird. Nach Verf. Untersuchungen entspricht dieses Chuño genannte Präparat in seiner Zusammensetzung vollkommen den deutschen Trokkenkartoffeln.

II. Mälzerei, Malz, Malzuntersuchung.

Die Erscheinung, daß getrocknete, resp. abgelagerte Gerste auf der Tenne besser keimt wie frisch geerntete, ist nach W. Windisch[13]) in Veränderungen zu suchen, die sich im Keimling und im Schildchen, eventuell auch im Epithel abspielen. Die zur Einleitung der Keimung nötige Stoffwanderung vom Endosperm zum Keimling kann in frischer Gerste vielleicht deshalb nicht oder schlecht vor sich gehen, weil die Zellwände des Zwischengewebes nicht oder unvollkommen durchlässig sind. Die Elektrizität stellt in den Dienst der Mälzerei ein Verfahren von Deichmann & Co.[14]), das die Keimung auf der Tenne unter dem Einfluß elektrischer Ströme hoher Spannung (über 1000 Volt, ohne die Höhe der Spannung von Teslaströmen zu erreichen) sich vollziehen läßt. Nach W. Windisch[15]) wird durch das Verfahren tatsächlich höherer Extraktgehalt bei geringerem Atmungsschwund erzielt. Da sich die Versuche von

1) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 373 (1905).
2) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 489 (1905).
3) Z. ges. Brauwesen **28**, 625 (1905).
4) Diese Z. **18**, 570 (1905).
5) Z. ges. Brauwesen **28**, 37 (1905).
6) Transact. of the Guinness Res. Labor. Z. ges. Brauwes. **28**, 97 (1905).
7) Z. ges. Brauwes. **28**, 684 (1905).
8) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 325 (1905).
9) Z. f. Spiritusind. **28**, 64 (1905).
10) Z. f. Spiritusind. **28**, 61 (1905).
11) Z. f. Spiritusind. **28**, 64 (1905).
12) Z. f. Spiritusind. **28**, 405 (1905).
13) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 89 (1905).
14) D. R. P. 162 334.
15) Jahrb. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei 1905, 27.

Digitized by Google

Windisch nur auf eine Versuchsreihe beziehen, so müssen erst noch ausgedehnte Vergleichsmälzungen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beweisen.

H. Will[16]) hat bei Grünmalz einen Fall von starker Infektion mit Rosahefen beobachtet, welche dem Malz eine auffallend rote Färbung erteilt hatten.

Die Entwicklung der beiden Eigenschaften der Diastase, der zuckerbildenden und der stärkeverflüssigenden Kraft, geht nach J. Effront[17]) während der Keimung nicht gleichmäßig vor sich. Das Zuckerbildungsvermögen steigt unregelmäßig bis zu einem Maximum an, um dann allmählich abzunehmen, das Stärkeverflüssigungsvermögen entwickelt sich langsamer, bleibt aber ziemlich lange auf dem erreichten Maximum stehen. Sonnenlicht schwächt die erstere Wirkung, während die stärkeverflüssigende Kraft dadurch begünstigt wird. Das Maximum der diastatischen Wirkung wurde bei der Keimung bei 15° nach 10—11 Tagen gefunden. Phosphate, Kalkhydrat, Kupfersulfat, dem Weichwasser zugesetzt, begünstigen die Keimung; Xylol die Keimung und die zuckerbildende Kraft, Chlorammonium die stärkeverflüssigende Kraft. Milchsäure, Pflanzenpepton, Chlorkalk wirken anregend auf die Keimung und beide diastatische Wirkungen.

M. Krandauer[18]) hat über das oder richtiger die proteolytischen Enzyme im bayerischen Darrmalz gearbeitet. Wesentlich neue Tatsachen gegenüber den umfangreichen Arbeiten aus den letzten Jahren von Weiß, Windisch, Lintner bringt diese Arbeit nicht. Einem weiteren Enzym im Malze, der Malzoxydase, gilt eine Arbeit von W. Issajew[19]). Verf. konnte mittels 50%igem Glycerin aus Malz sowohl eine Oxydase wie eine Peroxydase extrahieren. Erstere wirkt nur auf autoxydable Körper, wie p-Aminophenol, Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol usw. In Purporogallin wird letzteres aber nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd übergeführt. Die Oxydase ist sehr hitzebeständig, sie wird selbst durch Wasserdampf von $1^1/_2$ Atm. Spannung nicht völlig abgetötet Bei der Keimung erhöht sich ihre Wirksamkeit allmählich, um vom 8. Tage an konstant zu bleiben. Die Gegenwart der Peroxydase wird dadurch bewiesen, daß die Guajakreaktion und die oben erwähnte Purporogallinbildung nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt.

Zur Bestimmung der diastatischen Kraft in Malzen geben J. J. Ford und J. M. Guthrie[20]) gegenüber der Lintnerschen Methode abgeänderte Vorschriften. Das fein gemahlene Malz wird durch einstündiges Schütteln mit Wasser extrahiert, der erhaltene Auszug wird unfiltriert, nach bloßem Absetzen, zur Verzuckerung einer nach bestimmten Vorschriften bereiteten Stärkelösung verwendet und dann das Reduktionsvermögen dieser Lösung bestimmt.

[16]) Z. ges. Brauwes. 28, 128 (1905).
[17]) Compt. r. d. Acad. d. sciences 141, 626 (1905).
[18]) Z. ges. Brauwesen 28, 449 (1905).
[19]) Z. physiol. Chem. 45, 331 (1905).
[20]) Journ. of the Instit. of Brew. 1905, 206.

Um bei der Malzanalyse wirklich alle Stärke aus den Trebern aufzuschließen, schlagen C. Bleisch und P. Regensburger[21]) vor, das Malz wie gewöhnlich zu maischen, nach Eintritt der Verzuckerung die ganze Maische 20 Minuten zu kochen, auf 65° abzukühlen, 10 g eines frisch bereiteten Grünmalzauszugs zuzugeben und nochmals zu verzuckern. Namentlich bei dunklen Malzen werden nach dieser Methode erheblich höhere Werte gefunden als nach dem zurzeit üblichen Verfahren. Mit der von Schifferer[22]) vorgeschlagenen Erweiterung der Malzanalyse durch die Gärprobe kann sich O. Graf[23]) nicht einverstanden erklären, da seiner Erfahrung nach die Vergärungsgrade der Analysenwürzen häufig nicht mit denen der Betriebswürzen übereinstimmen. Einen Anhalt für den zu erwartenden Vergärungsgrad gibt bereits die Verzuckerungszeit und die Würzefarbe, insofern, als mit wachsender Verzuckerungszeit und Farbtiefe eine Abnahme des Vergärungsgrades verbunden ist. Gelegentlich des V. Kongresses für angewandte Chemie in Berlin waren als Grundlagen für die Extraktbestimmung wieder die Ballingschen Tabellen eingeführt worden, wegen der offenkundigen Ungenauigkeiten dieser Tabellen empfiehlt O. Mohr[24]), allen saccharometrischen Untersuchungen nur die Tabelle von Windisch (Normal-Eichungskommission) zugrunde zu legen und von der jetzt gültigen Normaltemperatur von 17,5° zu der von 15° überzugehen.

III. Stärkeverzuckerung, Maischprozeß.

Interessante neue Ansichten über die chemische Natur der Stärke folgern L. Maquenne und E. Roux[25]) aus ihren Arbeiten über die Rückbildung der Stärke[26]). Ihrer Meinung nach setzt sich die Stärke in der Hauptsache aus zwei Bestandteilen zusammen, der Amylose, dem eigentlichen Stärkestoff, und dem Amylopektin. Erstere ist in heißem, resp. überhitztem Wasser völlig löslich ohne Kleisterbildung und geht durch die Einwirkung der Diastase vollständig in Maltose über. Das Amylopektin ist der kleisterbildende Bestandteil der Stärke, unter dem Einfluß der verflüssigenden Wirkung der Diastase wird es in das beständige Dextrin übergeführt. Die Ansichten der Verff. erscheinen recht plausibel, immerhin aber wird man gut tun, ihre experimentelle Bestätigung auch von anderer Seite noch abzuwarten.

O'Sullivan und später auch Ling hatten behauptet, daß Stärken verschiedener Herkunft verschiedenartige Verzuckerungsprodukte lieferten. Nach Versuchen von J. J. Ford und J. M. Guthrie[27]) besteht eine solche Verschiedenheit nicht, vielmehr erhält man bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen aus Reis-, Gersten-, Mais-, Weizen-,

[21]) Z. ges. Brauwes. 28, 313 (1905).
[22]) Diese Z. 18, 572 (1905).
[23]) Z. ges. Brauwes. 28, 365 (1905).
[24]) Wochenschr. f. Brauerei 22, 297 (1905).
[25]) Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1303 (1905).
[26]) Diese Z. 18, 572 (1905).
[27]) J. Soc. Chem. Ind. 24, 605 (1905).

Digitized by Google

Kartoffel- und Arrowrootstärke die gleichen Hydrolysierungsprodukte.

In dem großen Streit, ob eine größere Anzahl verschiedener Dextrine existiere, oder ob die vermeintlich isolierten Dextrine Gemische darstellen eines oder einiger weniger Dextrine mit wechselnden Mengen Maltose, spricht eine eingehende Arbeit von J. Moreau[28]) für die erstere Ansicht. Er trennt die verschiedenen Dextrine durch fraktionierte Fällung mit Barymhydrat teils in wässeriger, teils in alkoholischer Lösung. Nach seinen Versuchen, die sich auf Verzuckerungen mit Diastase, Ptyalin, Blutserum, Pankreassaft, Mineralsäuren und siedendem Wasser erstrecken, geht der Vorgang so vor sich, daß im Anfangsstadium gleichzeitige Bildung aller Dextrine und Zucker stattfindet, später findet ein weiterer Abbau der hochmolekularen Dextrine in niedermolekulare und Zucker statt. Nach Verf. Meinung fehlt den Dextrinen jedes Reduktionsvermögen.

Beim Einmaischen des Malzes in der Brauerei ist nach W. Windisch[29]) infolge der fast überall vorhandenen Propeller in modernen Maischbottichen der Vormaischer völlig überflüssig geworden. Indem man bei gehendem Propeller das Malzschrot durch ein Schrotzuführungsrohr direkt in das entsprechend temperierte Wasser im Bottich einschüttet, kann man das Einmaischen auch einer großen Malzmenge innerhalb weniger Minuten erledigen. Es wird auf diese Weise eine viel größere Gleichmäßigkeit der Maischebeschaffenheit gewährleistet als bei der zeitraubenden Einmaischung mittels Vormaischer, da im letzteren Fall die zuerst eingeführten Malzpartien einer viel länger andauernden Diastasewirkung ausgesetzt sind. Derselbe Verf.[30]) empfiehlt, das Kubessa-Maischverfahren einer Prüfung in der Praxis zu unterziehen; dasselbe besteht in getrennter Verarbeitung von Mehl, Hülsen und Gries. Als Vorzüge des Verfahrens können genannt werden: erhöhte Ausbeute durch besondere Verarbeitung des sonst schwer aufschließbaren Gries, Regulierung des Einflusses der Hülsen auf den Geschmack, Möglichkeit des Zusatzes eines Teils des Malzschrotes in einem späteren Stadium des Maischprozesses (Nachmaischen) ohne Ausbeuteausfall. Ein anderes Maischverfahren ist B. Rothenbücher[31]) patentiert worden, der klare Würzen aus Mehlmaischen dadurch erzielen will, daß nach dem Absetzen der Maischen und dem Ablaufen der durch das Absetzen vorgeklärten Hauptmenge der Würze der den Rest derselben enthaltende Teig auf ein Filter gebracht wird, welches aus einer zwischen zwei durchlochten Platten unter leichtem Druck gelagerten Schicht angefeuchteter Schwämme besteht. Ob diesem Verfahren ein praktischer Wert zukommt, erscheint sehr fraglich.

Um leicht vergärbare Zuckerlösungen aus gerbstoffhaltigen Hölzern zu erhalten, bindet A. Classen[32]) die aus dem Gerbstoff bei der Inversion gebildete Gallussäure in der Lösung an ein Metall und fällt die entstandene Verbindung unter Neutralisation der Flüssigkeit mit einem Carbonat und Zusatz von Kalkhydrat oder ähnlich wirkenden Hydroxyden bis zur alkalischen Reaktion aus.

(Schluß folgt.)

[28]) Ann. de la Soc. Royale des sciences méd. et nat. de Bruxelles 12, Heft 3 (nach Wochenschr. f. Brauerei 22, 37 ff. [1905]).

[29]) Wochenschr. f. Brauerei 22, 285 (1905).

[30]) Jahrb. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei, Berlin 1905, 28.

[31]) D. R. P. 157 202.

[32]) D. R. P. 161 644.

Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen.

Von L. Max Wohlgemuth, Essen-Ruhr.

(Eingeg. d. 28./2. 1906.)

Unter dem oben angeführten Titel veröffentlicht Prof. Dr. Carl Bülow-Tübingen in Nr. 3 der Zeitschrift für Industrierecht einige Gedanken, die sicher auch für weitere Kreise der Fachgenossen von Interesse sein werden. Da die oben genannte Zeitschrift[1]), die erst in diesem Jahre das Licht der Welt erblickt hat, wohl noch nicht allzu weit bekannt sein wird, will ich die Ausführungen Prof. Bülows hier im wesentlichen kurz wiedergeben und besprechen.

Nachdem Bülow die Bedeutung des deutschen Patentgesetzes vom 25./5. 1877 (bzw. jetzt vom 7./4. 1891) für die deutsche Industrie im allgemeinen und für den einzelnen Erfinder im besonderen beleuchtet hat, wirft er die Frage auf: „Geschieht von seiten der zuständigen Bildungsanstalten genug, um wenigstens denjenigen Leuten, deren staatlich geregelte Erziehung, und deren den Bildungsgang abschließende Staatsexamen sie als besonders geeignet erscheinen lassen, führend oder bahnbrechend auf industriellem Gebiete usw. zu wirken, bei ihrem Eintritt in den praktischen Beruf die Möglichkeit gegeben zu haben, daß sie sich die Grundzüge des Patentrechts und des Patentwesens mit ihren so verschlungenen Wegen aneignen konnten?" Diese Frage — an der ich, abgesehen von der Stilisierung, vor allem das Wort Staatsexamen nicht zu billigen vermag, da für uns Chemiker doch bis heute ein Staatsexamen nicht besteht und in absehbarer Zeit auch kaum geschaffen werden dürfte — beantwortet Bülow mit nein. „Das wichtige Recht, das an der Spitze des juristischen Wissens unserer werdenden Ingenieure und Chemiker stehen sollte, ist in mindestens 999 von 1000 Fällen nur dem Namen, nicht dem Inhalt nach bekannt; nur etwa so wie der Bürger weiß, daß es eine Zivilprozeßordnung, ein Bürgerliches Gesetzbuch oder ein Strafrecht gibt, und welche Bedeutung sie etwa haben mögen." Bei großen Werken wird allerdings von den Ingenieuren oder Chemikern nicht gerade eingehende Kenntnisse der Patentgesetze verlangt werden, da dort eigene Bureaux mit besonders geschulten Beamten vorhanden sind, in denen das,

[1]) Z. f. Industrierecht. Herausgegeben von Patentanwalt B. Tolksdorf, Patentanwalt Dr. Jul. Ephraim und Rechtsanwalt und Privatdozent Dr. Paul Alexander-Katz. Verlag von W. Issleib, Berlin SW. 48.

Digitized by Google

was der Ingenieur oder Chemiker als seine Erfindung beschreibt, in sachgemäßer Weise verfolgt und ausgenutzt wird. Aber die weitaus meisten, die Hochschule verlassenden und sich den technischen Berufen widmenden jungen Leute finden in ihrem Geschäfte kein Patentbureau vor, und für alle diese ist zweifellos eine Vorbildung auch in patentrechtlichen Fragen von größter Wichtigkeit.

Wo aber lernen, wenn keine Lehrer vorhanden sind? fragt Bülow weiter. Die akademischen Lehrer, welche Chemiker und Ingenieure über die wichtigen Fragen des Patentrechts in geeigneter Weise belehren können, sind recht spärlich vorhanden auf dem Boden unserer Universitäten und technischen Hochschulen. Es müssen Lehrer sein, welche die Technik und ihre Bedürfnisse kennen und reiche praktische Erfahrungen auf dem Gebiete des Patentwesens besitzen. Bülow entwirft dann noch ganz kurz ein Schema, wie er sich den Unterricht im Patentrecht denkt, und schließt mit der Forderung: „Führet in zweckentsprechender Weise Chemiker und Ingenieure in Theorie und Praxis des Patentgesetzes ein; schon zu lange entbehrt diese Lehre der Fürsorge unserer höchsten Unterrichtsbehörden, vielleicht nur, weil es an der nötigen Anregung fehlte!"

Der Forderung Prof. Bülows wird sich wohl jeder anschließen, der selbst in der Praxis gewesen ist. Man findet bisweilen sogar bei älteren Kollegen, die schon Jahre lang in Fabriken tätig waren, eine beinahe rührende Unkenntnis in den einfachsten Punkten des Patentrechts. Daß es aber an der nötigen Anregung gefehlt habe, wie Bülow in seinen letzten Worten andeutet, ist nicht ganz richtig. Ich möchte hier vor allem folgendes erwähnen. In seinem vielgeschmähten Buche: „Die Grundzüge der chemischen Didaktik", das Anfang 1903 erschienen ist, stellt Dr. A. Wolfrum-Leipzig einen Lehrplan auf (S. 16), in dem er für das VII. Semester wöchentlich 1 Stunde Patentrecht vorsieht. Er sagt zur Sache selbst (S. 134 bis 135) — in seinem etwas eigenartigen Stile — folgendes: „Eng verbunden mit der Erörterung der Gesamtfabrikation ist diejenige der kaufmännischen Ertragsfähigkeit und der technischen Eigenarbeit. Letztere stellt einen wichtigen Teil des Fabrikeigentums dar. Jedes Erkenntnis technischer Probleme aus eigener Kraft wird einen fabrikatorischen Wert ebenso gut in sich schließen, wie die Betriebsarbeit. Es bedeutet daher die Erschließung eines Arbeitsgebiets eine Erweiterung des Fabrikeigentums, und als solches wird es des rechtlichen Schutzes, welcher als Patent- oder Erfinderrecht bezeichnet wird, genießen. Das Patentgesetz bedeutet die Fassung einer künftigen fabrikatorischen Arbeit in ihrem Anspruch auf Erfüllung des angestrebten Postulates. Jede selbständige Betätigung setzt die Kenntnis dieses Gesetzes voraus, welches für den Arbeitenden einerseits Aufgabe, andererseits Einschränkung bedeutet. Wichtig für den Chemiker ist ja nur das Wirkungsbereich anderer Arbeiten und die Abgrenzung und Sicherung eigener Schöpfungen. Es handelt sich um die gleichzeitige Schaffung von genau gekennzeichneten Definitionen der Patentansprüche, welche eine Erkenntnis des Wesens der chemischen Arbeit darstellen. Dieses notwendige Auswählen unter gegebenen chemischen Möglichkeiten birgt für den Lernenden die Forderung in sich, eine derartige Fähigkeit zu erwerben. Hierbei kommt nicht, wie bei der technischen Forschung, ein Auffinden von Lösungsmöglichkeiten in Betracht, sondern die Ausdehnung einer gegebenen Lösungsart auf die zugehörigen Arbeitsmöglichkeiten. Dieses Auffinden des chemischen Wirkungsbereichs muß nun Gegenstand der praktischen Übung sein. Die Prinzipien des Gesetzes, die Definition der Rechtsbegriffe, abstrahiert von jedem speziellen Beispiel, werden Gegenstand der Anleitung bilden. Letztere wird bezüglich der formellen Vorschriften durch eine wortgetreue Wiedergabe des Gesetzes zu ergänzen sein. Es ist auch in diesem Falle die vorhergehende textliche Anleitung wirksamer für die Ausbildung als die direkte Belehrung. Der Praktikant muß auf diese Weise den ersten Schritt zum Erkenntnis selbst tun, wodurch eine kritiklose Aufnahme vermieden wird usw."

Ich will hier auf die Methodik des Unterrichts im Patentrecht nicht eingehen, die Ansichten darüber können, wie auch Bülow bemerkt, verschieden sein, ich will nur die Frage erörtern, wer dazu geeignet ist, die Chemiker und Ingenieure mit dem Patentrecht vertraut zu machen. Während Bülow dem „über weitreichende Spezialkenntnisse verfügenden und mit bester Allgemeinbildung versehenen Techniker" die Fähigkeit zuspricht, sich „leichter in die theoretischen und praktischen Finessen des Patentgesetzes hineinzuarbeiten" als umgekehrt der Jurist, erklärt in der neuesten Nummer (4) der Zeitschrift für Industrierecht Dr. Paul Alexander-Katz, Rechtsanwalt und Privatdozent in Berlin, die Auffassung, daß Patentrecht vornehmlich von Ingenieuren und Chemikern vorgetragen werden solle, für unrichtig[2]). Der Chemiker und der Ingenieur werde auch auf dem Gebiete des Patentrechts immer nur eine halbe Bildung besitzen können, denn niemand könne „ohne enzyklopädische Rechtsbildung ein volles Verständnis für Patentrecht erlangen. Eine solche Bildung könne sich aber regelmäßig weder der Chemiker, noch der Ingenieur aneignen". Ich glaube, den letzteren beiden Sätzen werden wohl die meisten unserer Patentanwälte nicht zustimmen.

Doch lassen wir diesen Streit um des Kaisers Bart. Nachdem von verschiedenen Seiten anerkannt ist, daß es unbedingt erforderlich ist, auf den Hochschulen den Studierenden Gelegenheit zum Studium des Industrie- bzw. Patentrechts zu geben, nachdem ferner anerkannt ist, daß unter den akademischen Lehrern nur sehr wenige in der Lage wären, einen entsprechenden Unterricht zu erteilen, ist es meines Erachtens doch naheliegend, sich an diejenigen Männer zu wenden, die das Patentrecht mit allem, was drum und dran hängt, zu ihrem Berufe gemacht haben, die Patentanwälte. Diese müssen ja auch (nach § 3 des Gesetzes, betreffend die Patentanwälte vom 21./5. 1900) eine praktische gewerbliche Tätigkeit hinter sich haben, die nach den Motiven zu dem Entwurf des genannten Gesetzes am besten in industriellen Betrieben ausgeübt wird, die in dauernden Geschäftsbeziehungen zum Patentwesen stehen. In jeder größeren Stadt wird sich zweifellos ein Patentanwalt finden lassen, der bereit

[2]) Z. f. Industrierecht 1906, 37 vom 15. 2.

Digitized by Google

ist, entsprechende Vorlesungen und Übungen zu halten.

Eine andere Möglichkeit, den älteren Studierenden Gelegenheit zur Ausbildung in patentrechtlichen Fragen zu geben, wäre noch folgende: Ähnlich den Ferienkursen, die alljährlich für Lehrer an verschiedenen Hochschulen abgehalten werden, würden vom Kaiserl. Patentamte Kurse über gewerblichen Rechtsschutz eingerichtet. Da eine sehr große Anzahl Studierender bei ihrer Reise in die Ferien über Berlin fährt, würde es sicher von vielen mit großer Freude begrüßt werden, wenn sie nach Schluß des an sich so kurzen Sommersemesters noch Gelegenheit hätten, einen 3—4wöchigen Kursus in Berlin durchzumachen, in dem sie Kenntnisse erwerben könnten in einem Fache, das auf ihrer Hochschule überhaupt nicht vertreten ist. — Daß die Herren im Patentamte geeignete Lehrer abgeben können, wird hoffentlich von niemand bezweifelt werden trotz allem, was man sonst an der Tätigkeit des Patentamts auszusetzen finden mag.

Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812.

Aus dem Schwedischen

von Emilie Wöhler-Göttingen.

(Schluß von S. 190.)

2. August. Sonntag. Mit der stage coach nach Baht, wo wir 11 Uhr abends ankamen.

3. August. Montag. Ich verpaßte die erste stage coach nach Bristol; da ich hörte, daß keine andere vor 4 Uhr nachmittags abfahren werde, und wußte, daß Tennant mich am Montag erwartete, blieb mir nichts anderes übrig, als mit der Postchaise nach Bristol zu fahren, was trotz der geringen Entfernung von einigen schwedischen Meilen, fast eben soviel wie die ganze Reise kostete.

Tennant kam mir entgegen. Nach einem kleinen Spaziergang um eines seiner Haferfelder herum dinierten wir, und Tennant traktierte mich auf schwedische Weise mit Erdbeeren und Sahne. Nach dem Essen ritten wir beide nach einer anderen Seite des Gartens. Wir brachten den Abend mit verschiedenem chemischen und anderem Schnack bis 1 Uhr zu.

4. August. Dienstag. Vor dem Frühstück ritten wir nach Tennants Haferfeldern. Er hatte den Abhang eines ziemlich umfangreichen Hügels von 100 acres urbar gemacht und mit Hafer besät; vor dem Säen war die Erde mit gewissen Portionen von ungelöschtem Kalk in abnehmendem Verhältnis von dem einen bis zum anderen Ende vermengt, so daß schließlich ein Stück ohne Kalk war. In der nämlichen Proportion war auch der Hafer in abnehmendem Verhältnis von der am meisten gekalkten Seite gesät, so daß er auf dem ungekalkten Boden sehr dünn stand. Auf der am meisten gekalkten Seite war das ganze kräftig, doch sehr in den Halm geschossen, also bringt eine gewisse Kalkportion den besten Ertrag hervor. Wir ritten dann nach den Kalköfen, wo der Kalk für die Landwirtschaft gebrannt wird. Sie haben einigermaßen die Gestalt unserer Hochöfen und sind am Abhange eines Hügels teils eingegraben, teils eingemauert. Um mit weniger Arbeitern eine größere Ausbeute an gebranntem Kalk zu erzielen, hatte Tennant einen Kalkofen von dreimal größerer Kapazität als die gewöhnlichen bauen lassen, aber dabei den Übelstand entdeckt, daß die Masse nicht durchgebrannt wurde, und die Flamme nur auf die Peripherie des Ofenlochs wirkte. Tennant suchte die Ursache dieses Phänomens, das die Benutzung des neuen Ofens ganz und gar hinderte, ausfindig zu machen, und bei näherer Prüfung der Sache stellte es sich heraus, daß der Ofen von unten keinen größeren Zutritt von frischer Luft, als die gewöhnlichen kleineren Kalköfen hatte, wodurch folglich ein kalter Luftstrom mitten in den Ofen hineinblies. Wir besahen unterwegs einen sehr großen Vorrat von Bitterkalk (carbonas calcicomagnesicus), der nur aus lockeren, größeren und kleineren, auf der Anhöhe umhergestreuten Steinblöcken bestand, ohne daß die inneren Erdschichten etwas davon enthielten. Diese Steinblöcke sind offenbar dahin geführt, als die Erdoberfläche dort schon gebildet war. — Vor mehreren Jahren hat man in Erfahrung gebracht, daß diese Steinblöcke, zu Kalk verbrannt und für die Ackererde benutzt, die Fruchtbarkeit in derselben zerstörten. Dies gab Tennant Veranlassung, die Zusammensetzung derartiger Kalksteine zu untersuchen, bei welcher Gelegenheit er den schädlichen und zerstörenden Einfluß der kaustischen Talkerde auf das Pflanzenreich entdeckte.

5. August. Mittwoch. Nach einem Interimsfrühstück verließen wir Shipham *on horseback*, um in weiterer Entfernung Besuch bei einem von Tennants Bekannten, Mr. Smith, in Easton Grey zu machen. Wir nahmen auf dem Wege ein paar kleine Galmei- und Bleiglanzgruben, an denen diese Gegend sehr reich ist, in Augenschein. Diese Gruben werden von Bauern derartig betrieben, daß sie in dieselben heruntergehen und ihre Erze ausgraben, sobald die Jahreszeit oder das Wetter ihnen nicht erlaubt, sich mit Ackerbau zu beschäftigen. Da die Erze nicht im Berge liegen, und weder Pumpen, noch erhebliches Sprengen notwendig ist, wird die Hinaufbeförderung nicht besonders kostspielig. Herr Smith und seine Frau nahmen uns sehr freundlich auf. Sie hatten schon zu Mittag gegessen und ließen jetzt ein sehr delikates Diner für uns anrichten. Herr Smith hat eine Vorliebe für Mineralogie; er zeigte mir seine nicht große, aber sehr elegante Sammlung und gab mir einige seltene Petrefacte nebst einigen guten Kristallen von Vavellit (hydras aluminicus) zur Untersuchung. — Wir blieben über Nacht in Easton Grey und der Abend wurde sehr angenehm mit verschiedener Konversation zugebracht; ich fand dabei, daß Frau Smith keine unbedeutenden Kenntnisse in der Chemie besaß, die sie durch fleißiges Hören von Davys Vorlesungen erworben hatte.

6. August. Donnerstag. Nach dem Frühstück wurden wir von Herrn Smith in seiner Equipage nach einem kleinen Gasthaus in der Nachbarschaft gebracht, wo wir eine stage coach, mit der wir nach Bath fahren wollten, erwarteten.

Digitized by Google

Sie kam auch nach einer halben Stunde an und hatte genügenden Platz für uns.

7. August. Freitag. Ich fuhr um 6 Uhr morgens von Bath mit der stagecoach ab und kam um $10^1/_2$ abends in London an.

8. August. Sonnabend. Um $11^1/_2$ Besuch bei Dr. Pearson, der mich sehr freundlich aufnahm. Im Begriff auszufahren, bat er mich, ihn in seinem Wagen zu begleiten, und nahm mich zu verschiedenen seiner Kranken mit. Ich fand, daß Pearson bei seinen Kranken sich einen Fehler zu schulden kommen ließ, den die Deutschen „sich etwas zu leicht machen" nennen, und wie mir schien, dürfte bei solcher geringen Fürsorge des Arztes, wenig Gutes herauskommen. Wir suchten vom Hospital aus einen Bildhauer auf, der wegen seines Talentes, Ähnlichkeiten zu treffen, berühmt ist. Er war nicht zu Hause. Pearson führte mich jedoch in sein Atelier, wo wir eine Menge Köpfe von Englands großen Männern besichtigten, was ich davon gesehen habe, war sehr ähnlich. Unter anderen Sir Francis Burdett, den ich einmal traf, als ich in Gesellschaft von Sir John Sebright nach Roehampton fuhr; Sir John blieb dort und unterhielt sich mit Sir Francis, damit ich diesen unbändigen Tollkopf sehen sollte. Sein Antlitz und Auge versprechen wenig, und sein ganzes Verdienst muß in Unverschämtheit und in dem Wunsche bestehen, auf die eine oder andere Art Aufmerksamkeit zu erregen. — Ich besprach mit Pearson seinen Streit mit Marcet, bei dem Pearson behauptete, gefunden zu haben, daß das freie Alkali in den Salzen nach dem Verbrennen der Tierflüssigkeiten Kali ist. Der Grund zu dieser Vermutung lag darin, daß wenn er Alkali mit Essigsäure sättigte, mit Alkohol dieses essigsaure Salz auszog und es mit Weinsäure fällte, so erhielt er cremor tartari, und beim Abdampfen schoß dann kein Seignettesalz an. Ich suchte ihm begreiflich zu machen, daß dieses unmöglich geschehen könne, was er entweder nicht verstand oder nicht darauf hörte; als ich ihn schließlich fragte, was seiner Meinung nach geschehen werde, wenn man Seignettesalz mit Weinsäure vermische, erwiderte er: „Möglich, daß ich Unrecht habe, doch werde ich mich weder darum hängen, noch ertränken". Es wird interessant sein, wie Pearson diesen Streit fortsetzten wird, wenn Marcet bald etliche Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht, der noch dazu so beschaffen ist, daß er nie angezweifelt werden kann. Pearson stößt gehörige Schmähungen gegen Marcet aus.

9. August. Sonntag. Versuche über Schwefelkohlenstoff bei Marcet bis drei Uhr fortgesetzt.

11. August. Dienstag. Der Vormittag wurde mit Briefen von Ekeby, Brandels und Jekus zugebracht. Um 1 Uhr traf ich Wollaston bei Marcet. Von hier begaben wir uns zu Allen, um eine neuerfundene Lampe zu sehen, die in Gruben, in denen die Atmosphäre Wasserstoffgas enthält, gebrannt werden sollte. Es kommt nämlich in Kohlengruben vor, daß Wasserstoffgas sich in solcher Menge mit der Luft vermengt, daß eine Explosion entsteht, und durch dieses Unglück verlieren jährlich eine große Anzahl von Grubenarbeitern das Leben. Um dieses zu verhindern, hatte einer diese Lampe erfunden, und Allen beschloß alsbald, einige Versuche damit vorzunehmen und sie später allgemein bekannt zu machen. Das Prinzip bei dieser Vorrichtung ist, ein Licht oder eine Lampe in einem von Wasser umgebenen Raum brennen zu lassen. Die Luft wird mit einem Handblasebalg unten durch das Wasser hineingetrieben und geht durch eine umgebogene Röhre, die sich unter dem Wasser öffnet, hinaus. Da nun die Luft so wasserstoffgashaltig wird, daß eine Explosion entstehen kann, so explodiert sie in der Lampe, ohne daß irgend eine Flamme mit der umgebenden Luft in Berührung kommt. 1 Teil Wasserstoffgas mit 5 Teilen atmosphärischer Luft explodiert nicht, doch 1 Teil des ersteren mit 4 Teilen des letzteren entzündet sich in der Lampe, dem Versuch, der auf der Stelle in unserem Beisein gemacht wurde, entsprechend. — Ich speiste bei Wollaston mit Howard und Girard, letzterer ein Franzose, der hier Apperts Methode, Fleischgerichte aufzubewahren, einführte, wofür er von der Nation ein Honorar von 400 Doll. erhielt. Wir verlebten einen sehr angenehmen Abend. Wollaston und ich diskutierten über die Lehre von den bestimmten Proportionen. Er suchte die Zusammensetzung der Salpetersäure zu berechnen, und fand, daß sich $73^1/_2$ Teile Sauerstoff gegen $26^1/_2$ Teile Stickstoff ergaben; diese Berechnung stimmt mit allen Berechnungsdata sowohl für die Zusammensetzung des Stickstoffs als der Säure vollkommen überein, aber nicht mit Gay-Lussacs Analyse der Salpetersäure, auch nicht mit meinen Versuchen über überbasische Nitrate und Nitrite. Wollaston schenkte mir, nachdem Howard und Girard fortgegangen waren, ein Stück Rhodium von 10—12 g Gewicht und eine große Kristallmasse von murias natricorhodicus mit dem Wunsche, daß ich keinen der englischen Chemiker die Quantität wissen lassen solle, weil keiner von ihnen so viel bekommen hätte, und sie es vielleicht übelnehmen könnten.

12. August. Mittwoch. Ich kaufte am Vormittag einige englische chemische Bücher, z. B. Aikins Dictionnair, Johnsons Werk über animalische Chemie, Henrys Chemie, die zusammen 10 £ kosteten.

13. August. Donnerstag. Nachdem ich Brunmarks, in deren Gastzimmer ich nach dem gestrigen Abend in Vauxhall logiert hatte, verließ, steuerte ich nach Russel square zu Marcet, eine gute halbe schwedische Meile. Wir beschäftigten uns bis 3 Uhr mit den Versuchen über Schwefelkohlenstoff.

14. August. Freitag. Spaziergang mit Marcet nach der City, wo wir bei Knight einige Instrumente für unsere Versuche kauften.

15. August. Sonnabend. Die Versuche bei Marcet weitergeführt. Mit Ed. Davy und William More zu Mittag gespeist, später machten wir zusammen einen Spaziergang im St. James Park im Mondschein.

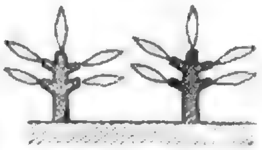
16. August. Sonntag. Fahrt mit Engström nach West Wickham zu dem Gesandten v. Rehausen, wo wir den Tag in Gesellschaft von Wellander, seiner Frau und Jacob De Ron zubrachten.

17. August. Montag. Zu Nicholson, um ihm einige meiner Abhandlungen anzubieten, die

Digitized by Google

er annahm. Ich übergab ihm jetzt den Anfang eines Versuchs über die Nomenklatur.

Ich aß bei Brunmark zu Mittag und abends gingen wir zusammen aus, um die Illumination (wegen des Sieges in Spanien) zu sehen, die sehr partiell war. Was mich am meisten amüsierte, war eine Illumination mit der Thermolampe, die bei weitem heller brannte, als die übrige Illumination. Die Flammen waren folgendermaßen verteilt:



18. August. Dienstag. Mit E. Davy bei dem Graveur Lowry gefrühstückt. Dieser Mann ist höchst interessant; wir sprachen verschiedentlich über Chemie, in der er sehr gut zu Hause war und klare theoretische Kenntnisse besaß. Er führte mich später in sein Arbeitszimmer hinauf und zeigte mir die Instrumente, deren er sich beim Gravieren mechanischer Instrumente bedient, worin er alle anderen Kupferstecher übertrifft. Diese Instrumente sind von seiner eigenen Erfindung und von der Beschaffenheit, daß jeder, der einmal das Instrument kennen lernt, so gut wie er selbst gravieren kann, ohne daß er weder zeichnen, noch gravieren gelernt hat. Er hatte zwei Hauptinstrumente, das eine für gerade Linien und das andere für Zirkel oder Ellipsen. Das erstere machte a) eine beliebige Anzahl von Parallellinien auf einer gegebenen Oberfläche, b) divergierende Linien in einem beliebigen Grad von Divergenz von perpendikulären bis zu parallelen auf einer gegebenen Oberfläche. Das andere Instrument machte alle möglichen Ellipsen oder richtiger elliptischen Figuren zwischen den Zirkeln und den geraden Linien, die das Instrument auch mit gleicher Leichtigkeit machte. Das Gravieren geschah mit einem Diamant, der durch eine dichte Schicht von schwarzem Firnis, mit dem das Kupfer bedeckt war, ritzte, und der Stich wurde dann mit Scheidewasser übergossen. Er hatte die Güte, mir den Gebrauch seiner Instrumente zu zeigen und verschiedene der schwersten Figuren aufzuzeichnen.

Von Lowry ging ich zu dem Instrumentenmacher Newman, um einige Anordnungen in bezug auf die Instrumente, die ich bestellt hatte, zu treffen. Dann suchte ich Tilloch auf, traf ihn und forderte ihn auf, die Versuche über bestimmte Proportionen aus dem Deutschen zu übersetzen). Er behandelte dies mehr wie ein Kaufmann, der eine Spekulation macht, als ein Gelehrter, der er auch nicht zu sein schien. Ferner nahm ich in Totties Kontor 50 £ für den beabsichtigten Kauf verschiedener Requisiten für mein Laboratorium auf.

19. August. Mittwoch. Versuche bei Marcet weitergeführt.

20. August. Donnerstag. Ich saß bis 6 Uhr zu Hause, um die angefangene Abhandlung über die Zusammensetzung animalischer Flüssigkeiten zu beenden. Dann traf ich mit Dr. Marcet in der Royal Institution zusammen; wir gingen von hier zu Lord Selkirch, der uns zu Tisch geladen hatte. Beide, Lord und Lady Selkirch, waren jung und im höchsten Grade liebenswürdig, beide waren noch obendrein Amateurs in der Chemie.

Wir brachten dort eine sehr angenehme Stunde bis 9 Uhr abends zu. Lord Selkirch lud mich dringend nach Edinburgh und zugleich auf seine Besitzung in der Grafschaft Selkirch ein. — Dann suchten wir Dr. Batemann auf, wo eine Versammlung von Medizinern, die in Edinburgh studiert hatten, stattfindet; einmal im Monat wird soupiert, sie nennen diese Versammlung Edinburgh-Club. Wir blieben bis 1 Uhr hier. Die Gesellschaft führte allerhand Gespräche über wissenschaftliche Themata obschon an diesem Abend nichts Interessantes vorkam.

21. August. Freitag. Ich schrieb an Pontin und Brandel. Nach dem Haymarket Theater, wo ein elendes Stück gegeben wurde.

22. August. Sonnabend. Mit den Versuchen bei Marcet beschäftigt. Ich kaufte in Wedgewoods Laden, 31 York street, ein paar Dutzend Mörser und einen Haufen anderer Utensilien, sowohl für mein, als für das öffentliche Laboratorium zu Stockholm. Dann bestellte ich mir bei Cary eine Partie Platintiegel und kaufte ein kleines Differentialthermometer.

23. August. Sonntag. Die Versuche bei Marcet weitergeführt.

24. August. Montag. Bei Knight allerhand eiserne Instrumente für den chemischen Gebrauch gekauft, die sich auf 6 £ und nichts darüber beliefen.

25. August. Dienstag. Weitere Versuche bei Marcet.

26. August. Mittwoch. Mein ganzer Vormittag ging mit vergeblichen Besuchen verloren. Bei Accum diniert und den Abend tête à tête mit ihm zugebracht.

27. August. Donnerstag. Die Versuche bei Marcet fortgesetzt.

28. August. Freitag. Besuch bei Tilloch, um abzumachen, ob er sich einen deutschen Übersetzer für den Versuch über bestimmte Proportionen verschaffen könne, was sich sehr leicht machen ließ. Dann kurzer Besuch bei Dr. Pearson, der mich zu einer Vorlesung und zum Frühstück am Montag einlud.

29. August. Sonnabend. Wieder mit den Versuchen bei Marcet beschäftigt. Als ich fortgehen wollte, kam Tennant, der tags zuvor vom Lande angelangt war, und wir verabredeten, zusammen zu dinieren; dies wurde auch bewerkstelligt, und das chemische Trio war sehr lustig.

30. August. Sonntag. Versuche bei Marcet fortgesetzt. Ich speiste bei E. Davy und W. More. Darauf machten wir einen Spaziergang in St. James' Park, während dessen E. Davy mir erzählte, daß sein Vetter, Sir Humphrey, ihm ganz und gar davon abrate, seine chemischen Studien fortzusetzen, und sage, er sei weit davon entfernt, der erste in der Wissenschaft zu werden, und könne es nicht einmal bis zum dritten oder vierten bringen, er tue am besten, nur Mineralogie zu studieren. E. Davy wollte meinen Rat haben. Ich antwortete ihm, daß es für jemand, der sein Auskommen habe, am besten sei, das Studium, welches er am meisten liebe, zu wählen, da man aber wiederum darauf

Digitized by Google

bedacht sein müsse, in Zukunft seinen Unterhalt zu erwerben, solle man das am meisten verwertbare Studium vorziehen, und ich fügte hinzu: die Mineralogie könne gewiß nie dazu beitragen, einem anderen, als dem zu seinem Erwerb mit Mineralien Handelnden soutien zu geben.

E. Davy ist gerade kein Genie, besitzt aber vielen Trieb und Fleiß und wird mit der Zeit ein ganz tadelloser Chemiker werden, etwa wie Buchholz, Rose oder einer von diesen, die weniger durch große Geistesgaben als andauernden Fleiß, Achtung gewonnen und der Wissenschaft Nutzen gebracht haben. — Wenn ich E. Davys vertrauliche Mitteilung mit dem zusammenstellte, was ich von Marcet hörte, daß Sir Humphrey vor seiner Abreise sich um die Vermittlung des Vorstandes der Royal Institution bemüht habe, um E. Davy aus dem Laboratorium zu entfernen und ihn in das Mineralienkabinett zu versetzen — was auch wirklich geschah —, so konnte ich mich des Mißtrauens nicht erwehren, daß Sir Humphrey eine zu große Zahl gleicher Namen in der Wissenschaft fürchte, wodurch er mit der Spreu verwechselt werden könne. Inzwischen ist das Laboratorium jetzt wieder für Edmund geöffnet; ich weiß nicht, ob meine Vorstellungen Marcet gegenüber etwas dabei gewirkt haben.

31. August. Montag. Um 9 Uhr zu Dr. Pearson, um seine chemische Vorlesung zu hören. Sie fand in seinem Laboratorium statt, einem großen, geräumigen Zimmer, voll von einer Menge chemischer Utensilien, und den alten Kupferstichen von Laboratorien, die man zuweilen sieht, vollkommen ähnlich. Dr. Pearson selbst saß nicht angekleidet, oder richtiger, schäbig gekleidet, mit einem Paar schmutzigen, unerlaubterweise über die Hosen gezogenen Wollstrümpfen; seine Zuhörer dagegen waren sehr feine Herren, sämtlich Studenten der Medizin aus Georgs Hospital, 30—40 an der Zahl. Unter den Zuhörern befand sich auch Frau Lowry (siehe den 31. Juli) mit zweien ihrer Kinder. — Jetzt begann Dr. Pearson seine Vorlesungen mit Versuchen zu belegen, aber die dabei herrschende Unordnung und Schweinerei sind unbeschreiblich; nicht ein einziges reines Glas, nicht einmal reines Wasser zum Spülen, kein Trichter oder ein zurechtgeschnittenes Filtrum. Er fing damit an, Zitronensäure aus schon bereitetem zitronensauren Kalk darzustellen, um zu zeigen, daß Zitronensäure nicht als Weinsäure von Kali gefällt wird. Dabei wendete er schwarze Schwefelsäure an, der zitronensaure Kalk kochte über und lief in viele Gläser hinein. Schließlich filtrierte er eine schmierige Flüssigkeit durch zusammengefaltetes Papier, das in die Öffnung eines Glases gesteckt wurde, ohne einen Trichter zu benutzen.

Dann kam er (ich verstehe nicht, welche Beziehung diese Ordnung zu den vorhergehenden Lektionen hatte) auf den Gerbstoff und die Galläpfelsäure. Er sagte dabei, daß das Wasser, womit das Galläpfelpulver digeriert wird, die Galläpfelsäure und wenig Gerbstoff auflöst, der folglich bis zuletzt in den Galläpfeln bleibt; daß die Galläpfelsäure die eisenhaltigen Salze schwärzt, und der Gerbstoff dies nicht tut, wenn er nicht von der Galläpfelsäure verunreinigt ist. Er ging nun daran, dies durch ein Experiment zu beweisen: er infundierte Galläpfel, die zuvor mit Wasser ausgewässert waren, und versprach uns, jetzt zu zeigen, wie die neue Infusion die Leimsolution fällen werde, ohne das Eisen zu schwärzen. Obschon das Gegenteil von dem, was er versprochen hatte, eintraf, sagte er indes, die schwarze Farbe sei im Verhältnis zu der Leimfällung hier bedeutend geringer, und man könne deutlich sehen, daß wenig Galläpfelsäure dabei sei. Es ist schwer zu sagen, ob dies von Unkenntnis herrührte, oder ob er mit Absicht seine Paradoxa hervorsuchte, um mich zu traktieren. Dann kam er zur Ätherbereitung. Er destillierte schwefelsauren und salpetersauren Äther. Ich war ganz in die Nähe dieser Apparate zu sitzen gekommen, und als er den ersteren mit einer starken Argandlampe sehr heftig erhitzte, hielt ich vorsichtshalber meinen Hut zwischen das Gesicht und die Retorte, um nicht des Gebrauchs des linken Auges auch verlustig zu werden; ich hörte das Brausen vom Kochen und erwartete jede Minute die Explosion, als ein Teigtiegel vom Rezipienten hinabfiel und die Ätherdämpfe ihren Weg durch den vorher vom Teig bedeckten Spalt nahmen; damit war ich beruhigt. Pearson stand dann auf und machte das Feuer geringer. Als er sehen wollte, ob sich etwas im Rezipienten gesammelt habe, der in Anbetracht des Schmutzes, mit dem er von außen überzogen war, nichts durchscheinen ließ, benetzte er seinen Finger und machte das Glas ungefähr da rein, wo er den Rand des Äthers erwartete, und auf dieselbe Weise machte es ein jeder, der in sein Glas gucken wollte. Essigäther machte er in einem Weinglas voll Schwefelsäure, Alkohol und Bleizucker, die nicht erhitzt wurden, und er trug das Glas zu allen Nasen umher, damit man den Geruch des Essigäthers kennen lerne, wovon ich nicht die geringste Spur fand. Salzsäureäther wurde auf dieselbe Weise von Schwefelsäure, Alkohol, schwarzem Manganoxyd und Kochsalz gemacht; das Zimmer roch nach gesättigter Salzsäure, und alle, die ihre Nasen in das Glas steckten, husteten, weil der Überschuß von gesättigter Salzsäure sie erstickte. Schließlich teilte er uns die Theorie der Ätherbildung mit: der Alkohol enthält viel Kohle, die Säuren präzipitieren einen großen Teil dieser Kohle und Äther, der weniger Kohle enthält, wird gebildet. Mehr Säure scheidet die Kohle vom Äther und macht ihn zu Weinöl, eine noch größere Menge Säure bringt ölbildendes Gas hervor, das die kleinste Quantität Kohle enthält. Schließlich versprach er, in der nächsten Vorlesung über bestimmte Proportionen zu sprechen, und indem er halb auf mich hinschielte, sagte er, daß man in späterer Zeit geglaubt habe, auf diesem Wege Entdeckungen zu machen, daß aber nur Versuche, die, wie er wohl zugeben wolle, scharfsinnig seien, neu genannt werden könnten, und die Sache sei längst bekannt und schon von seinem Lehrer (wenn ich nicht irre) Fordyce auf eine entscheidende Weise festgestellt worden, wenn auch seine Zeitgenossen sie unbeachtet gelassen hätten.

Ich frühstückte mit Pearson und Frau Lowry. Dabei fragte mich Pearson, was ich von seiner Theorie über die Ätherbildung halte; ich erwiderte, daß sie das Gegenteil von dem, was alle anderen glaubten, und dem entgegen sei, was man

Digitized by Google

aus den Versuchen schließen könne. Diese zeigten, daß Äther mehr Kohle als Alkohol enthält und hierdurch mit Rauch brennt oder wenigstens Ruß geben muß. Ich verwies ihn auf Saussures Analyse und äußerte, daß Fourcroys Erklärung der Ätherbildung, obwohl nicht befriedigend, doch die wahrscheinlichste sei, die wir bis jetzt besitzen. Da Pearson mir begreiflich machen wollte, daß er Fourcroys Theorie kenne, aber nicht billige, erwiderte er, er habe jetzt zum ersten Male Notiz davon genommen.

1. September. Dienstag. Versuche bei Marcet fortgesetzt.

2. September. Mittwoch. Besuch bei Nicholson, dem ich den Anfang meiner französischen Übersetzung von der Abhandlung brachte, die in den letzten Verhandlungen der Königl. Akademie der Wissenschaften aufgenommen wurde. Dann besuchte ich Brande, der mir einen gelungenen Versuch, den Spiritus aus dem Portwein mit Alkali auszuscheiden, zeigte. Solange der Wein die rote Farbe behält, gelingt er nicht, wenn aber der Extrakt erst mit subacetas plumbicus gefällt, und der geseihte Wein dann mit subcarbonas kalicus vermischt wird, scheidet sich der Spiritus mit gelblicher Farbe aus.

3. September. Donnerstag. Um $6^1/_2$ Uhr mit der stagecoach nach Beechwood in Hertfordshire, um einen Besuch bei Sir John Sebright zu machen. Die Kutsche brachte mich nach der kleinen Stadt Market street (Margret street), etwa vier schwedische Meilen von London entfernt. Der Zufall wollte, daß in dem nämlichen Wagen noch ein anderer Passagier war, der beabsichtigte, nach Beechwood zu fahren, — Mr. Harrison, Bibliothekar an der Royal Institution. Wir gingen von hier nach Beechwood einen sehr schönen Fußweg von etwa einer knappen schwedischen Meile. Sir John trafen wir in seiner Bibliothek, er nahm uns sehr freundlich auf, und nach einem kurzen Gespräch machten wir einen Spaziergang. Bei unserer Rückkehr fanden wir Mr. Chenevix und Frau, später kam Marcet mit seiner Frau, so daß wir jetzt eine zahlreiche und größtenteils chemische Gesellschaft waren.

Beechwood ist ein großes Gut, das mehr als hundert Jahre der Sebrightschen Familie angehört. Der gegenwärtige Besitzer wird als einer der besten Landwirte und der erste Schafzüchter in England betrachtet. Die Gäste waren höchst bequem logiert. Man unterhielt sich in Sir Johns Bibliothek, einer Reihe von großen und eleganten Zimmern, wo man Bücher in allen Sprachen, in allen Branchen der Literatur, Wissenschaft und Kunst fand. Wer nicht an der Unterhaltung teilnahm, benutzte die Bücher, und auf diese Weise führte man in Beechwood ein ungeniertes und sehr heiteres Leben.

4. September. Freitag. Ich ging nach dem Déjeuner mit Marcet und Sir Johns gamekeeper (Jäger) aus, um Rebhühner zu schießen. Nach sechsstündigem Wandern kamen wir mit leeren Händen zurück. Ich hatte bei einem Kaninchen und einem Rebhuhn, Marcet bei demselben Kaninchen und einigen Rebhühnern, und auch der Jäger bei einer Menge Rebhühnern vorbeigeschossen.

5. September. Sonnabend. Mit Dr. Marcet, Sir John und seinem Jäger abermals auf die Rebhuhnjagd, doch keiner als Marcet hatte eine Büchse. Nach einem Dutzend Fehlschüssen kamen wir mit leeren Händen heim. Sir John zeigte mir sein Laboratorium, das sehr gut eingerichtet und mit allerlei Requisiten für chemische Untersuchungen versehen war.

6. September. Sonntag. Nach dem Déjeuner fuhr ich mit Sir John und Dr. Marcet nach Hampstead, etwa eine schwedische Meile von Beechwood entfernt, um Astley Cooper auf seinem Landsitz, einem sehr schön auf einer Anhöhe oberhalb der Stadt Hampstead gelegenen Gute zu besuchen.

7. September. Montag. Rückreise nach London. Ich kam zwischen $8^1/_2$ und 9 Uhr dort an.

8. September. Dienstag. In das Laboratorium der Royal Institution, um Guillemard zu sprechen. Wir verabredeten, daß ich ihn am nächsten Donnerstag in Newport treffen solle, um mit ihm zusammen nach Cambridge zu gehen; er wollte sich der Mühe unterziehen, mir die Sehenswürdigkeiten der Universität zu zeigen. Um 7 Uhr nach Russel square zu Marcet, der versprochen hatte, mich in die Medico-chirurgical Society einzuführen. Marcet hatte eine schriftliche Direktion gegeben und versprochen, mich sofort im Hause der Geologischen Gesellschaft, 2 Lincolns' inn fields, zu treffen. Ich fand mich in der Dunkelheit zwar hin, doch nicht ohne Kopfzerbrechen, und als ich ankam, war mein Marcet nicht da; ich ließ jedoch den Sekretär Dr. Roget herausrufen, den ich kannte, und wurde von ihm der Gesellschaft vorgestellt. Diese Sitzung war eine außerordentliche, in der man Auszüge aus den Abhandlungen hören sollte, die an die Gesellschaft eingesandt waren und jetzt bald im dritten Band ihrer Verhandlungen gedruckt werden sollten. Nur eine einzige Abhandlung wurde in extenso vorgelesen.

9. September. Mittwoch. Ich war vormittags bei Marcet, um unsere Versuche für die Zeit, wo wir nicht arbeiten konnten, in Sicherheit zu bringen. Wir beabsichtigten beide für einige Tage London zu verlassen. Marcet las dann seine Gegenantwort auf Pearsonsche Fragen vor, die in einem Briefe an Bostock aufgestellt waren; dieser teilte früher Pearsons Ansicht, erkannte aber jetzt seinen Irrtum und veröffentlichte Marcets Brief.

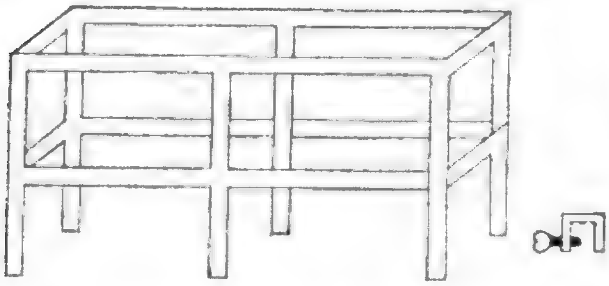
10. September. Donnerstag. Abreise nach Cambridge mit Guillemard.

11. September. Freitag. Besuch bei dem Professor der Chemie Farish; er nahm uns sehr freundlich auf. Mr. Guillemard stellte mich mit dem Zusatz, daß mein Name ihm vermutlich bekannt sei, vor. Keine Antwort. Nach einer Pause sagte er, obgleich er den Titel Professor der Chemie führe, sei diese nicht sein Hauptstudium, weil sie von Mr. Wollaston, Kandidaten der Theologie und Jacksonian Professor, gelesen werde, dessen Amt Vorlesungen in der experimental philosophy seien. Farish hatte deshalb die Technologie und hauptsächlich den Teil, der die Maschinenlehre behandelt, zu seinem Studium gewählt. Er forderte uns dann

Digitized by Google

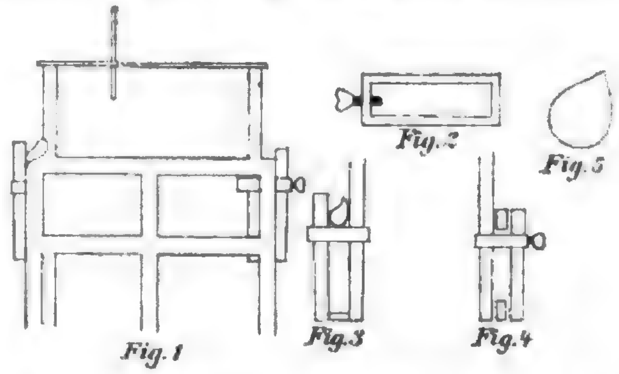
auf, ihn nach der Stadt zu begleiten, um uns sein Auditorium und seine Instrumente zu zeigen, was wir mit Dank annahmen. Es liegt wie das chemische Laboratorium im botanischen Garten, ersteres ist für ihn, Mr. Wollaston und Dr. Clarke, der Mineralogie liest, gemeinschaftlich. Sie haben dasselbe Laboratorium und damit sie sich nicht gegenseitig stören, liest jeder sein Semester (die Universität hat deren drei) und die Professoren erhalten mithin von der Regierung 100 £, weil sie ein Drittel ihrer Schuldigkeit tun. Farishs Instrumentensammlung war im höchsten Grade merkwürdig und interessant. Sie bestand 1. aus einer kleinen Feuer- und Luftmaschine; 2. einem Mühlenwerk, das in der Vorlesung aus einer Wasserzisterne auf dem Boden in Gang gebracht wird; 3. mehreren Kisten, die Messingzahnräder von verschiedenen Diametern enthalten, die indes zu allen Zähnen und zu den gleichen Achsen passen. Ferner Kisten mit Achsen und Gestellen, alle nach den nämlichen allgemeinen Maßen und Dimensionen eingerichtet, so daß das Räderwerk in einer Maschine, wie kompliziert es auch immer sei, aus diesen zusammengesetzt werden konnte; 4. Kisten mit derartigen verschiedenen Getriebeeinrichtungen, wie sie zu gewissen Fabrikationen gehören und aus gewissen Teilen nicht zusammengesetzt werden können, z. B. die Walzen und Formen für eine Papierfabrik; er stellte für uns eine Maschine auf, um Papier ohne Ende, d. h. in beliebig langen Bogen, zu machen, und zeigte alle die Schwierigkeiten, die man dabei zu überwinden hatte. Zu ihrer Abhilfe gehörte unter anderem ein kleines Rad, so konstruiert, daß sein Diameter beliebig vergrößert und verkleinert werden konnte, damit der Papierstreifen genau zu derselben Zeit fabriziert und aufgerollt wurde; er zerreißt oder zerknittert sonst. 5. Ofenteile aus gebrannter Tiegelmasse, aus denen er beliebige Öfen zusammensetzte; diese waren einigermaßen groß genug, um geheizt und selbst zu Operationen während der Vorlesung dienen zu können.

Die folgenden sind einige der allgemeinen Figuren des Apparats.

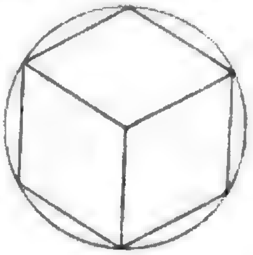


Die obenstehenden Figuren machen die Basis für die Gestelle aus; sie sind von Gußeisen und durch Zusammenstellen von mehreren, nach verschiedenen Richtungen hin, erhält der Operator eine Basis, um seine Instrumente darin festzustellen. Diese Gestelle werden von kleinen Hakenschrauben zusammengehalten. Jedes ist eine Viertelelle oder etwas weniger breit und viermal so lang. Nun entsteht die Frage: wie sollen nun die Stützen für die Radachsen in dieser Basis befestigt werden? Es geschieht auf zweierlei Weise.

Entweder, wie Fig. 3 zeigt, wenn auf die Außenseite des oben gezeichneten Apparates eine Eisenspindel und auf die Innenseite die Spindel, die als Pfeiler dienen soll, gesetzt wird; beide werden durch eine passende viereckige Messinghülse zusammengehalten wie Fig. 2, wenn sie ohne Schraube wäre. Untenan liegt ein Stück Eisen dazwischen, und oben wird eine Eisenplatte in der Form von Fig. 5 hineingelegt. Wenn man mit einem Hammer gegen die Spitze der Platte schlägt, wird sie gegen eine der Eisenstangen getrieben, ihr Diameter zwischen den Berührungspunkten vergrößert sich, und die Pfähle werden festgekeilt. Fig. 1 zeigt diesen Zusammen-



hang mit dem Apparat. Die andere Art ist weit einfacher: mit einer Schraube an der Messinghülse wie Fig. 2 und angebracht wie auf Fig. 4. Fig. 1 zeigt, wie sie am Apparat sitzt, dessen oberer und unterer Rand in Fig. 4 im Durchschnitt gezeichnet ist. — Farish zeigte uns dann einen Kursus von Maschinenzeichnungen und hatte dabei eine sehr ingeniöse Methode angenommen, um die Figur so zu machen, daß sie ohne weitere Erklärung nach einer in die Hand des Arbeiters gegebene Skala ausgeführt werden kann, und bei der keine verkürzten Stellungen, die von der Skala nicht bestimmt werden, vorgekommen. Er zeigt das Getriebe von drei Seiten, nämlich oben und zwei Seiten, und die Neigung der Zeichnung ist bei allen Figuren die nämliche. Der Grund der Neigung ist den Neigungen des Kubus entnommen, den man erhält, wenn man in einen Zirkel ein gleichseitiges Sechseck hineinschreibt und jeden zweiten Winkel mit dem Mittelpunkt verbindet.



16. September. Mittwoch. Um 6 Uhr von Clavering mit der stagecoach nach London, wo ich um 2 Uhr anlangte. Ich fand einen Brief von Dr. Young vor mit der Einladung, ihn auf eine Woche nach Worthing zu begleiten, indes bekam ich sofort nach der Rückkehr eine so heftige Migräne, daß ich mich hinlegen und Dr. Young eine Absage schicken mußte. Abends befand ich mich besser, erhielt einen Besuch von Engström und plauderte mit ihm, bis es spät war.

Digitized by Google

Referate.

I. 1. Allgemeines.

Ed. Schaer. Der Einfluß alkalischer Stoffe auf verschiedene Oxydationsprozesse. (Transactions Am. Pharm. Association, Altantic City, nach Am. Journ. Pharm. **77**, 484. 4.—9./9. 1905.)

Verf. klassifiziert diese Einflüsse nach der Natur der Oxydation folgendermaßen: 1. Oxydationen, welche durch die Salze der schweren, insbesondere edlen Metalle bewirkt werden (Fehlingsche Lösung usw.); 2. „intramolekulare" Oxydation (Guajakblau, Chinon, Benzolyperoxyd usw.); 3. spontane Oxydation unter Bildung beständigerer und höher oxydierter Produkte. Der Vortrag enthält eine Übersicht über die an dem Straßburger pharmazeutischen Institut und sonst ausgeführten Arbeiten. *D.*

Herman Schlundt und **Richard B. Moore. Über die chemische Scheidung der erregten Aktivität von Thorium.** (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)

Die vom Verf. ausgeführten Untersuchungen haben zu folgenden Resultaten geführt: 1. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sich eine Scheidung der Produkte, welche die erregte Aktivität von Thorium darstellen, mittels chemischer Methoden leicht ausführen läßt. 2. Nach Entfernung des auf einen negativ geladenen Draht, welcher für lange Zeit der Thoriumemanation mit Säuren ausgesetzt gewesen war, abgesetzten Stoffes kann man ThB, frei von ThA, mit einem Eisenhydroxydniederschlage mittels Pyridin oder Fumarsäure erhalten. Der andere Bestandteil, ThA, verbleibt in Lösung und bei Verdampfung als Rückstand. Ammoniak bewirkt keine Scheidung. 3. Bei Ausfällung von Baryumsulfat (oder Bleisulfat) in einer Lösung von ThA und ThB findet sich in dem Niederschlage ThA. Der durch Verdampfung des Filtrats erhaltene Rückstand verliert seine Aktivität sehr schnell, etwa die Hälfte in 56 Minuten, die für ThB charakteristische Schnelligkeit der Aktivitätsabnahme. Die Ausfällung von Silberchlorid in einer sauren Lösung von ThA und ThB entfernt sehr wenig von jedem der beiden Bestandteile aus der Lösung. 4. Es wurden keine Unterschiede beobachtet, wenn man die Scheidung sofort oder erst nach Verlauf einer Zeit vornahm. 5. Der Rückstand von der Lösung von ThA und ThB, welche durch Kochen der Folien in Hydrochlorsäure erhalten wird, ist wahrscheinlich mehr flüchtig als die Absetzung selbst oder der Rückstand von der Salpetersäurelösung. 6. Eine teilweise Scheidung der beiden Bestandteile der erregten Aktivität läßt sich durch direkte Behandlung der Absetzung mit einer Alkohol-Wasserlösung von Fumarsäure erzielen. 7. Die Resultate der Experimente lassen sich leicht durch die Theorie Rutherfords, in der von ihm und Miss Slater kürzlich abgeänderten Fassung, erklären. Die Resultate zeigen deutlich, daß das erste Stadium des die erregte Aktivität von Thorium darstellenden Stoffes in einem inaktiven Produkt, ThA, besteht, das sich langsam verändert, und daß dieses das radioaktive Produkt, ThB, erzeugt, welches sich verhältnismäßig schnell in das Endprodukt, ThC, verwandelt. 8. Die Resultate stimmen mit der von Rutherford und Soddy gezogenen Schlußfolgerung überein, daß bei der Scheidung von ThX aus gewöhnlichen Thoriumverbindungen, sowohl ThA wie ThB mit dem Thorium ausgefällt werden, und mit dem Resultat der Verf., daß bei der Fumarsäure- und Pyridinscheidung von ThX der Bestandteil ThB nur in dem Thoriumpräzipitat vorhanden ist. *D.*

Verfahren zur Herstellung makroskopischer Dauerpräparate. (Nr. 166 325. Kl. 45*l*. Vom 21./10. 1904 ab. Dr. Reinhold Halbên in Greifswald.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung durchsichtiger, fester, trocken haltbarer makroskopischer Dauerpräparate von Produkten der organischen Natur, dadurch gekennzeichnet, daß der zu konservierende Teil mit dicker Zelloidin-, Photoxylin-, Colloxylinlösung oder einer ähnlichen dickflüssigen Masse durchtränkt und umhüllt wird, welche darauf nach Härtung und Aufhellung gegebenenfalls mittels eines Messers beschnitten und nach erfolgter oberflächlicher Trocknung mit einer dicken Umhüllungsschicht von Zelluloid, Harz, Glas oder einer anderen geeigneten durchsichtigen Masse umhüllt wird. —

Die erhaltenen Präparate besitzen eine anfaßund abwaschbare, durchsichtige und trockene Oberfläche, die das behandelte Präparat vor Verdunstung, Austrocknung, Schrumpfung, Trübung und Verunreinigung schützt, aber die Beobachtung mit bloßem Auge, mit der Lupe und dem Mikroskop ermöglicht. Die natürliche Form wird vollständig auch bei sehr empfindlichen Objekten erhalten, ebenso manche natürlichen Farben. Auch kann das Verfahren mit Injektions-, Imprägnierungs- und Stückfärbemethoden kombiniert werden. *Karsten.*

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

G. A. Roush. Die elektrolytische Erzeugung von Jodoform aus Aceton. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)

Nach einer kurzen Besprechung der bisherigen Verfahren für die elektrolytische Gewinnung von Jodoform (E. Schering, Elbs und Herz, Abbot und Teeple) beschreibt Verf. eine Methode, die von ihm in folgender Weise entwickelt worden ist. Die Elektrolyse von Jodkalium und Aceton ohne Diaphragma verläuft so:

$$6KJ + CH_3.CO.CH_3 + 6H_2O = CHJ_3 + CH_3COOK + 2KOH + 3H_2O + 6H.$$

Hierbei entstehen in der Lösung 2 Molekeln Alkali für jede gebildete Molekel Jodoform. Andererseits liefert die Elektrolyse von Jodkalium und Aceton mit einem Diaphragma folgende Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_3 + 6J + H_2O = CHJ_3 + CH_3.COOH + 3HJ$$

Hier enstehen in der Lösung 4 Säuremolekeln für jede gebildete Jodoformmolekel. Verf. hat daher die beiden Reaktionen in einer näher beschriebenen

Weise miteinander verbunden. Der Aufsatz enthält die bei den Versuchen erzielten Ausbeuten in tabellarischer Form, sie ergeben, daß die höchste Stromausbeute und der größte Ertrag unter nachstehenden Verhältnissen erzielt werden: Elektrolyt: 20 g KJ, 300 ccm Wasser, 1,5 ccm Aceton; Strom an der ordentlichen Kathode 1,5 Amp., an der Hilfskathode 1,0 Amp.; Temperatur 15—18°. *D.*

Hugo Kühl und **Rudolf Hahn. Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure in Mixtura sulfurica acida.** (Mitgeteilt von H. Beckurts. Apothekerztg. **20**, 854—856. 21./10 u. 867—868. 25./10. 1905.) Braunschweig.
Mixtura sulfurica acida ist ein Gemisch von 1 T. Schwefelsäure und 3 T. Weingeist. Ein solches Präparat enthält zur Hauptsache Äthylschwefelsäure und freie Schwefelsäure und unter Umständen nach jahrelangem Aufbewahren das sehr giftige neutrale Äthylsulfat.

Der wirksame Bestandteil der Mixtura sulfurica acida ist die Aethylschwefelsäure. Bei der Wertbestimmung des Präparates gilt es also, freie Schwefelsäure neben gebundener nachzuweisen. Verff. prüften die bestehenden Vorschriften über die Bestimmung der Gesamt-, der gebundenen-, der freien Schwefelsäure und des neutralen Aethylsulfates, befanden dabei manche als ungenau und gelangten zu folgendem Ergebnis:

1. Zur Bestimmung der Gesamtschwefelsäure ist es am geeignetsten, die Aethylschwefelsäure durch Kochen mit Salzsäure zu zerlegen und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der Siedehitze als Baryumsulfat zu fällen.

2. Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure (Äthylschwefelsäure). a) direkt: Das durch Kalilauge neutralisierte Präparat wird auf dem Wasserbade abgedunstet; der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und äthylschwefelsaurem Kalium; nur letzteres geht beim Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol in Lösung und wird nach dem Verdunsten des Alkohols gewogen. b) indirekt: Voraussetzung: der Gehalt an Gesamtschwefelsäure ist bekannt. Man titriert ein bestimmte Menge des Präparates mit Kali- oder Natronlauge bis zur Neutralisation und erhält so neben Kalium- resp. Natriumsulfat das betreffende äthylschwefelsaure Salz. Zieht man die Menge der titrimetrisch ermittelten Schwefelsäure von der Gesamtschwefelsäure ab, so ist die doppelte Differenz gleich der Menge der gebundenen Schwefelsäure. Weitere Voraussetzung ist hierbei, daß kein neutraler Ester zugegen ist. —

3. Die freie Schwefelsäure findet man bei derselben Rechnung, da die Differenz nur von der Menge der titrimetrisch ermittelten Schwefelsäure abzuziehen ist, um erstere zu erhalten.

4. Das Äthylsulfat. Verff. fanden, daß Äthylsulfat durch Erhitzen mit Normallauge quantitativ in den sauren Ester übergeführt wird:

$$SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + KOH = SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OK} + C_2H_5(OH)$$

1 cm Normalkalilauge = 0,154 g Äthylsulfat.

Es ist hiermit eine Methode geschaffen, den quantitativen Nachweis der geringsten Spuren Äthylsulfates zu erbringen. In frisch dargestellten Präparaten fanden Verff. kein Äthylsulfat, dagegen wurde es in 5 Jahre alten und noch älteren Gemischen in Mengen von 0,0308—0,0462% nachgewiesen. *Fritzsche.*

Ernst Schmidt und **Rudolf Gaze. Über den Nachweis des mit Holzgeist denaturierten Spiritus in Tinkturen usw.** (Ar. d. Pharmacie **243**, 555 bis 558. 6./11. [2./10.] 1905. Marburg.)
Der amtlich empfohlene Nachweis von Holzgeist in weingeistigen Präparaten durch die Legalsche Reaktion versagt zuweilen bei Senfspiritus. Verff. beschreiben einen Fall ihrer Praxis, wo erwähnte Reaktion positiv ausfiel, ohne daß Aceton vorhanden war. Verf. S. hält sonach zum Ausschluß jeden Zweifels eine kleine Modifikation der amtlichen Methode für nötig. Verff. führen den Acetonnachweis wie folgt aus: a) Entweder ohne vorherige Destillation des Präparates, oder b) sie destillieren da, wo eine solche nötig ist, z. B. bei Senfspiritus usw. 10 ccm des betreffenden Präparates nach Hinzufügen von 1 ccm 15% KOH aus einer Retorte mit angeschlossenem Liebigschen Kühler und führen mit dem Destillate folgende Reaktionen aus: 1. Eine wässrige Verdünnung des Destillates von 2:20 wird mit 1 ccm 1%iger Nitroprussidnatriumlösung versetzt und durch NaOH alkalisch gemacht; ist Aceton vorhanden, so wird die Flüssigkeit durch NaOH rotgelb und geht nach dem Aussäuern mit Essigsäure in Violett über; bei Abwesenheit von Aceton ist der Umschlag von Zitronengelb in Farblos. 2. Eine Verdünnung des Destillates von 5:50 mit Wasser wird mit 1 ccm Jodlösung ($J:KJ:H_2O = 1:2:10$) versetzt und mit NH_3 stark alkalisch gemacht; nach Entfernung etwaigen freien Jodes durch Thiosulfat, ist bei Abwesenheit von Aceton die Flüssigkeit klar und farblos; bei Anwesenheit desselben tritt Jodoformabscheidung ein. Der Nachweis des Methylalkohols durch Überführung desselben mittels glühender Cu-Spirale in Formaldehyd halten Verff. nicht ganz einwandfrei. *Fritzsche.*

C. Arnold und **G. Werner. Unterscheidung von Phenol und Kresolen.** (Apothekerztg. **20**, 925. 15./11. 1905. Berlin.)
Folgende 5 Reaktionen, insbesondere Nr. 3 und 5, sind geeignet, das p-Kresol von den übrigen Kresolen und Phenol zu unterscheiden; während Nr. 1 außerdem noch zur Unterscheidung des o-Kresols von den übrigen Kresolen und Phenol; Nr. 4 des Phenols von o-, m-, p-, und Trikresol und Nr. 5 des m-Kresols von den übrigen Kresolen und Phenol dienen kann.

1. Mit Fe_2Cl_6 gibt o-Kresol eine blaue, rasch in Grün übergehende, Phenol, m-Kresol und Trikresol eine violette, p-Kresol eine blaue Färbung.

2. Die wässrigen, schwach ammoniakalisch gemachten zum Sieden erhitzten Lösungen von Phenol und o-Kresol färben sich auf Zusatz von Br-Wasser blau, die des m- und Trikresols grünlichblau, während die des p-Kresols ungefärbt bleibt.

3. Auf Zusatz einer Spur KNO_2 zur schwefelsauren Lösung des betreffenden Präparates (2 Tropfen: 2 ccm H_2SO_4 konz.) geben Phenol, o-, m- und Trikresol eine smaragdgrüne, p-Kresol dagegen eine dunkelrote Färbung. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von NH_3 im Überschuß färben sich die Lösungen der 4 erstgenannten Stoffe grün, die des letzten gelb.

Digitized by Google

4. Auf Zusatz von NaOCl-Lösung (ca. 10 Tropfen) zu einem gut durchgeschüttelten Gemisch von je 10 ccm wässriger Lösung des Präparates, Alkalilauge, Alkohol und von 5—6 Tropfen H_2O_2 gibt Phenol eine schmutzigrote, rasch in Gelb übergehende Färbung; o-, m- und Trikresol erzeugen eine violette sofort in Grün umschlagende Färbung, p-Kresol gibt eine rasch wieder verschwindende violettrote Färbung.

5. Beim Erwärmen einer Messerspitze voll Phtalsäure mit ungefähr derselben Menge Phenol, resp. Kresol und 5 Tropfen H_2SO_4 konz., entsteht bei Phenol und Trikresol eine dunkelrote, bei o- und m-Kresol eine kirschrote, bei p-Kresol eine orangegefärbte Masse, die nach dem Zusatz von Wasser beim Übersättigen mit NaOH bei Phenol fuchsinrot, bei o- und Trikresol violettrot, bei m-Kresol blauviolett und bei p-Kresol gelblich wird.

Die Bezugsquellen der hierbei verwendeten Präparate sind im Text ersichtlich. *Fritzsche.*

Utz. Zur Wertbestimmung des Tannins. (Apothekerztg. **20**, 907—908. 8./11. 1905. Würzburg.) Verf. hat von 50 Tanninproben verschiedenster Provenienz die Formaldehydzahl nach Glücksmann[1]) bestimmt. Unter Formaldehydzahl hat man diejenige Zahl zu verstehen, welche angibt, wieviele Gewichtsteile Formaldehyd-Kondensationsprodukt aus 100 Gewichtsteilen des käuflichen, lufttrocknen Tannins erhalten werden. Sie ist keine exakte Zahl, sondern besitzt nur den Wert einer summarischen Größe. Das Prinzip erwähnter Methode besteht darin, daß sich Tannin bei Gegenwart von Salzsäure mit Formaldehyd zu Tannoform kondensiert; dieses Kondensationsprodukt gelangt zur Wägung. Verf. fand bei technischen Sorten Zahlen zwischen 53,05 und 86,79, bei den als Arzneien verwendeten solche zwischen 58,88 und 100,63. Der Autor besprochener Methode, Glücksmann, fordert als Minimum die Formaldehydzahl 95. Verf. schließt sich dieser Forderung an. *Fritzsche.*

H. Beckurts. Über die Einwirkung von Brom auf Strychnin. (Ar. d. Pharmacie **243**, 493—496. 6./11. 1905. Braunschweig.) Durch Einwirkung von Brom (2 Atome) auf eine wässrige Lösung von Strychninhydrobromid (1 Mol.) entsteht bromwasserstoffsaures Bromstrychnin, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . HBr$; bei Anwendung der doppelten Brommenge resultiert ein Bromstrychnindibromid $C_{21}H_{21}Br . N_2O_2Br_2$ und mit einem Überschuß von Brom bildet sich Bromstrychnintribromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_3$ folgender Eigenschaften: Es stellt ein wasserunlösliches und alkohollösliches, gelbes Pulver vor, das, ohne zu schmelzen, verkohlt. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol bildet sich unter Oxydation des Alkohols zu Aldehyd bromwasserstoffsaures Bromstrychnin, aus dessen wässriger Lösung Monobromstrychnin vom F. 222° durch NH_3 fällbar ist. Auch durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge geht das Tribromid in dasselbe Bromstrychnin über, was schließlich ebenfalls bei Einwirkung von H_2S auf in Wasser fein verteiltes Tribromid und durch Fällen des entstandenen Bromstrychninhydrobromids mittels NH_3 erhalten wird. Beim Erwärmen geht das Tribromid ins Dibromid über. Die 3 Bromatome des Bromstrychnintribromids lassen sich somit relativ leicht abspalten, weshalb diese Verbindung als ein Additionsprodukt von Bromstrychnin und Brom anzusehen ist. *Fritzsche.*

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Chinidin und Cinchonidin. (Pharm.-Ztg. **50**, 877—879. 18./10. 1905. Berlin.) Chinidin ist mit Chinin und Cinchonidin mit Cinchonin isomer, wodurch das Auffinden von Reaktionsunterschieden beider Alkaloidarten erschwert wird. Verf. arbeitete mit den Sulfaten dieser Alkaloide und fand eine auffällige, nur durch die erwähnte Konstitutionsähnlichkeit erklärliche Übereinstimmung der Chinin-Chinidinreaktionen einerseits und der Cinchonin-Cinchonidinreaktionen andererseits.

Unterschiede bestehen im Folgenden:

1. Chinin läßt sich vom Chinidin und Cinchonidin dadurch unterscheiden, daß das Chinin bereits augenblicklich mit Salzsäure eine Gelbfärbung hervorruft, während letztere erst nach längerer Einwirkung und allmählich es tun.

2. Chinidin unterscheidet sich vom Cinchonidin durch die Ammoniumpersulfat-Schwefelsäurereaktion: Ein inniges Gemenge von trocknem überschwefelsauren Ammonium und Sulfaten erwähnter Alkaloide zeigt beim Versetzen mit wenig konz. H_2SO_4 folgende Farbenunterschiede auf einer Porzellanplatte: Chinidin nimmt sofort eine intensive, später schließlich verschwindende, eigelbe Färbung an, Cinchonidin dagegen bleibt anfangs völlig farblos; erst nach längerer Zeit macht sich ein minimaler, gelber Farbenton bemerkbar.

3. Einen weiteren Unterschied der unter 2. erwähnten Alkaloide bietet die folgende Reaktion: Ein inniges Gemenge von Alkaloidsulfat und Kaliumbichromat wird auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet. a) Beobachtung nach einiger Zeit: Die Chinidinmischung bildet eingetrocknet ein gelbes amorphes Pulver; die Cinchonidinmischung dagegen zeigt eingetrocknet deutliche kristallinische Struktur. b) Beobachtung nach 24 Stunden: Beim Aufbewahren im Exsikkator verwandelt sich das gelbe Pulver in ein graues bis graugrünliches, während der kristallinische Trockenrückstand des Cinchonidingemisches unverändert kristallinisch bleibt.

Hinsichtlich aller weiteren Beobachtungen des Verfs. mit Molybdän-, Wolfram-, Vanadin- und Titansäure usw. sei auf den Text verwiesen. *Fritzsche.*

T. B. Aldrich. Adrenalin, der wirksame Bestandteil der Nebennieren. (J. of the Americ. Chem. Society **9**, 1074—1091. Sept. 1905.) Verf. behandelt die chemische Seite des Adrenalins in historischer Reihenfolge von der Entdeckung desselben bis zur synthetischen Darstellung. 1855 erkannte man zunächst die Wichtigkeit der Nebennieren im tierischen Haushalte und fand ein Jahr später einige charakteristische Reaktionen des Saftes der Nebennieren, wie Grünfärbung mit

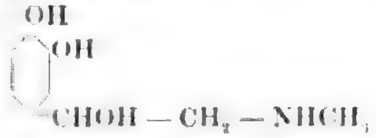
[1]) Pharm. Post 1904, 272.

Digitized by Google

Eisenchlorid, Rötung durch Jod usw., die keinem anderen Drüsensafte eigen sind. Alle Versuche in den Jahren 1857—1867, das wirksame Prinzip dieser Drüsen zu isolieren, blieben erfolglos. Bis 1885 Krukenberg zeigte, daß der Nebennierensaft ähnliche Reaktionen wie Brenzkatechin gäbe und schließlich die von Oliver und Schäfer 1894 zuerst erkannte blutdrucksteigernde Wirkung 1895 durch Moore auf denselben Stoff zurückgeführt wurde, der die Eisenchlorid-Grünfärbung gab. Seit dieser Zeit beschäftigt man sich mit der Darstellung des wirksamen Stoffes, gelangt zunächst nur zu unreinen Produkten, die man Sphygmogenin, Erimphrin und Suprarenin nennt; bis 1901 Takamine das wirksame Prinzip der Nebennieren mit „Adrenalin" bezeichnete. Die Darstellung des Adrenalins: Die zerkleinerte Drüsenmasse wird einige Stunden in schwach angesäuertem Wasser von 70° unter Umschütteln ausgezogen, der Auszug zur Abscheidung des Eiweißes bis auf 95° erwärmt, die Flüssigkeit vom Ungelösten getrennt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft; zu letzterem wird das 4—5fache Volumen an Alkohol zugefügt, das Gemisch filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Zum harzigen Trockenrückstand fügt man ein Alkali, am besten Ammonium, um das Rohadrenalin, das auf die verschiedenste Art und Weise gereinigt werden kann, auszufällen. Eigenschaften des Adrenalins: Basisch; Kristallform Nadeln usw. abhängig vom jeweiligen Lösungsmittel, löslich in kaltem und heißem Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es gibt alle Reaktionen des Nebennierensaftes, nur in verstärktem Maße, wie: Reduktion von Fehlingscher Lösung, Silbernitrat- und Goldchloridlösung. Es ist leicht oxydierbar, besonders in alkalischer Lösung.

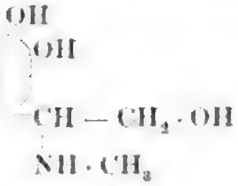
Formel des Adrenalins: $C_9H_{13}O_3N$; Molekulargewicht 183, gefunden im Mittel 183,7. — Strukturformel entweder:

I:



oder

II)



aus folgenden Gründen:

1. v. Fürth[1]) konstatierte unter anderem eine Methylamin- und 3 Hydroxylgruppen, von denen eine in der Seitenkette des Ringes sich befindet.

2. Pauly[2]) wies nach, daß Adrenalin ein asymmetrisches C-Atom besitzt.

3. Nach Jowett[3]) entsteht durch Schmelzen von Adrenalin mit KOH Protekatechusäure; bei der Oxydation mit Permanganat beobachtete er: Oxal-, Ameisensäure und Methylamin und bei gleicher Oxydation mit voausgegangener Methylierung: Trimethylamin und Veratrumsäure. —

Synthetisch hergestellte Stoffe aus Brenzkatechinacetylchlorid und Ammoniak, bzw. Aminen usw. wie auch die Salze des Reduktionsproduktes von Methylamidoacetobrenzkatechin zeigen dieselbe bzw. ähnliche physiologische Wirkung wie Adrenalin. *Fritzsche.*

L. Rosenthaler. Über das Saponin der weißen Seifenwurzel. (Ar. d. Pharmacie **243**, 496—504. 6./11. [11./8.] 1905. Straßburg i. E.)

Saponine sind amorph, besitzen keine kristallinischen Derivate und nehmen je nach der Darstellung anorganische Stoffe auf; ihre wässerige Lösung hat die Fähigkeit, wasserunlösliche Stoffe in feinst verteilter Form suspendiert zu halten, daher mag es kommen, daß Bearbeiter eines und desselben Saponins bei aller Sorgfalt bisher zu verschiedenen Resultaten gelangten. Verf. hat sich eingehend mit dem aus der weißen oder levantischen Seifenwurfel hergestellten Gypsophila-Saponin beschäftigt und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die Zusammensetzung des Gypsophila-Saponins entspricht nicht den geltenden Angaben. Wahrscheinlich ist es ein Gemenge zweier Homologen $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$.

2. Die Rochledersche Spaltungsformel ist unrichtig. Bei der Spaltung entstehen zu ungefähr gleichen Teilen Sapogenin, eine Arabinose und noch ein anderer Zucker. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Fritzsche.*

Dr. S. Blanck. Ein Sammelreferat über Thiol. (Sonderabdruck aus dem Repertorium d. prakt. Medizin 1905, Nr. 9. 10. Potsdam.)

Verf.s Sammelreferat enthält eine Übersicht über das Anwendungsgebiet des Thiols, ganz allein auf Grund der Erfahrungen, die bewährte Ärzte mit ihm gemacht haben. Die bisherigen Erfolge mit Thiol sind als äußerst günstig zu bezeichnen. Thiol wird meist äußerlich als Haut-, zuweilen auch innerlich als Laxativmittel verwendet. Es wurde zuerst von E. Jakobsen im Jahre 1886 synthetisch dargestellt und gelangt bekanntlich durch die Firma J. D. Riedel als flüssiges und als trockenes Präparat in den Handel. *Fritzsche.*

Dr. J. Kochs. 1. Migränol. 2. Kaiser-Natron. 3. Antidiabetikum Stock. (Mitgeteilt von H. Thoms. Apothekerztg. **20**, 962—963. 29./11. 1905. Berlin.)

1. Migränol der Fabrik chemischer Präparate von L. Stottmeister, Leipzig-R. besteht nach Verfs. Untersuchungen im wesentlichen aus einer 10%igen Auflösung von Menthol in Essigäther, der 4% Spiritus Drondii, etwas Kampfer, sowie geringe Mengen einiger ätherischer Öle, wie Zitronen-, Neroli-, Nelken- und Bergamottöl zugesetzt sind.

2. Kaiser-Natron (feinstes doppeltkohlensaures Natrium) der Firma Arnold Holste, Wwe., Bielefeld, wovon 100g mit Schachtel, einerGebrauchsanweisung in Rezeptform (108 Rezepte enthaltend) und einem Blechlöffelchen 25 Pf kosten, erwies sich der Aufschrift entsprechend, als reines offizinelles Natriumbicarbonat.

3. Antidiabetikum Stock, 250 ccm = 5 M, der chem. Fabrik von Wilhelm M. Stock-Düsseldorf soll nach Angabe des Fabrikanten ein

[1]) Sitzungsber. Kaiserl. Akad. Wiss. Wien. **112**. III. 1. (1903).

[2]) Berl. Berichte **26**, 2945 (1903).

[3]) J. Chem. Soc. (London) **85** u. 86, 192 (1904).

wässeriges Fluidextrakt von Senecio Fuchsii Gm. sein und 0,2% Salicylsäure, 0,02% Trypsin und 2% Alkalien enthalten. Verf. fand in Prozenten: Extrakt 3,17, Asche 1,00, Salicylsäure 0,07, Gerbstoff (eisengrünend) 0,26, schleimartige Stoffe etwa 0,42 und durch Alkohol fällbare Stoffe 1,23, das spez. Gew. der Flüssigkeit betrug bei 15°: 1,016, die Reaktion war sauer; Alkohol, Zucker und Stärke fehlten, eine fermentative Wirkung konnte nicht nachgewiesen werden. *Fritzsche.*

Bassicalupo[1]**), Passarelli**[2]**) und Varges**[3]**). Gonosanberichte.**

B a s s i c a l u p o berichtet über die Gonorrhöebehandlung mit Gonosan der Firma J. D. Riedel in Berlin. Gonosan ist eine gelbgrüne, ölige, durchsichtige Substanz von starkem aromatischen Geruch, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Es enthält die aus der Kawa-Kawa-Wurzel, Piper methysticum, extrahierten Harze, aufgelöst in einem Sandelöl, und zwar 20% Kawaharz und 80% Ol. santali. Verf.s medizinisches Urteil über die Wirkung des Gonosans bei akuter und chronischer Gonorrhöe ist ein durchaus günstiges. — P a s s a r e l l i erstattet einen klinischen Beitrag zur Kenntnis der therapeutischen Wirkung des Gonosans. Er bezeichnet es als das beste antigonorrhöische Präparat, das bisher von ihm angewendet wurde. Nach ihm führt die Gonosan-Behandlung am sichersten und raschesten bei Behandlung der Gonorrhöe zum Ziele. Von chemischem Interesse ist es, aus diesem Berichte zu erfahren, daß unter dem oben erwähnten Kawaharz die pharmakodynamisch wirksame Harzmasse ($\alpha + \beta$ Harz) der Kawawurzel, nach Eliminierung der indifferenten Stoffe; Kawahin und Yangonin, zu verstehen ist. — V a r g e s erstattet einen Bericht zur Kenntnis des Gonosanharns, aus dem ersichtlich ist, daß nach der chemisch-physiologischen Untersuchung des Gonosanharns der Genuß des Gonosans keine Änderungen in der Zusammensetzung des Harns hervorruft. Schädigende Einflüsse auf den Organismus sind völlig ausgeschlossen. Gonosanharn enthält Stoffe, die starke Desinfektionsmittel sind. Hinsichtlich der Ausnutzung des Sandelöls und Kawaharzes des Gonosans im Organismus, erfahren wir, daß das Sandelöl fast vollständig verbraucht wird, und daß vom Kawaharz sich Harzsäuren in deutlich nachweisbarer Menge im Harn vorfinden. *Fritzsche.*

S. Boß. Über Urogosan ein neues sedatives Blasenantiseptikum. (Sonderabdruck aus der Med. Klinik 1905, Nr. 47.

Urogosan ist eine Verbindung des Hexamethylentetramins mit Gonosan. Es wird von der Firma J. D. Riedel in Berlin hergestellt und kommt in Gelatinekapseln in den Handel, von denen jede 0,3 g Gonosan und 0,15 g Hexamethylentetramin enthält. Verf. bezeichnet dieses neue Präparat als ein Blasenantiseptikum, das den Magen- und Darmkanal nicht belästigt, keine Nierenreizung hervorruft und alle anderen Blasenmittel an Wirksamkeit übertrifft. *Fritzsche.*

[1]) Separatabdr. Wiener Med. Presse 1905, Nr. 34.
[2]) Sonderabdruck aus der Monatssch. f. Hautkr. u. sex. Hygiene 1905, Heft 8.
[3]) Sonderabdruck aus d. Med. Klinik 1905, Nr. 45.

Dr. Kochs. Eusemin. (Mitgeteilt v. H. T h o m s Apothekerztg. **20**, 925. 15./11. 1905. Berlin.)

Eusemin ist eine Kokain-Adrenalinlösung, die als Anästhetikum zu subkutanen Injektionen Verwendung finden soll. Verf. fand 0,760% Kokainchlorhydrat und 0,694% Natriumchlorid. Adrenalin scheint in kaum nachweisbaren Spuren vorhanden zu sein. Hingegen konnten sehr geringe Mengen Borsäure nachgewiesen werden, was in diesem Falle deshalb auf die Anwesenheit von Adrenalin deutet, weil letzteres zuweilen auch als borsaures Salz in 1%iger Lösung in den Handel kommt. *Fritzsche.*

L. van Itallie. Thalictrum aquilegifolium, eine Blausäure liefernde Pflanze. (Ar. d. Pharmacie **243**, 553—554. 6./10. [1./10.] 1905. Utrecht.)

Die mit Wasser im Thermostat bei 30—36° gehaltenen zerquetschten Blätter von Thalictrum aquilegifolium liefern ein Destillat, das reichlich Blausäure — 100 g Blätter im September 50,2—60 mg HCN — enthält. Die Stengel dieser Pflanze besitzen bedeutend weniger und die Wurzeln keine Blausäure. Letztere ist nicht frei, sondern als Glykosid gebunden. Bei dieser Glykosidspaltung wird kein Benzaldehyd sondern A c e t o n gebildet. Neben dem Glykoside ist noch ein aus wässriger Lösung mit Alkohol fällbares Enzym vorhanden, dessen Reindarstellung bis jetzt noch nicht gelungen ist. Das Enzym ist befähigt, auch Amygdalin zu spalten. *Fritzsche.*

Robert Peter. Die Hefe und ihre therapeutische Verwendung in vervollkommneter Herstellungsart. (Sonderabdruck aus Allg. Med. Central-Ztg. **38**. 1905. Berlin.)

Schon H i p p o k r a t e s und D i o s c o r i d e s empfahlen Hefe in verschiedener Form zu Heilzwecken. Lange Zeit hindurch blieb sie jedoch in der Medizin bedeutungslos; bis schließlich 1852 B i e r h e f e gegen Furunkulose und 1886 gegen Scorbut, Purpura, Ruhr und Lungentuberkulose verwendet wurde. L a n d a u[1]) führte die Bierhefe gegen Scheidenkatarrh in der Gynäkologie ein. Sicher nicht mit Unrecht mußte die Bierhefe bereits 1901 der A l b e r t schen[2]) s t e r i l e n D a u e r h e f e Platz machen, die, mit Traubenzuckerlösung verrieben, zu gleichem Zwecke Verwendung fand. An Stelle von Zucker verwendete O. A b r a h a m[3]) Asparagin und formte mit diesem aus Hefe und Glycerin Kugeln und Stäbchen; diese sogenannten Rheolpräparate hatten jedoch einige Mißerfolge zu verzeichnen. Seit 1904 nun findet nach H e d r i c h[4]) die Dauerhefe bei Hautkrankheiten, Eiterungen, Luftwegeerkrankungen, Darmerkrankungen, Vaginitis, allgemeinen Infektionskrankheiten, Diabetes mellitus, Adenoskrophulose und Carcinose Verwendung. Der günstige Einfluß der Hefe soll bei Infektionskrankheiten in der Desinfektion des Darmkanals, bei Diabetes mellitus in der leichteren Verdauung der Kohlenhydrate liegen. Ferner zeigt A b r a h a m, daß sterile Hefe nur mit Zucker sich als wirkungsvoll gegen Gonokokken er-

[1]) Deutsche med. Wochensch. 1899, 171.
[2]) Centralblatt f. Gynäkol. 1901, 448.
[3]) Monatshefte f. Geburtshilfe d. Gynäkologie. 1902, **16**, 1017.
[4]) Deutsche Ärzte-Ztg. 1904, 3—4.

Digitized by Google

weist. Nach Hallion[5]) kann Bierhefe in vitro Diphtherietoxin entgiften. Fedulow[6]) hat einen Antagonismus zwischen Hefe und Streptokokken festgestellt; kommen letztere mit lebender Hefe oder Hefeenzym zusammen, so nehmen sie typische Involutionsformen an. Die augenblicklich beste präparative Form der Hefezellen ist die Trygase-Riedel, eine chemisch reine Hefe, in Form eines hellbraunen Pulvers, das seine biologischen Eigenschaften in Latenz bewahrt und nach einfachem Aufschwemmen mit Wasser wieder zur Wirksamkeit gelangt. *Fritzsche.*

Gustav Wendt. Über Gelatinekapseln. (Apothekerztg. **20**, 832—33. 14./10., 1905. Berlin.)

Während E. Unger in Nr. 76 der Apothekerztg. den Eiweiß- bzw. Proteïngelatinekapseln den Vorzug gibt, ist Verf. Gegner dieser Ansicht; er hält die bisherigen, reinen Gelatinekapseln für mindestens ebenso gut, aber auf keinen Fall für schwer verdaulich. *Fritzsche.*

Verfahren zur Darstellung von Zinkperborat. (Nr. 165 278. Kl. 12*i*. Vom 14./7. 1904 ab. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Zinkperborat, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumsuperoxyd oder Natriumsuperoxydhydrat und Borsäure oder Natriumperborat auf Zinksalze, oder daß man Zinksuperoxydhydrat auf Borsäure einwirken läßt. —

Es werden z. B. 287 T. $ZnSO_4 + 7H_2O$ in etwa 600 T. Wasser gelöst, dann werden 102 T. pulverisierte Borsäure eingerührt und nun unter lebhaftem Rühren und Kühlen 80 T. Natriumsuperoxyd (97%) eingetragen. Man rührt noch etwa $^1/_2$ Stunde, wobei man bis auf 5—10° abkühlen läßt, saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet zuerst an der Luft, dann im Trockenschrank und dekantiert die pulverisierte Substanz mit Wasser, bis das Natriumsulfat beseitigt ist. Das Zinkperborat ist ein weißes, amorphes, lockeres Pulver, das sich den Zinkboraten entsprechend verhält. Das Produkt soll vorzugsweise in der Dermatologie Verwendung finden. *Wiegand.*

Verfahren zur Darstellung von Magnesiumperborat. (Nr. 165 279. Kl. 12*i*. Vom 30./10. 1904 ab. Dieselbe. Zusatz zum vorst. Patente.)

Patentanspruch: Die Übertragung des Verfahrens zur Darstellung von Zinkperborat gemäß Patent 165 278 auf die Darstellung von Magnesiumperborat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinksalze durch Magnesiumsalze ersetzt. —

Es werden z. B. 830 g Natriumsuperoxyd (94%) unter Rühren und Kühlen in 4 l Wasser eingetragen. Darauf wird unter weiterem Rühren langsam eine Lösung von 2 kg $MgCl_2 + 6H_2O$ in etwa 4 l Wasser hinzugesetzt und schließlich 850 g $B(OH)_3$ im Zustande feiner Verteilung eingetragen. Dem überschüssigen Alkali entsprechend fügt man noch etwa 70 ccm Salzsäure (1,12) zugleich mit der Chlormagnesiumlösung hinzu. Nach etwa $^1/_2$stündigem Rühren saugt man den Niederschlag von Magnesiumperborat ab und benutzt das Filtrat zu einer weiteren Operation. Das bisher noch nicht bekannte Magnesiumperborat ist ein weißer, amorpher Niederschlag und gleicht, abgesehen von seinem Gehalt an aktivem Sauerstoff in seinen wesentlichen Eigenschaften dem Magnesiumborat. Das Magnesiumperborat ist von großer Haltbarkeit und soll in der Medizin und Bleicherei Verwendung finden. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines festen wasserlöslichen, Silberchromat in kolloidaler Form enthaltenden Präparates. (Nr. 166 154. Kl. 12*p*. Vom 7./2. 1903 ab. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines festen wasserlöslichen, Silberchromat in kolloidaler Form enthaltenden Präparates, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Gewinnung des Silberchromats auf nassem Wege bei Gegenwart von Eiweißstoffen, eiweißähnlichen Substanzen und deren Abbauprodukten erhältliche rohe Lösung entweder durch Dialyse oder durch Ausfällen des Silberchromats mittels Säure und Wiederauflösen des ausgewaschenen Niederschlags unter Neutralisierung mit geringen Mengen Alkali reinigt und die gereinigte Lösung zur Trockne bringt. —

Beispiel: 40 T. Albumose werden in 1000 T. Wasser gelöst, mit 20 T. Kaliumbichromat in 500 T. Wasser gelöst vermischt und hierzu eine Lösung von 20 T. Silbernitrat in 500 T. Wasser gerührt. Durch Zugabe von Alkali erhält man aus dem sauren Reaktionsgemisch eine rot gefärbte Lösung des kolloidalen Silberchromates, aus welcher das Chromat durch Ansäuern ausgefällt wird. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser aus, rührt den Rückstand mit Wasser an und gibt dann kleine Mengen Alkali bis zur neutralen oder eben beginnenden alkalischen Reaktion zu. Die erhaltene Lösung wird eingedunstet. Das Silberchromat ist wasserlöslich und muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Das so erhaltene Silberchromat dient in der Therapie zur Herstellung sehr stark wirkender, antiseptischer Lösungen. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteeröle. (Nr. 166 975. Kl. 12*r*. Vom 31./5. 1903 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteeröle, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkali und Säure vorgereinigtes Steinkohlenschweröl vom Siedepunkt 300° und darüber einer ein- oder mehrmaligen Behandlung mit einigen Prozenten starker Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur mit oder ohne Zugabe eines Oxydationsmittels und alsdann einer gründlichen Alkaliwäsche unterwirft und zum Schluß in Apparaten, bei denen eine Berührung des Präparates mit unedlen Metallen vermieden wird, am besten unter Vakuum, destilliert. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß die dermatologisch wirksamen Bestandteile des Teers weniger die Phenole, als vielmehr die

[5]) Cinquant de la Soc. de Biol., Paris 1899, 677.

[6]) Wratschebnaja Gazetta 1095, Nr. 26.

Digitized by Google

hochsiedenden Kohlenwasserstoffe sind. Daß deren Reinigung in der vorliegenden Weise gelingen würde, war bei ihrer Empfindlichkeit nicht vorauszusehen. Diese macht auch die Vermeidung der Anwesenheit unedler Metalle nötig, da sonst die Produkte nachdunkeln. Die Wirkung der Präparate ist kräftiger und dabei reizloser als die des ungereinigten Teers. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester. (Nr. 165 897. Kl. 12*o*. Vom 16./8. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester, darin bestehend, daß man Benzylalkohol oder dessen zur Darstellung von Benzylestern geeignete Derivate auf Isovaleriansäure oder ihre Derivate einwirken läßt. —

Der neue Ester ist ein wertvolles Sedativum; er wird vom Magen gut vertragen und vorzüglich resorbiert. Von anderen Isovaleriansäurederivaten unterscheidet er sich durch seinen angenehmen Geruch und durch seine Unschädlichkeit gegen die Magenschleimhaut. Ein bereits früher beschriebenes Isomeres, das sich nicht von der β-Dimethylpropionsäure, sondern von der Methyläthylessigsäure ableitet, besitzt keine physiologische Wirkung. Die Herstellung des Esters erfolgt nach üblichen Methoden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Säureamiden. (Nr. 165 980. Kl. 12*o*. Vom 22./11. 1904 ab. Dr. Arnold Voswinkel in Berlin. Zusatz zum Patente 160 273[1]) vom 6./11. 1903; s. diese Z. **18**, 1364. [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 160 273 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Säureamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem Verfahren des Hauptpatents den Harnstoff und die Urethane durch andere aliphatische Säureamide ersetzt.

Die Produkte besitzen die allgemeine Formel

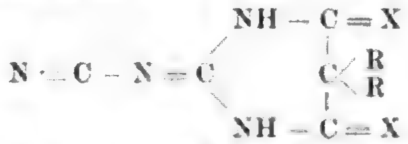
$$CH_2 < {NH \cdot CO \cdot R \atop C_{14}H_9O_9} .$$

Beispiele sind gegeben für die Verwendung von Formamid, Acetamid und Propionamid. Die Produkte besitzen ähnliche therapeutisch wertvolle Eigenschaften, wie die Harnstoffderivate des Hauptpatentes und sollen gleichfalls medizinische Anwendung finden. Die Kondensation verläuft langsamer, weshalb zweckmäßig Kondensationsmittel zugesetzt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren. (Nr. 165 223. Kl. 12*p*. Vom 19./3. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die durch alkalische Kondensation von dialkylierten Cyanessigestern oder Malonestern bzw. Malonitrilen mit Dicyandiamid erhältlichen Pyrimidinderivate mit Säuren behandelt. —

Die Pyrimidinderivate, die wahrscheinlich die allgemeine Formel



(R = Alkyl, X = O oder NH) haben, tauschen die Cyanimid- bzw. Iminogruppen glatt gegen Sauerstoff aus, so daß das Verfahren einen technisch wichtigen Weg zur Darstellung der als Hypnotika wertvollen Produkte gibt. Aus der bekannten Abspaltung von Iminogruppen aus gewissen Iminooxypyrimidinen (amerikanische Patente 744 732 und 750 627) ließ sich die vorliegende Reaktion nicht ohne weiteres entnehmen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-arylimino- und -2-arylhydrazinobarbitursäuren. (Nr. 166 266. Kl. 12*p*. Vom 11./12. 1904 ab. Dr. Alfred Einhorn in München.)

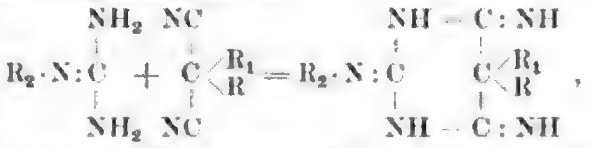
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-arylimino- und -2-arylhydrazinobarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylthiobarbitursäuren mit aromatischen Aminen bezw. Hydrazinen erhitzt. —

Die erhaltenen Produkte liefern beim Kochen mit Mineralsäure Dialkylbarbitursäuren. Die Reaktion war nicht vorauszusehen, da allgemeine Regeln hinsichtlich des Verhaltens des Thioharnstoffes gegenüber organischen Basen nicht bekannt waren, und auch ein anderer Reaktionsverlauf denkbar war. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Triiminobarbitursäuren. (Nr. 165 692. Kl. 12*p*. Vom 11./2. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Triiminobarbitursäuren durch Kondensation von Malonitril oder seinen am Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Guanidin, sowie dessen Derivaten und Homologen, unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholaten, der Metalle selbst oder deren Amide, oder auch ohne solche Kondensationsmittel. —

Die Bildung der Triiminobarbitursäuren erfolgt nach folgendem Schema:



wobei R, R_1, R_2 Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten können.

Dies war nicht vorauszusehen, da die Produkte nicht mehr imstande sind, Natriumverbindungen zu bilden, sodaß man eine geringere Beständigkeit gegen Alkali hätte erwarten und sogar annehmen können, daß die Triiminobarbitursäuren sich überhaupt nicht bilden, sondern unter Abspaltung von Ammoniak sauerstoffhaltige, alkalilösliche Verbindungen entstehen würden. Die Bedingungen stehen also im Gegensatz zu denen bei der Kondensation von Guanidin mit Malonsäureester und Cyanessigester bzw. von Thioharnstoff mit Malonitril. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Diiminobarbitursäuren. (Nr. 166 448. Kl. 12*p*. Vom 11./2. 1904 ab. Dies.)

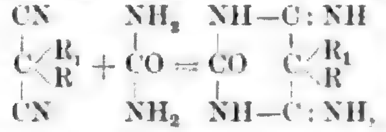
---

[1]) Früheres Zusatzpatent 164 612; s. diese Z. **19**, 395 (1906.)

Digitized by Google

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diiminobarbitursäuren durch Kondensation von Malonitril oder seinen an Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Harnstoff, sowie dessen Derivaten und Homologen unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholate, der Metalle selbst oder deren Amide. —

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

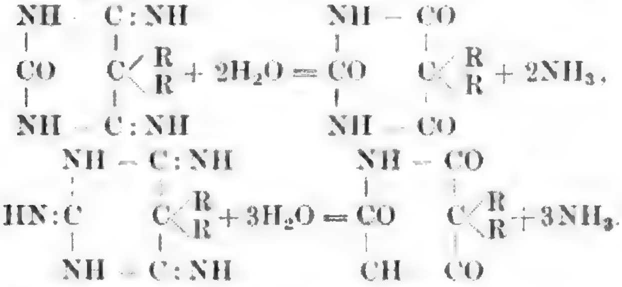


wobei R und R_1 Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten können. Durch Ammoniak abspaltende Mittel entstehen aus dem Produkt die entsprechenden Barbitursäuren, zu deren Herstellung somit ein neuer Weg gegeben ist. *Karsten.*

Verfahren zur Überführung von 5-alkylierten Diaminoxy- und Triaminopyrimidinen in die entsprechenden Barbitursäurederivate. (Nr. 165 693 Kl. 12*p*. Vom 11./2. 1904 ab. Dies. Zusatz zum Patente 156 385 vom 12./7. 1903; siehe diese Z. **18**, 303 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 156 385 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Barbitursäure und ihrer Homologen, darin bestehend, daß man an Stelle des 2.6-Dioxy-4-aminopyrimidins oder dessen Derivaten hier 5-Mono- und 5-Dialkyl-4.6- diamino-2-oxy- bzw. -4.6.2-triaminopyrimidin (Di- und Triiminoalkylbarbitursäuren) zwecks Überführung in die entsprechenden Alkylbarbitursäuren mit wässerigen Säuren erhitzt. —

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



Dies war nicht vorauszusehen, obwohl die Überführung von Iminobarbitursäuren und Dialkylmalonylguanidinen, sowie Dialkyliminomalonylguanidinen in Barbitursäuren bekannt war, da man hätte annehmen können, daß infolge Anhäufung der Iminogruppen bei dem Versuch der Verseifung eine Sprengung der Ringes eintreten würde. Das Verfahren bietet einen neuen Weg zur Darstellung der therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidinen. (Nr. 166 267. Kl. 12*p*. Vom 7./3. 1905 ab. Dies. Zusatz zum Patente 161 493 vom 3./3. 1904, s. diese Z. **18**, 1452 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 161 493 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidinen aus den entsprechenden 4-Amino-5-isonitroso-2.6-dioxypyrimidinen, darin bestehend, daß man diese Verbindungen statt durch Metalle hier auf elektrolytischem Wege in saurer Lösung reduziert. —

Das Verfahren hat gegenüber demjenigen des Hauptpatents den Vorzug, daß infolge der Abwesenheit von Metallen die Basen durch Ammoniak sofort in reinem Zustande abgeschieden werden können. Der glatte Verlauf der Reaktion war nicht vorauszusehen, da bei anderen Versuchen der elektrolytischen Reduktion von Pyrimidinderivaten keine einheitlichen Produkte entstanden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines sich nicht verfärbenden Salzes des Eserins. (Nr. 166 310. Kl. 12*p*. Vom 24./2. 1905 ab. Dies..)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines sich nicht verfärbenden Salzes des Eserins durch Behandeln von Eserin mit schwefliger Säure. —

Das Salz hat bei gleicher physiologischer Wirkung wie das Sulfat nicht dessen unangenehme Eigenschaft, sich in wässeriger Lösung bald rot zu färben, die auch bei anderen Salzen auftritt. Die Darstellung erfolgt, indem man das Eserin in geeigneter Lösung mit schwefliger Säure behandelt und darauf das Salz durch Eindampfen ausscheidet. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther. (Nr. 166 362. Kl. 12*p*. Vom 28./5. 1904 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther, darin bestehend, daß man Morphinalkyläther nach bekannten Methoden in die quaternären Bromalkylate verwandelt, oder die quaternären Morphinbromalkylate nach bekannten Methoden in die Alkyläther überführt, oder Morphin unter Anwendung von einem Molekül Alkali und zwei oder mehr Molekülen Bromalkyl in die Bromalkylate der Morphinalkyläther überführt. —

Während die bisher bekannten Salze quaternärer Basen des Morphinmethyläthers (Codeins) nicht zu pharmazeutischer Verwendung geeignet sind, besitzen die vorliegenden quaternären Bromalkylate der Morphinalkyläther, die leicht in Wasser löslich sind, die wertvollen Wirkungen der Morphinalkyläther, während die Giftwirkung wesentlich herabgemindert ist. Wenn man vom Morphin ausgeht, kann die Darstellung des Codeïnderivats in einer Operation erfolgen, während bisher zur Herstellung leicht wasserlöslicher Codeïnsalze, z. B. des Phosphats, erst die freie Base dargestellt werden mußte. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines Eisenrhodanid enthaltenden Peptonpräparates. (Nr. 166 361. Kl. 12*p*. Vom 3./10. 1903 ab. Max Baum in Hanau a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Eisenrhodanid enthaltenden Peptonpräparates, dadurch gekennzeichnet, daß man wässerige Albuminlösung mit Eisenrhodanid versetzt und das Gemisch des entstehenden Niederschlags mit der Flüssigkeit der Einwirkung von Pepsinsalzsäure unterwirft. —

Während bei den bisher üblichen Verfahren zur Darstellung von Eisenalbuminaten das Eiweiß mit Eisenlösungen gefällt und durch Ätzalkali wieder in Lösung gebracht wurde, wird bei dem vorliegen-

Digitized by Google

den Verfahren das freie Alkali vermieden, außerdem auch die Bindung des Eiweißes mit leicht zersetzbaren Eisenverbindungen, wie Eisenrhodanid, ermöglicht. Die beim Zusatz des Eisenrhodanids gefällten Albumine und Globuline werden bei der Behandlung mit Pepsinsalzsäure peptonisiert und das Rhodaneisen an das Pepton unter Bildung und Ausscheidung eines unverdaulichen Nukleïns gebunden. Das Rhodanid muß überschüssiges Eisenhydroxyd enthalten, um den durch das Ausfallen des phosphorsauren Eisens im Nukleïn entstehenden Verlust an Eisen zu decken und das Rhodanür in Rhodanid umwandeln zu können. Daß eine Bindung mit dem Pepton stattgefunden hat, ergibt sich daraus, daß man das Rhodanid nicht durch Äther extrahieren kann, sondern sich das Rhodaneisenpeptonat als solches in Äther löst. *Karsten.*

I. 9. Photochemie.

J. M. Eder. Die photochemische Zersetzung des Jodsilbers als umkehrbarer Prozeß. (Eders Jahrbuch für Photographie u. Reproduktionstechnik **19**, 88. 1905.)

Das durch starke Insolation von AgCl und AgBr abgespaltene Halogen läst sich durch Jodkaliumstärkepapier leicht nachweisen. AgJ schwärzt sich zwar auch am Licht — der Nachweis des abgespaltenen Jods gelingt jedoch nicht. Vogel vermutete schon, daß das abgespaltene Jod sich mit dem unzersetzten Jodsilber zu einem Superjodid vereinige. Diese Annahme findet eine Stütze in der Tatsache, daß frisch gefälltes Jodsilber eine wässerige Jodlösung völlig entfärbt. Inzwischen wurde von Schmidt die Existenz eines Silbertrijodids (AgJ_3) nachgewiesen. Das Trijodid ist nicht sehr beständig, es gibt einen Teil des Jods wieder an das Silbersubjodid ab, sobald der Zwang der Lichtwirkung aufhört. Diese Reaktion wird durch Feuchtigkeit beschleunigt. In der Tht beobachtete Lüppo-Cramer, daß durch mehrstündige Einwirkung des Sonnenlichts geschwärzte Jodsilbergelatinetrockenplatten beim Befeuchten mit Wasser momentan wieder ausbleichen. Ganz ähnlich verhalten sich nach Lüppo-Cramer HgJ_2- und Hg_2J_2-Gelatinetrockenplatten. Sie werden im lufttrockenen Zustande am Licht dunkel gefärbt; tropft man dann Wasser auf die Schicht, so wird die ursprüngliche Farbe momentan wieder hergestellt. — Die Dissociation des Jodsilbers unter dem Einflusse des Lichtes läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken

$$5\,AgJ \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} AgJ_3 + 2\,Ag_2J\,.$$

K.

A. v. Hübl. Das Absorptions- und Sensibilisierungsspektrum der Cyanine. (Eders Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik **19**, 183. 1905.)

Die Absorptionsspektra aller Cyaninfarbstoffe sind durch zwei Bänder charakterisiert, von denen Verf. das mehr nach dem roten Ende des Spektrums zu gelegene als α-Band, das zweite als β-Band bezeichnet. Der gegenseitige Abstand der beiden Bänder bleibt unter verschiedenen Verhältnissen, in verschiedenen Lösungsmitteln und in gefärbten trocknen Schichten nahezu konstant, die Form und Intensität sowie die Lage der Bänder im Spektrum wechselt dagegen mit der Natur des Farbstoffträgers. Die Lösungen der Farbstoffe in Alkohol, Chloroform, Benzol und andern organischen Lösungsmitteln zeigen ein sehr intensives α-Band und ein schwaches β-Band. In den wässerigen Lösungen dagegen, die stets viel rotstichiger sind, erscheint das α-Band schwach und verwaschen, während das β-Band breit und kräftig hervortritt. Trotz der Verschiedenheit der Färbung der wässerigen und alkoholischen Lösung liegen die Absorptionsbänder fast genau an der gleichen Stelle. Die Sensibilisierungskurven der Cyanine entsprechen im allgemeinen dem Absorptionsspektrum, das die Farbstoffe in festem Zustand zeigen. Bei Bromsilberkollodiumplatten macht sich mehr die Charakteristik der Alkoholabsorption, bei Gelatineplatten jene der Wasserabsorption geltend. Ein neuer von den Höchster Farbwerken hergestellter, als Dicyanin bezeichneter Farbstoff zeigt zwei α-Bänder und ist ein ausgezeichneter Rotsensibilisator, der jeden andern bisher bekannten Farbstoff übertrifft. Nach des Verfs. Meinung werden die Cyanine bald alle andern Sensibilisatoren verdrängen. *K.*

Dr. Hauberrissen. Haltbarkeit von Silberkopien. (Eders Jahrbuch für Photographie u. Reproduktionstechnik **19**, 72. 1905.)

Während man sonst allgemein den getrennt getonten und fixierten Silberkopien eine längere Haltbarkeit zuschreibt als den mit Tonfixierbad behandelten, konstatiert der Verf., daß sich im Tonfixierbad getonte Gelatinebilder viel besser halten als solche Zelloidinbilder. Auch Gelatinekopien, die nur fixiert waren, hielten sich gut. Verf. bestrich die Rückseite von drei Silberkopien mit starker Fixiernatronlösung und fand, daß die im Tonfixierbad getonten, Schwefelsilber enthaltenden Bilder schon nach wenigen Stunden gelbe Flecke bekamen, daß nur fixierte (also nicht getonte) Bilder sich etwa zwei Monate, getrennt getonte und fixierte Bilder sich etwa vier Monate ziemlich gut hielten. Der so oft ausgesprochenen Behauptung, daß am Vergilben der Photographieen Karton oder Kleister schuld seien, tritt Verf. mit Recht entgegen. Nach jahrelangem Aufbewahren haben sich bei ihm keine Unterschiede zwischen aufgeklebten und nicht aufgeklebten Bildern gezeigt. *K.*

Lumière et Seyewetz. Über die Zusammensetzung der Chromgelatine. (Bll. Soc. chim. Paris 1905, 1032.)

Die Verf. ziehen aus ihren Experimentaluntersuchungen, die sie zur Aufklärung einer für die Praxis überaus wichtigen photochemischen Reaktion unternommen haben, folgende Schlüsse:

Die Zersetzung der Alkalibichromate durch das Licht bei Gegenwart von Gelatine verläuft nach dem Schema: $K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + O_3$. Das entstehende Alkali bildet mit dem unzersetzten Bichromat neutrales Chromat, das sehr wenig lichtempfindlich list. Die durch Lichtwirkung gehärtete Bichromatgelatine unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der durch Chromoxydsalze gehärteten Gelatine. Die Verff. nehmen an, daß die Einwirkung des Lichtes auf die Bichromatgelatine

Digitized by Google

in zwei Phasen verläuft. Die Reaktion schreitet in der ersten Phase so weit vor, bis die Gelatine unlöslich geworden ist, bei einem Gehalt von ca. 3,5% Chromoxyd, entsprechend der Zusammensetzung einer durch Chromsalze gehärteten Gelatine. Bei weiterer Belichtung beginnt die zweite Phase der Reaktion: Das Bichromat wird auf Kosten der organischen Substanz weiter reduziert. Die Menge des entstehenden Chromoxyds wächst mit der Belichtungsdauer, ohne ihr aber porportional zu sein; bei Verwendung von Alkalibichromaten wird die Zersetzung immer mehr verlangsamt, weil sich nach dem oben angeführten Schema in wachsender Menge wenig lichtempfindliches neutrales Chromat bildet. Bei Verwendung von freier Chromsäure oder auch von Ammoniumbichromat schreitet die Reduktion weiter fort, weil ein neutrales Ammoniumchromat nicht existiert. Die Annahme verschiedener Autoren, daß bei der Belichtung Chromichromat entsteht, ist unwahrscheinlich wegen der großen Unbeständigkeit dieser Verbindung. *K.*

Lumière et Seyewetz. Über die Zusammensetzung der durch Licht unlöslich gemachten Gelatine. (Bll. Soc. chim. Paris 1905, 1040.)
Verf. untersuchten und analysierten die durch verschiedene Bichromate am Licht gehärtete Gelatine und fanden in Übereinstimmung mit den in der vorhergehenden Abhandlung erhaltenen Resultaten den höchsten Chromoxydgehalt, wenn der Gelatine freie Chromsäure oder Ammoniumbichromat zugesetzt war. Nach einstündiger Belichtung fanden Verf. in mit Chromsäure sensibilisierter Gelatine 11,25%, in mit Ammoniumbichromat sensibilisierter 13,05% Cr_2O_3. Bei Verwendung von Kaliumbichromat enthielt die Gelatine nach 7wöchiger Belichtung erst ca. 10% Cr_2O_3. *K.*

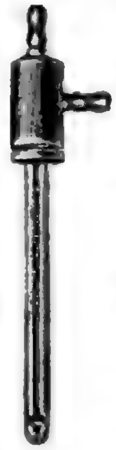
Anastigmate.
Als Universalobjektive für alle Zwecke der Photographie kommen in erster Linie die Anastigmate in Betracht; sie vereinigen Lichtstärke mit Randschärfe, im Gegensatz zu vielen anderen Objektivkonstruktionen, die nur eine jener beiden Eigenschaften zeigen. Unter den Anastigmaten nehmen wiederum die Doppelanastigmate von Goerz-Berlin mit ihrer im Vergleich zu Einzelobjektiven vierfachen Lichtstärke sowie die ihnen ähnlichen Aristostigmate von Meyer-Görlitz einen besonderen Platz ein. Beide Typen werden in die Union-Kameras der Fa. Stöckig & Co., Dresden-Bodenbach-Zürich ausschließlich eingebaut; ihre Leistungen sind mit ein Grund für den guten Ruf der Unionkameras.

Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinalkaliverbindungen. (Nr. 164 666. Kl. 12q. Vom 19./8. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinalkaliverbindungen der allgemeinen Formel $C_6H_4(OH)(OMe).C_6H_4(OH)_2$, darin bestehend, daß man Brenzcatechin mit der entsprechenchenden Menge einer Lösung von Ätzalkali oder alkalisch reagierenden Alkalisalzen, wie Carbonaten und Sulfiten, zusammenbringt.

Die Reaktion wird in wässeriger Lösung ausgeführt. Am besten geeignet sind die Sulfite, weil sie die Oxydation des Brenzcatechins verhindern. Man kann so das Brenzcatechin auch aus unreinen gefärbten Lösungen leicht isolieren und zwar in einer für photographische Zwecke geeigneten Form, da die neuen Verbindungen sehr kristallisationsfähig sind. Die Bildung ähnlicher komplexer Alkalisalze aus p-Nitrophenol ließ einen Schluß auf ein analoges Verhalten des Brenzcatechins nicht zu. *Karsten.*

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

A. Primavesi. Neue Düsen zum Einspritzen von Wasserstaub.
In der chemischen Großindustrie wird vielfach zerstäubtes Wasser an Stelle des Dampfes verwendet; zu Kondensationen aller Art, hauptsächlich aber zur Einführung des Reaktionswassers in die Schwefelsäurekammern. Wasser ist billiger als Dampf und erniedrigt zugleich die Temperatur der Kammern. Den hierzu verwendeten Apparaten haften eine Anzahl Übelstände an, die durch die unten beschriebene Neukonstruktion glücklich vermieden sind.



Die meistverwendeten Düsen bedürfen eines Betriebsdruckes von 4 bis 6 Atm, wenn sie feinste Verstäubung erzielen sollen, dadurch werden entsprechend kräftige Armaturen und Zuleitungen nötig, die vor allen Dingen die Revision der Düsen erschweren. Der hohe Arbeitsdruck verlangt auch sehr kleine Öffnungen, wenn die Einzelleistung nicht zu hoch steigen soll. Die kleinen Öffnungen wieder erfordern reines Wasser, wenn nicht Verstopfungen eintreten sollen. Andererseits wird aber die Einführungsform der des Dampfes ähnlicher, wenn man viele Düsen mit kleiner Leistung und nicht wenige Düsen mit großer Leistung benutzt.

Alle vollständig in die Reaktionsräume eintauchenden Düsen sind den Angriffen der Gase und Säuren dauernd ausgesetzt. Es hat sich daher fast nur das teure Platin als geeignetes Konstruktionsmaterial erwiesen. Die meisten, für chemisch-technische Zwecke verwendeten Düsen gestatten nur ein vertikales Arbeiten, entweder von oben nach unten oder von unten nach oben, während für viele Zwecke eine horizontale Ausbreitung des Dunstkegels wünschenswert ist.

Die Neukonstruktion beruht auf dem bekannten Prinzip der Flüssigkeitszerstäubung durch schwach gespannte Luft. Neu ist die Form und die Verwendung geeigneten Materials, das billige Herstellung mit Dauerhaftigkeit und Betriebssicherheit verbindet. Neu ist auch die kontinuierliche Zuführung von Flüssigkeit und Luft. Die Konstruktion gestattet es, die Spitze des Verstäubungskegels beliebig tief in die Reaktionsräume zu verlegen und trotzdem die Armatur außerhalb zu belassen. Mit Gasen und Säuren kommen nur billige, leicht ersetzbare Glashülsen in Berührung. Die Zuführungen bestehen aus einfachem, bestem Gummischlauch.

Digitized by Google

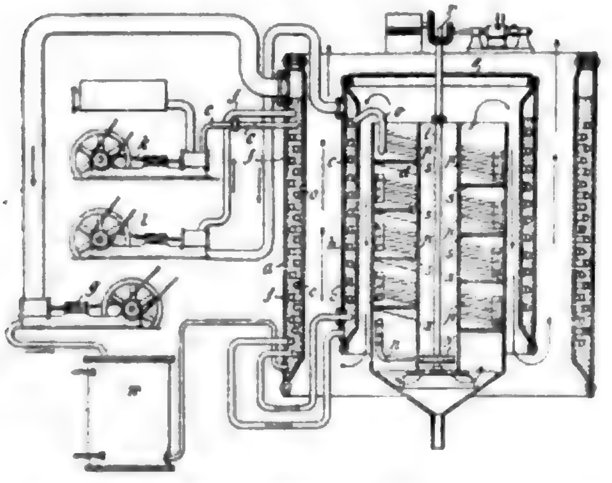
wodurch die Beweglichkeit und leichte Auswechselbarkeit der Düse ermöglicht wird. Die Düse läßt sich in jeder Neigung zur Horizontalen anwenden. Die Dichtung gegen die Einführungsstutzen besteht aus Gummiringen. Die Einzelleistung variiert zwischen 1—10 l Flüssigkeit in der Stunde. Der Arbeitsdruck ist 0,5—0,75 Atm. Der Verstäubungskegel hat eine Länge von 2—4 m horizontal gemessen. Die auch bei diesen Düsen eintretende allmähliche Vergrößerung der Öffnung ist durch Drosselung leicht zu korrigieren und beeinträchtigt die Wirkung nicht. Die Konstruktion ist im Betriebe bereits allmählich herausgebildet worden und in der vorliegenden Form dauernd lange Zeit bereits im Gebrauch.

Hergestellt und vertrieben werden die Apparate von der Firma A. Primavesi, Magdeburg.

Verfahren zur Gewinnung flüssiger Luft. (Nr. 162 702. Kl. 17*g*. Vom 24./1. 1901 ab. Raoul Pictet in Wilmersdorf b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung flüssiger Luft, dadurch gekennzeichnet, daß die bei ihrer kritischen Temperatur verflüssigte Luft gegen die Flügel einer Turbine ausströmt. —

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, die Luft bei der verhältnismäßig hoch liegenden kritischen Temperatur in gewerblich verwertbarem Maßstabe in flüssige Form überzuführen. Es geschieht dies dadurch, daß die durch fraktionierte Kühlung mittels Flüssigkeiten von abnehmendem Siedepunkt oder in anderer Weise möglichst quantitativ verflüssigte Luft bei der Druckentlastung sofort gegen die Flügel einer mit möglichst wenig



Reibung gelagerten Turbine strömen läßt, welche durch die für ihre Drehung erforderliche Arbeit dem Flüssigkeitsstrahl so viel Wärme entzieht, daß nur ein verhältnismäßig geringer Bruchteil bei der Ausströmung vergast, wobei die sich entwickelnden Dämpfe dazu benutzt werden, die bereits bei ihrer kritischen Temperatur verflüssigte Luft vor dem Ausströmen noch etwas vorzukühlen. Es handelt sich bei dem vorliegenden Verfahren nicht allein um eine Arbeitsleistung nach dem Ausströmen des Betriebsmittels, sondern auch um Arbeitsleistung während des Durchströmens durch die Ausströmungsdüsen (n). *Wiegand.*

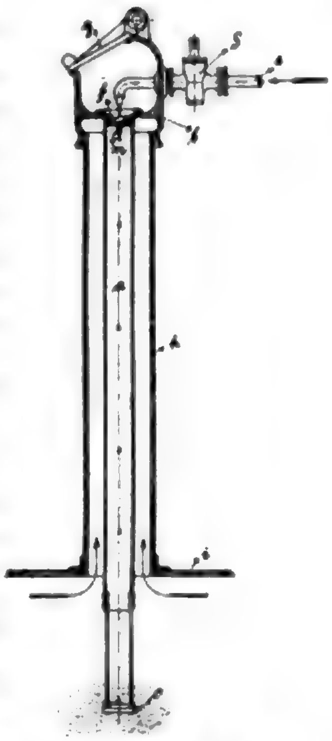
Apparat zur Verflüssigung von Luft unter Anwendung mehrerer Kälteflüssigkeiten. (Nr. 165 268 Kl. 17*g*. Vom 28./7. 1901 ab.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Verflüssigung von Luft unter Anwendung mehrerer Kälteflüssigkeiten, wobei die jeweilig leichter kondensierbare Flüssigkeit zur Kondensation der Dämpfe der schwerer kondensierbaren benutzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation der Dämpfe der schwerer kondensierbaren Flüssigkeit in einem Behälter vor sich geht, der konzentrisch von den Behältern umgeben ist, in denen die leichter kondensierbaren Dämpfe kondensiert werden. —

Das Absaugen der Dämpfe erfolgt im Gegensatz zu den bekannten Vorrichtungen aus jedem der konzentrischen Behälter, besonders durch einen besonderen Kompressor oder eine entsprechende Einrichtung. Es wird dadurch erreicht, daß die von außen eindringende Wärmemenge nicht am Punkte der tiefsten Temperatur abgezogen werden muß, wozu ein sehr großer Arbeitsaufwand nötig ist, sondern daß die Beseitigung der Wärmemenge bereits in den äußeren Behältern durch die daran angeschlossenen Kompressoren bei höheren Temperaturen und somit unter bedeutend geringerem Arbeitsaufwand erfolgt. *Wiegand.*

Tropfapparat für Gaswascher. (Nr. 163 658. Kl. 26*d*. Vom 16./9. 1904 ab. Heinrich Claas in Artern (Prov. Sachsen].)

Patentanspruch: Tropfapparat für Gaswascher, dadurch gekennzeichnet, daß eine oben mit einer Schale (f) und unten mit einem Spritzteller (c) versehene Röhre (a) in einem Dom (h) pendelnd aufgehängt ist, wobei die Schale (f) zur Aufhängung des Rohres und als Abdichtung und Explosionsventil für die aufsteigenden Gase dient, während das untere Rohrende in den Reinigungsraum hineinragt. —



Die Erfindung bildet die Lösung der Aufgabe, die Wirkungsweise der Tropfapparate bei Gaswaschern so zu sichern, daß die fallenden Tropfen auch bei schiefer Lage des Apparates stets auf den Spritzteller fallen, und daß gleichzeitig ein Verstopfen der Tropfdüsen verhindert wird. Die bisherigen Apparate haben den Nachteil, daß ihre Wirkung bei nicht genauer Montage, Bodensenkungen usw. garnicht oder nicht in der gewünschten Weise eintritt, auch können die Düsen durch Unreinigkeiten der Gase verstopft werden. *Wiegand.*

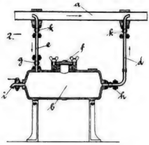
Gaswaschapparat mit einem gemeinsamen turmartigen Behälter senkrecht übereinander angeordneten, aus Stäben, Sieben und dgl. bestehenden Waschtrommeln. (Nr. 165 485. Kl. 12*e*. Vom 25./12. 1902 ab. Ernst Schmiedt in Aschaffenburg.)

Patentanspruch: Gaswaschapparat mit in einem gemeinsamen turmartigen Behälter senkrecht übereinander angeordneten, aus Stäben, Stabbündeln, Sieben oder dgl. bestehenden Waschtrommeln, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschtrommeln ohne besondere Flüssigkeitsbecken in dem Behälter aufgebaut und nur durch an den Behälterwänden angebrachte, nach der offenen Mitte hin abfallende Fangplatten voneinander getrennt sind, zum Zwecke, eine oftmalige innige Berührung zwischen dem aufsteigenden Gas und der herabrieselnden Waschflüssigkeit herbeizuführen. —

Das Gas durchströmt sämtliche Trommeln diametral der Reihe nach und tritt dabei direkt aus einer in die andere, wird mit der herniederrieselnden Waschflüssigkeit durcheinander gemischt und kommt in oftmalige innige Berührung mit dieser. Der Wascher braucht bei geringster Grundfläche sehr geringe Antriebskraft. *Wiegand.*

Vorrichtung zum ununterbrochenen Vermischen zweier Flüssigkeiten in abgrenzbaren Mengen. (Nr. 165 070. Kl. 12*f*. Vom 27./9. 1904 ab. August Schmitz in Aachen.)

Patentanspruch: Vorrichtung zum ununterbrochenen Vermischen zweier Flüssigkeiten in abgrenzbaren Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß das mit der einen Flüssigkeit gefüllte Gefäß (b) mit dem von der anderen Flüssigkeit durchströmten Druckleitungsrohre (a) durch zwei mit Hähnen (g h) versehene Rohre (c d) verbunden ist, so daß durch das eine Rohr (c) ein Druck, durch das andere Rohr (d) eine Zugwirkung auf die im Gefäß (b) befindliche Flüssigkeit ausgeübt wird. —

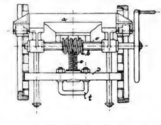


Die Menge der aus dem Gefäß b mitgenommenen Flüssigkeit wird durch Einstellen der mit Skalen versehenen Hähne g und h geregelt. Die Vorrichtung gestattet die Zuführung verschiedener Flüssigkeiten in bestimmten Zeiträumen und bestimmtem Verhältnis. *Karsten.*

Einspannvorrichtung für Filterpressen. (Nr. 164 127. Kl. 12*d*. Vom 13./3. 1904 ab. G. und J. Jäger in Elberfeld.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Einspannvorrichtung für Filterpressen, dadurch gekennzeichnet, daß der Pressenverschluß an einem an verschiedenen Stellen des Längsrahmens feststellbaren Riegel (d) angebracht ist. —

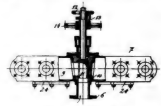
Die Vorrichtung gestattet die Verminderung der Zahl der Filterplatten, während bei den bisher gebräuchlichen Filterpressen eine bestimmte Mindestzahl notwendig war, weil die Entfernung zwischen den beiden Endstellungen des Verschlusses begrenzt war. Man hätte so bei dem Spindelverschluß bei Anwendung weniger Platten eine

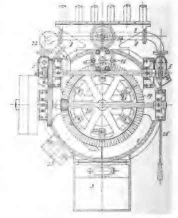


sehr lange Spindel benutzen müssen. Die weiteren Patentansprüche beziehen sich auf die Feststellung des Verschlusses und die mit Rücksicht auf seine Verschiebbarkeit notwendigen Einrichtungen zum Antrieb. *Karsten.*

Vorrichtung zum Mischen und selbsttätigen Verteilen von Kalkmilch o. dgl. auf mehrere Apparate, z. B. Ammoniakdestillationsapparate. (Nr. 165 098. Kl. 12*k*. Vom 28./8. 1904 ab. Carl Menzel Söhne in Elberfeld.)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Mischen und selbsttätigen Verteilen von Kalkmilch o. dgl. auf





mehrere Apparate, z. B. Ammoniakdestillationsapparate, in bestimmter Reihenfolge, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Rührwerk (1) in bekannter Weise hergestellte Kalkmilch durch Pumpen (5) in den mit dem Rührwerk fest verbundenen,

Digitized by Google

aus Kammern (9) bestehenden Verteilungsapparat (7) gedrückt, ihre Verteilung auf die einzelnen Kammern (9) durch einen von der Rührwerkswelle mittels eines Getriebes (20, 21, 15, 16, 14) gesteuerten Hahn (10) bewirkt und ihre Menge durch einen in dem Hahn (10) angeordneten, von Hand verstellbaren zweiten Hahn (11) geregelt wird, während die überschüssige Kalkmilch durch ein Überlaufventil (22) und eine Rohrleitung (23) dem Rührwerk wieder zufließt. —

Die Vorrichtung vereinigt die bisher getrennt angeordneten und teils von Hand, teils mechanisch betriebenen Teile zu einer zusammenhängenden Vorrichtung, mittels deren die Kalkmilch in beliebig regelbarer Weise verteilt werden kann. *Karsten.*

Destillationsapparat für Ammoniakwasser u. dgl. (Nr. 165 309. Kl. 12*k*. Vom 5./6. 1904 ab. Carl Francke in Bremen.)

Patentansprüche: 1. Destillationsapparat für Ammoniakwasser u. dgl. mit durch den Destillationsdampf in Bewegung gesetzter Rührvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß der zum Austreiben des Ammoniaks zugeleitete Dampf auf turbinenartig ausgebildete Flügel eines in seiner ganzen Höhe mit Rührflügeln versehenen, drehbar gelagerten Körpers stößt.

2. Destillationsapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glocke des Zersetzungsgefäßes, aus welcher der Dampf der unteren Kolonne austritt, als Rührwerk im Sinne des Anspruchs 1 ausgebildet ist. —

Um ein gründliches Umrühren der im Zersetzungsgefäß befindlichen Flüssigkeit und eine innige Vermischung von Wasser, Kalkmilch und Dampf zu bewirken, wird nach vorliegender Erfindung der zum Austreiben des Ammoniaks dienende Dampf in der beschriebenen Weise zugeleitet. *Wiegand.*

Destillierapparat mit Sicherheitsventil am Vorwärmer (Nr. 164 545. Kl. 12*a*. Vom 1./5. 1903 ab. Ludwig Gerhardt & Söhne in Bettenhausen-Kassel.)

Patentansprüche: 1. Destillierapparat mit Sicherheitsventil am Vorwärmer, gekennzeichnet durch die Anordnung des Ventils in einem den Vorwärmer mit dem Destilliergefäß verbindenden Rohrstrange.

2. Destillierapparat nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anordnung eines Rückschlagventils in der Zuleitung zum Vorwärmer zu dem Zwecke, bei Auftreten einer höheren Spannung im Vorwärmer ein Zurückfließen des Schmutzbenzins zu verhindern. —

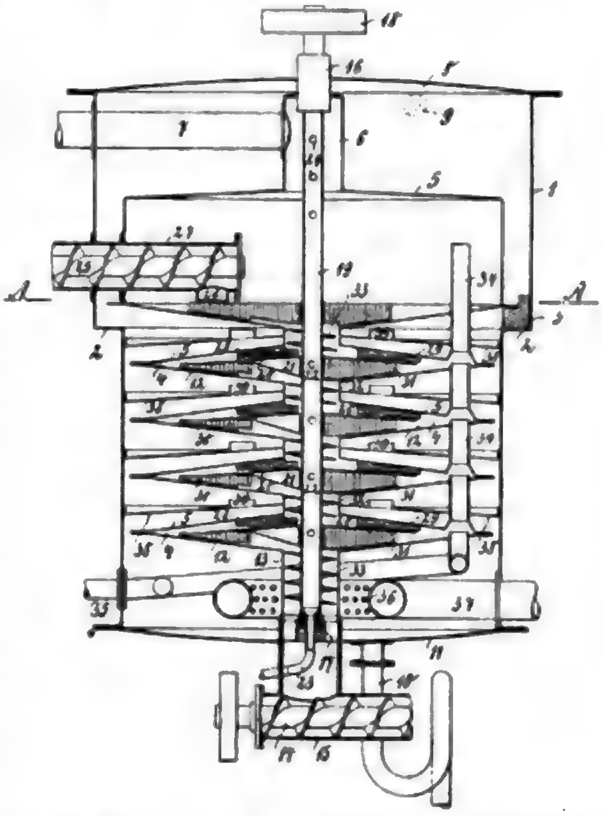
Der vorliegende Apparat kann sowohl für Benzin wie auch etwa für destilliertes Wasser verwendet werden. Bei der vorliegenden Einrichtung gelangen die Gase aus dem Vorwärmer unmittelbar in den Kesselraum, so daß ein Austreten der Gase ins Freie, was vielfach zu Schädigungen, Verlust an Material usw. führt, vermieden wird. *Wiegand.*

Vakuumeindampfapparat. (Nr. 165 006. Kl. 12*a*. Vom 23./2. 1904 ab. Hermann André in Pankow b. Berlin. Zusatz zum Patent 147 777 vom 16./1. 1902, s. diese Z. **17**, 425 [1904].)

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 147 777 geschützten Vakuumeindampfapparates, um ihn zum Eindampfen dickflüssiger Massen bzw. zum Rösten, Verkohlen oder Kühlen benutzen zu können, dadurch gekennzeichnet, daß die von den Prellplatten (20) aufsteigenden Rohre zu einer gemeinsamen, mit den Prellplatten drehbaren Hohlwelle (19) vereinigt sind, die mit Abzugsöffnungen (22, 24) für die entwickelten Dämpfe u. dgl. ausgestattet ist.

2. Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlwelle (19) in ihrem unteren Lager (17) in ein Ableitungsrohr (23) für die schwerer flüchtigen, bei der Behandlung des Gutes entwickelten Gase u. dgl. übergeht.

3. Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlwelle (19) bzw. die Unterseite der Prellplatten (20) abwechselnd mit langen und kurzen schräggestellten Abstreichblechen ausgestattet ist, von denen die längeren (30) das von den Prellplatten auf die Beckenböden (12) fallende Gut gleichmäßig verteilen und nach innen den kürzeren Blechen (31) zustreichen, die das Gut in die Beckenverbindungsrohrstutzen (32) führen, wobei an den Beckendeckeln ähnliche Abstreichbleche (28, 29) zum Führen des Gutes über die Prellplatten angeordnet sind. —



Die Heizung erfolgt durch Dampf, Generatorgas o. dgl. Wenn der Apparat zum Rösten oder Verkohlen benutzt wird, verwendet man zweckmäßig überhitzten Dampf. *Karsten*

Vakuumkocher mit trichterartig sich erweiterndem Umlaufrohr. (Nr. 166 897. Kl. 89*e*. Vom 28./10. 1904 ab. August Neumann in Berlin. Zusatz zum Patente 156 022 vom 6./10. 1903, s. diese Z. **18**, 143 [1905].)

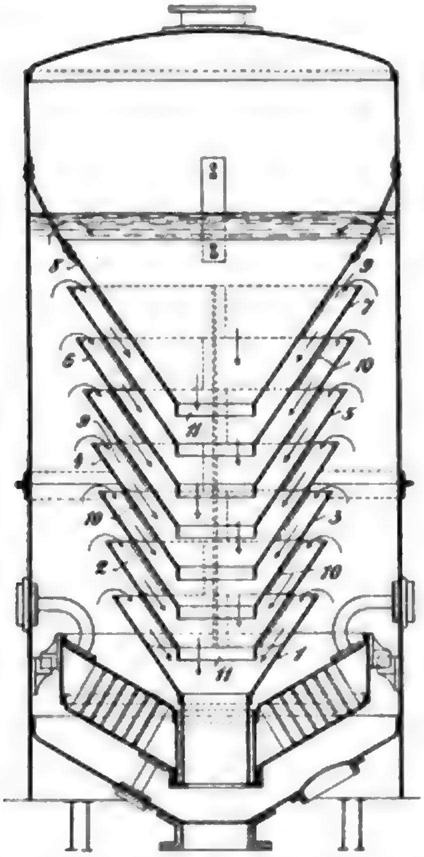
Patentansprüche: 1. Eine Ausführungsform des durch das Patent 156 022 geschützten Vakuum-

Digitized by Google

kochers, dessen teleskopartig verlängerbare Umlaufrohre ersetzt sind durch ein in Abständen mit Einlaßöffnungen versehenes Umlaufrohr von gleichbleibender Länge, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Umlaufrohr nach oben hin beständig an Durchmesser zunimmt, zum Zweck, das Zusammendrängen der Flüssigkeit mit zunehmender Flüssigkeitssäule zu erhöhen.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Kochers, dessen Umlaufrohr aus einzelnen Trichtern in der Art zusammengesetzt ist, daß jeder folgende in den vorhergehenden mit einem Teil seiner Höhe gleichachsig eintaucht, dadurch gekennzeichnet, daß diese Trichter nach oben hin von je zunehmender Weite sind. —

Bei der Vorrichtung des Hauptpatents wird die auftriebfördernde Wirkung mit wachsendem



Flüssigkeitsstande immer weiter vom Heizkörper nach oben hin abgerückt, so daß die Vorteile für die Zirkulation immer mehr verloren gehen. Dieser Nachteil wird durch die vorliegende Anordnung vermieden, vielmehr tritt bei Zunahme des Flüssigkeitsstandes eine Zunahme des Strömungsantriebs ein. *Karsten.*

Verfahren zur Verhütung der Kesselsteinbildung. (Nr. 164 777. Kl. 85*b*. Vom 25./6. 1902 ab. Société Casimir Bez et ses Fils in Léran [Ariège, Frankr.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Verhütung der Kesselsteinbildung, dadurch gekennzeichnet, daß dem zur Kesselspeisung dienenden, zwecks Erhöhung des Siedepunkts lösliche Salze (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und dgl.) enthaltenden Wasser (z. B. Meerwasser) ein Gemisch von Baryumchlorid, Tannin, und gallertartigen Körpern in solcher Menge zugesetzt wird, daß dadurch das spezifische Gewicht des Wassers auf 2° Bé. oder darüber erhöht wird, zum Zweck, das Absetzen der aus dem Wasser ausgeschiedenen festen Teilchen und einen Angriff der Kesselbleche durch die Zersetzungsprodukte der Salze zu vermeiden. —

Dem salzhaltigen Speisewasser wird ein Gemenge aus etwa 160 T. Baryumchlorid, 40 T. gereinigtem Tannin und 20 T. gallertartigen Substanzen, wie sie als Abfälle bei der Gerberei entstehen, zugesetzt. Die Menge des Zusatzes richtet sich ganz nach den Betriebsbedingungen und den Eigenschaften des Wassers. *Wiegand.*

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

Prof. W. A. Cronquist. „Alte und neue Studien über Pulver und Sprengstoffe". (Z. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffw. 1906, 53—54.)

Die Frage der physikalischen Struktur der verschiedenen Pulverarten und Sprengstoffe und der große Einfluß, den kristallförmige Bestandteile auf die Explosivstoffe ausüben, ist bis heute sehr wenig studiert worden, obgleich Strukturveränderungen beim Pulver, namentlich bei Schwarzpulvern, sehr häufig unangenehm bemerkt worden sind. Diese Strukturveränderung ist nach Verf. die Folge einer Art Wanderung des Salpeters vom Innern der Pulverkörner an deren Oberfläche, woselbst sich derselbe absetzt und eine schimmelähnliche Kruste bildet. Um diese Krankheit des Pulvers zu studieren, hat Verf. seit langen Jahren mikroskopische Untersuchungen derartiger Pulver vorgenommen. Er beschreibt die Art und Weise der Herstellung der Schnittproben von Schwarz- und Braunpulvern, sowie rauchlosen Pulvern, und gibt einige mikrophotographische Aufnahmen seiner Präparate wieder. Im übrigen sei auf die Originalabhandlung verwiesen. *Cl.*

Prof. A. W. Saposchnikoff. „Japanische Pulver und Sprengstoffe". (Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, 69—70.)

Verf. beschreibt das japanische rauchlose Pulver für Feldgeschütze, für Berggeschütze, das japanische rauchlose Gewehrpulver und den japanischen Sprengstoff Schimose.

1. Das rauchlose Pulver für Feldgeschütze besteht aus Streifen von 20 cm Länge, 5 mm Breite und 0,6—0,8 mm Dicke, hat eine intensiv rote Farbe und ist vollkommen homogen und durchsichtig. Die chemische Untersuchung des Pulvers ergab beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 1,45%, Gesamtgehalt des Lösungsmittels und der Feuchtigkeit 3,82%, in Ätheralkohol lösliche Bestandteile 40,28%, Stickstoff 12,46%. Das Pulver besteht demnach aus etwa 40% Kollodiumwolle (11% Stickstoff) und 60% Schießwolle (13,4% Stickstoff). Das Pulver wurde bei 105° geprüft und bestand die Probe gut. Die Versuchsergebnisse bei der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe geben für das Pulver folgende charakteristische Zahlen: Gesamtvolumen der Gase und Dämpfe für 1 kg 927,8 Liter. Das entsprechende Gasvolumen für 1 kg 0,928 Liter. Molekulare Zersetzungswärme (Wasserdampf) 890 870 Kalorien. Maximale Verbrennungstemperatur 2304°. Stärke 9050 kg pro Quadratzentimeter.

Digitized by Google

2. Das rauchlose Pulver für Berggeschütze besteht aus viereckigen Blättchen von 7,5—9 mm Seitenlänge, 0,45 mm Dicke und ist oberflächlich graphitiert. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers ist folgende: Verlust beim Trocknen 2,46%, Gesamtgehalt des Lösungsmittels und der Feuchtigkeit 3,38%, löslich in Ätheralkohol 47,2%, Stickstoff 12,52%. Demnach unterscheidet sich dieses Pulver von dem Pulver für Feldgeschütze nur durch seinen etwas größeren Gehalt an Kollodiumwolle. Die Stabilität ist dieselbe wie die des Pulvers für Feldgeschütze. Die Verbrennungswärme für 1 kg Pulver beträgt 908 Kal., das Gasvolumen 74,94 Liter.

3. Das Gewehrpulver besteht aus quadratischen Blättchen von 1,5 mm × 1,5 mm Länge, 0,14 mm Dicke. Die Blättchen sind graphitiert. Es besteht aus einem Gemisch von löslicher und unlöslicher Nitrozellulose.

4. Der Sprengstoff Schimose. Derselbe dient als Granatfüllung. Er bildet eine geschmolzene Masse von dunkelgelber Farbe und fein kristallinischer, sehr homogener Struktur. Das spez. Gew. der geschmolzenen Masse beträgt 1,63. Die chemische Untersuchung ergab folgendes: In Wasser und Alkohol ist die Masse ohne Rückstand löslich, der Schmelzpunkt beträgt 118—119°, Stickstoffgehalt 18,45%; sein Gehalt an Pikrinsäure wurde durch Überführung in Cinchoninpikrat bestimmt, und es ergab sich ein Gehalt von 99,8% reiner Pikrinsäure. Der Detonator erwies sich ebenfalls als reine Pikrinsäure (99,9%), Schmelzpunkt 120° und einem Stickstoffgehalt von 18,3%. *Cl.*

A. Leroux. Angebliche Unstabilität des Nitroglycerins oder der Nitrozellulose bei Anwesenheit von Spuren von Säuren. (J. Soc. Chem. Ind. **25**, 234 [1906].)

Verf. bespricht den Einfluß von Salpeter und Schwefelsäure auf Nitrozellulose und Nitroglycerinsprengstoffe und behauptet, daß die Annahme, daß freie Säure bei diesen Sprengstoffen schädlich wirke, irrtümlich sei, und daß experimentelle Belege, die eine derartige Annahme stützen könnten, nicht beigebracht seien. *Cl.*

Sicherheitssprengstoffe in Belgien. (Arms and Explosivs **13**, Nr. 157; **14**, Nr. 160.)

V. Watteyne und S. Stassard haben auf dem Bergwerkskongreß in Lüttich einen Vortrag über Prüfung von Sicherheitssprengstoffen in Belgien gehalten, demzufolge folgende Sprengstoff ein Belgien zum Gebrauch in Kohlengruben zugelassen sind:

Kohlencarbonit, bestehend aus Nitroglycerin 25, Kaliumnitrat 34, Weizenmehl 38,5, Baryumnitrat 1, Lohe 1, Soda 0,5.

Securophore III, bestehend aus Nitroglycerin 25, Kaliumnitrat 34, Baryumnitrat 1, Natriumbicarbonat 0,5, Roggenmehl 38,5, Holzmehl 1.

Densite III, bestehend aus Trinitrotoluol 4, Ammoniumnitrat 72, Natriumnitrat 22.

Dynamite antigrisouteus V, bestehend aus Nitroglycerin 44, Natriumsulfat 44, Holzmehl 12.

Grisoutine II, bestehend aus Nitroglycerin 44, Natriumsulfat 44, Holzmehl 12.

Carbonite II, bestehend aus Nitroglycerin 30, Natriumnitrat 72,5, Weizenmehl 40,5, Kaliumbichromat 5.

Favier II, bestehend aus Dinitronaphtalin 2,4, Ammoniumnitrat 77,6, Ammoniumchlorid 20.

Poudre blanche Cornil I, bestehend aus Ammoniumnitrat 77, Kaliumnitrat 1, Dinitronaphtalin 3, Bleichromat 1, Ammoniumchlorid 18.

Ammoniumcarbonit, bestehend aus Ammoniumnitrat 82, Kaliumnitrat 10, Weizenmehl 4, Nitroglycerin 4.

Grisoutite, bestehend aus Nitroglycerin 44, Magnesiumsulfat 44, Zellulose 12.

Securophore II, bestehend aus Nitroglycerin 36,36, Nitrozellulose 0,91, Ammoniumnitrat 24,55, Kaliumnitrat 3,64, Sebazinsäure 11,36, Roggenmehl 9,09, Holzmehl 1,82, flüssiger Kohlenwasserstoff 3,18, Natriumchlorid 9,09.

In einer Tabelle sind Höchstladung des jeweiligen Sprengstoffs und ein äquivalentes Gewicht von Dynamit Nr. I, sowie die durch Sprengung obiger Gewichtsmenge Sprengstoff im Gestein erzielte Steinmasse im Kubikmeter angegeben.

Watteyne und Stassart schließen aus ihren Versuchen folgendes: Die Verdampfung einer bestimmten Menge Wasser oder die Vergasung einer flüchtigen Substanz im Moment der Explosion ist von Einfluß auf die Sicherheit des Sprengstoffs. Die in bezug auf Zündung oder Nichtzündung eines explosiven Gemisches durch dieselbe Substanz und unter denselben Bedingungen beobachteten Unregelmäßigkeiten können nur auf Ungleichheiten bei der Ladung der Patronen zurückgeführt werden.

Die errechnete Explosionstemperatur kann allein nicht als maßgebend für die Sicherheit des Sprengstoffs gelten, obwohl sie einen wertvollen Anhalt bietet.

Die Sicherheit eines Sprengstoffs ist nicht allein abhängig von seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der Art seiner Herstellung.

Ein mitteldichter Wattepfropfen, leicht aufgedrückt, erhöht in hohem Grade die Sicherheit; der Einfluß desselben variiert je nach der Natur des Sprengstoffs in weiten Grenzen.

Außer den oben genannten 11 Sicherheitssprengstoffen sind neuerdings in Belgien noch folgende zugelassen worden:

Colinite antigrisouteuse. Fabrikant: Société anonyme de Dynamite, Matagne, bestehend aus Nitroglycerin 25, Kaliumnitrat 34, Baryumnitrat 1, Weizenmehl 38,5, Lohe 1, Soda 0,5.

Minite. Fabrikant: Société anonyme de poudres et dynamites, Arendonck, bestehend aus Nitroglycerin 25, Kaliumnitrat 35, Roggenmehl 39,5, Soda 0,5.

Wallonite III. Fabrikant: V. Ausay & Cie., Forrêt-Trooz, bestehend aus Ammoniumnitrat 70, Natriumnitrat 25, nitriertes Harz 5.

Densite II. Fabrikant Ghinijonet & Cie., Ougrée, bestehend aus Ammoniumnitrat 62,5, Kaliumnitrat 30, Trinitrotoluol 7,5.

Flammivore I. Fabrikant: Société anonyme des poudres et dynamites, Arendonck, bestehend aus Ammoniumnitrat 82, Kaliumnitrat 10, Nitroglyceringelatine 4, Roggenmehl 4.

Digitized by Google

Fractorite B. Fabrikant: Société anonyme de dynamite, Matagne, bestehend aus Ammoniumnitrat 75, Ammoniumoxalat 2,2, Dinitronaphtalin 2,8, Chlorammonium 20.

Die Höchstladung des jeweiligen Sprengstoffs und ein äquivalentes Gewicht von Dynamit Nr. 1, sowie die durch Sprengung obiger Gewichtsmenge Sprengstoffs im Gestein erzielte Gesteinsmasse in Kukibmetern, ferner Durchmesser der Patrone und benötigte Zündkapsel sind tabellarisch zusammengestellt.

Eine vollständige Liste der 17 nunmehr in belgischen Kohlengruben zugelassenen Sicherheitssprengstoffe mit Angabe der Zusammensetzung und Höchstladung ist als Anhang eines Zirkulars des Handelsministeriums vom 25./10. 1905 den Direktoren der Bergwerksdistrikte zugegangen. Dasselbe enthält weitere Einzelheiten über Festsetzung der Höchstladung. *Cl.*

Treibladung für Lufttorpedos, Raketen und dgl. (D. R. P. 167 625. Kl. 78*d*. Vom 6./3. 1904 ab. Wilhelm Theodor Unge in Stockholm.)
Zweck der Erfindung ist die Sicherung der Treibladung von Lufttorpedos, Raketen und dgl. gegen alle Umstände, welche die Bildung von Sprüngen usw. veranlassen können. Dies soll dadurch erreicht werden, daß man die Treibladung elastisch gestaltet und ihr dadurch das Bestreben erteilt, sich nach dem Einpressen in die starre Kammer auszudehnen.

Patentansprüche: 1. Treibladung für Lufttorpedos, Raketen und dgl., bestehend aus einer Reihe aufeinander in einer Kammer oder Hülse mit starrer Wandung liegenden, der Form der Hülse sich anpassenden, mit elastischen Wandungen und Böden versehenen, ein allmählich abbrennendes, gasentwickelndes Treibmittel enthaltende Zellen, wobei das Treibmittel in jede Zelle und die Zellen gegeneinander und gegen die Wandung der Hülse so fest angepreßt sind, daß die verschiedenen Teile der Ladung einen einzigen zusammenhängenden Körper bilden.

2. Treibladung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Erzielen oder Erhöhen der Elastizität der Treibladung in radialer Richtung ein elastisches Futter an der inneren Wandung der starren Hülse angeordnet ist, in welchem Falle die elastischen Seitenwandungen der Zellen in Fortfall kommen können. *Cl.*

Sprengstoffmischung. (Amerikanisches Patent Nr. 812 195. Vom 13./2. 1906. Richard Escales, München.)
Erfinder will die Sprengkraft von bekannten Sprengstoffen dadurch erhöhen, daß er denselben Aluminium in Form von Aluminiumwolle zusetzt.

Als Beispiele sind angegeben: 1. Pikrinsäure 80 T., Aluminiumwolle 20 T. 2. Westfalit 85 T., Aluminiumwolle 15 T., 3. Carbonit 90 T., Aluminiumwolle 10 T. *Cl.*

Auslег- und Schachtelfüllmaschine für beiderseitig getunkte Streichhölzerreihen, welche durch Bänder oder Riemen gehalten werden. (D. R. P. 168 215. Vom 15./1. 1905 ab. Kl. 78*a*. Dixie Match Co. in Neu-Jersey.)
Die Maschine soll dazu dienen, die vorher zu einer Rolle aufgewickelten Streichhölzer auszuwickeln und sie über eine Gleitbahn in die Schachteln zu befördern, welche unter der Gleitbahn entlang geführt werden. *Cl.*

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

James Petrie. Das Mineralöl des Torbanits von Neu-Südwales. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 996 ff. 1905.)
Torbanit ist ein bituminöses Mineral, das bei Torbane Hill in Schottland, Autun in Frankreich und in Neu-Südwales vorkommt. Durch den mikroskopischen Nachweis von Sporen, Pollenkörnern und Algenresten ist seine vegetabilische Herkunft erwiesen. Das australische Material wird entweder an Ort und Stelle auf Öl destilliert oder gelangt — in den reicheren Qualitäten — zur Ausfuhr nach Europa, um hier zur Aufbesserung des Steinkohlengases zu dienen. Während diese Handelsmarke bis zu 680 l Öl pro Tonne liefert, erhält man von dem gewöhnlich destillierten Material ca. 270 l. Das Öl liefert bei der abermaligen Destillation

Naphta	3%	spez. Gew. bis 0,790.
Solaröl	60%	spez. Gew. 0,790—0,875.
Schweres Öl	17%	spez. Gew. 0,875—0,920
Rückstand	20%	spez. Gew. über 0,920.

Die Naphta dient als Lösungsmittel für Gummi und zur Reinigung des Paraffins, das Solaröl wird zur Ölgasbereitung verwendet. Aus dem schweren Öl scheidet man durch Kristallisation im Winter gegen 9% Paraffin ab, im Sommer entsprechend weniger, das gereinigt und für Kerzenfabrikation gebraucht wird. Das von den Paraffinkristallen abgepreßte Öl dient als Schmiermittel. Den Rückstand destilliert man zur Trockne und gewinnt dabei neue Mengen schweres Öl, gegen Ende der Destillation geht Chrysen über, ca. 0,1% des Öls ausmachend. Verf. untersuchte das Öl wie seine verschiedenen Fraktionen und fand im rohen Öl neben anderem 0,58% N und 0,37% S. In der Naphta wies er die Paraffine von C_6H_{14} bis $C_{11}H_{24}$ und die Olefine C_6H_{12} bis $C_{11}H_{22}$ nach. Die Abweichung der spezifischen Gewichte der einzelnen Fraktionen von den theoretisch aus der Menge der Paraffine und Olefine errechneten glaubt Verf. mit dem Vorkommen von Naphtenen im Öl erklären zu können. Durch Behandeln mit H_2SO_4 und HNO_3 entfernt er Olefine und Naphtene aus der Naphta und isoliert aus dem Reste durch Fraktionieren die einzelnen Paraffine, deren Dampfdichte er bestimmt, und die auch genügend mit der theoretischen übereinstimmt. Ein Teil der Paraffine wurde bei der Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure zerstört, ein anderer ging in Nitro- und Dinitroprodukte über. In derselben Weise charakterisiert Verf. das Solaröl und das Schweröl, das nach seinen Untersuchungen über 6% festes Paraffin enthält.

Von aromatischen Kohlenwasserstoffen waren nachzuweisen Benzol, Toluol und Xylol, außerdem Phenole und Tiophen. An stickstoffhaltigen Körpern wurde nur das Pyrrol isoliert; ob noch basische Körper, wie Pyridin und seine Homologen im Teer vorkommen, ist leider nicht gesagt, doch läßt die Analogie mit den Produkten der schottischen Schieferdestillation und der hohe Stickstoff-

Digitized by Google

gehalt des Rohöls (0,58%) diese Vermutung naheliegen. *Graefe.*

Clifford Richardson. Die Zusammensetzung und physikalische Struktur von Trinidad-Asphalt. (Science **22**, 77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Bei der gewöhnlichen Näherungsanalyse von Trinidad-Asphalt bleiben ungefähr 6% unbestimmt, sie bestehen in verdampftem anorganischen Salz, Wasser und Bitumen in nachstehendem Verhältnis:

	in rohem getrockneten Asphalt	in rohem Asphalt
Wasser und Gas	29,0%	—,—
in heißem Chloroform lösliches Bitumen	39,7%	56,0%
von Ton absorbiertes Bitumen	0,7%	1,0%
Mineralstoffe bei Erhitzung mit Tricalciumphosphat	27,3%	38,5%
Hydratwasser im Ton	3,3%	4,5%
	100%	100%

Die Mineralstoffe sind die Rückstände von der Zersetzung von granitischem Gestein und bestehen großenteils in Ton. Die Kohlenwasserstoff- und Stickstoffverbindungen entsprechen den in kalifornischem Petroleum angetroffenen. *D.*

Staubbindendes Mittel. (Nr. 163 288. Kl. 30*i*. Vom 4./8. 1903 ab. Dr. Franz Bachmann in Harburg a. E.)

Patentanspruch: Staubbindendes Mittel, bestehend aus mit nicht hygroskopischem Öl getränktem Holzmehl. —

Das Staubbindemittel bildet eine poröse und flockige Masse mit großer Oberfläche und wird zweckmäßig mehrere Stunden vor dem Auskehren auf dem Fußboden ausgebreitet, damit auch der feinste Staub gebunden wird. Nach dem Auskehren soll eine ganz dünne Schicht des Öls auf dem Fußboden zurückbleiben, die den feinen Staub bis zur nächsten Reinigung am Fußboden festhalten soll. *Wiegand.*

Prüfungsapparat für Zylinderöle. (Nr. 165 870. Kl. 42*l*. Vom 3./7. 1904 ab. F. A. Adolphe Tayart de Borms in Forest-lez-Brüssel.)

Die in der Patentschrift beschriebene und dargestellte Vorrichtung gestattet, die Öle unter den Temperatur- und Druckverhältnissen zu prüfen, unter denen sie in der Praxis gebraucht werden. Zu desem Zweck ist hinter einem Tropföler ein auf die Untersuchungstemperatur zu bringender Versuchszylinder angebracht, in dem das durch Dampf bekannter Temperatur und bekannten Drucks aus dem Tropföler mitgerissene Öl in die schweren, die vom Dampf im flüssigen Zustande aufgenommenen und die gasförmigen Bestandteile zerlegt wird, wobei die schweren Bestandteile sich am Boden des Versuchszylinders sammeln, die flüchtigen mit dem Dampf in Suspension gehaltenen Teile bei Öffnung eines Versuchshahnes bemerkbar gemacht werden können. Wegen der Einzelheiten muß auf die Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung von ölfreien, wachsartigen Paraffinen aus Mineralölen. (Nr. 163 386. Kl. 23*b*. Vom 9./8. 1904 ab. William Henry Mac Garvey in Wien und Dr. Sigm. Stransky in Kralup [Böhmen].)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von ölfreien, wachsartigen Paraffinen aus Mineralölen, darin bestehend, daß von letzteren durch Absaugen, Filtration oder Pressung die bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 20°) im ungekühlten Öle ausgeschiedenen Paraffine getrennt und diese in geheizten hydraulischen Pressen unter gleichzeitiger allmählicher Temperatursteigerung gepreßt werden, wodurch auch die noch anhaftenden kristallinischen Paraffine entfernt werden.

Die Isolierung der wachsartigen Paraffine aus den paraffinhaltigen Rohölen ist bisher nicht gelungen, sondern wird erst durch das vorliegende Verfahren ermöglicht, bei dem aus dem ungekühlten Öl wesentlich die wachsartigen Paraffine und nur wenige Prozente der sich bei vollständigem Auskühlen ebenfalls ausscheidenden kristallinischen Paraffine abgeschieden werden. Während bei vollständiger Ausscheidung eine Trennung der Komponenten nicht möglich ist, läßt sich die hier vorliegende geringe Beimengung kristallinischer Paraffine durch Abpressen bei allmählich auf etwa 65° erhöhter Temperatur entfernen. Dieses Abpressen ist nicht mit der bekannten Warmpressung von Paraffinen zu verwechseln, bei der noch anhaftende Öle entfernt werden sollen. *Karsten.*

II. 12. Zuckerindustrie.

V. Kipiani. Ergographie des Zuckers. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 909—938. Sept.)

Aus den eingehenden Versuchen geht der hervorragende Nährwert des Zuckers hervor. Die mechanische Arbeitsleistung wird beträchtlich erhöht, die Toxinstoffe werden vermindert, im Gegensatz zum Alkohol werden die Nervenzentren nicht erregt. Der Zucker übt eine ersparende Wirkung auf stickstoffhaltiges Material aus und wird schneller und vollständiger ausgenutzt als andere Substanzen von gleichem Brennwert. *pr.*

Hans und Astrid Euler. Zur Kenntnis der Zuckerbildung aus Formaldehyd. (Berl. Berichte **39**, 39—45. 27./1. 1906 [11./12. 1905]. Stockholm.)

Die Verff. haben die allgemeinen Konzentrationsbedingungen und Grenzen für die Bildung von Zucker aus Formaldehyd durch Kondensation mit Basen untersucht. Die Einwirkung von Soda auf Formaldeyhd führte zu folgenden Schlüssen: 1. Die Konzentration des Formaldehyds beim Eintritt der Verzuckerung ist von den Anfangskonzentrationen des Formaldehyds und der Soda direkt abhängig, indem Zuckerbildung immer erst nach Umsatz einer gewissen Menge Formaldehyd in Formiat und Methylalkohol beobachtet werden kann. 2. Die absolute Konzentration des Formaldehyds am Punkt, wo die Zuckerbildung zuerst beobachtet werden kann, wächst mit der Anfangskonzentration, und zwar in konzentrierten Lösungen viel langsamer als diese, aber in größeren Verdünnungen (von 0,3-n. an) mit angenäherter Proportionalität. 3. Am geeignetsten für die Kondensation ist eine Sodakonzentration von etwas weniger als der Hälfte der Aldehydkonzentration. Eine Steigerung der Sodamenge bei unveränderter Formaldehydkonzentration begünstigt die Formiatbildung besonders merkbar in konz. Lösungen. Durch die Alkalinität der Sodalösungen wird der gebildete

Digitized by Google

Zucker schnell zerstört, was bei Anwendung von Calciumcarbonat, wobei allerdings die Reaktion langsam verläuft, vermieden wird. Hierbei konnten die Verff. Zwischenprodukte fassen und die Reaktion quantitativ verfolgen. *pr.*

H. Grossmann. Über die Einwirkung von Blei- und Wismutsalzen auf das Drehungsvermögen der Zucker, mehrwertiger Alkohole und Oxysäuren. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. Sept. 1905, 941 bis 976, Berlin. August. 1905. Richelsdorferhütte bei Gerstungen.)

Die Versuche, welche ergänzt werden sollen, zeigen, daß die Bildung der bei der Einwirkung alkalischer Bleisalzlösung auf Zucker, mehrwertige Alkohole und Oxysäuren entstehenden Komplexe häufig mit einer Umkehrung der Drehungsrichtung verbunden ist. Der Einfluß alkalischen Wismutnitrates in diesem Sinne war nur in einigen Fällen zu beobachten. *pr.*

H. Wilfarth (†), **H. Roemer** und **G. Wimmer. Über die Vertilgung der Nematoden durch Behandlung des Bodens mit Schwefelkohlenstoff und deren Wirkung auf die Zuckerrüben.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 1—18. Bernburg.)

Aus den eingehenden, durch zahlreiche Tabellen erläuterten Versuchen der Verff. geht hervor, daß der Schwefelkohlenstoff ein sicheres Mittel zur Vertilgung der Nematoden ist, daß nach derartiger Vertilgung der Nematoden im natürlichen Boden wieder normale Rüben geerntet werden können. Für eine allgemeine Verwendung ist aber der Schwefelkohlenstoff jetzt noch zu teuer. Rübenernährungsversuche in künstlichem Bodenmaterial haben ergeben, daß alle äußeren Erscheinungen an Nematodenrüben auch sonst unter gewissen Bedingungen an Rüben gefunden werden und Erscheinungen des Nährstoffmangels sind. Die Nematoden ändern die Zusammensetzung der Rüben unter dem Einflusse verschiedener Düngung und folgen trotz der durch die Nematoden hervorgerufenen Schädigung den allgemeinen Ernährungsgesetzen, soweit sie durch Neubildung von Wurzeln dazu befähigt werden. Wie weit die zu ziehenden Schlüsse in bezug auf die Düngung verwendbar sind, wird später beschrieben werden. *pr.*

H. Pellet. Die Untersuchung der frischen Schnitzel. Studie über die Presse „Sans Pareille" und ihre verschiedenen Nachahmungen. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 976—984. Sept.)

Verf. macht auf Grund seiner Mitteilungen folgende Schlußfolgerungen:

1. Der mit der Presse „Sans Pareille" in ihren verschiedenen Formen hergestellte Brei kann in der Kälte und im Moment untersucht werden. Mit Brei von den Pressen von Primavesi und Keil und Dolle ist dies nicht der Fall.

2. Mit der Presse „Sans Pareille" ist der Brei leichter und einfacher zu erhalten als mit den anderen.

3. Bei dem Versuch, den mit den Pressen von Primavesi und Keil und Dolle hergestellten Brei mittels der kalten, schnellen, wässerigen Digestionsmethoden zu untersuchen, kann man Resultate erhalten, welche viel niedriger sind als diejenigen, welche man sofort mit dem Brei der Presse „Sans Pareille" erhält.

4. Als für die Untersuchung in der Kälte geeigneter Brei darf nur solcher angesehen werden, welcher ohne jede längere Digestionsdauer sofort Resultate gibt, welche mit den in der Wärme erhaltenen absolut übereinstimmen.

5. Die kalten Digestionsmethoden von Krüger und anderen sind genau genommen nicht als besondere Verfahren anzusprechen, sondern sind lediglich in den Einzelheiten verschiedene Ausführungsarten des Verfahrens von H. Pellet, welches unter dem Namen „Verfahren zur sofortigen, kalten, wässerigen Diffusion" beschrieben worden ist. *pr.*

George W. Henry und **Frederick W. Beale. Verfahren und Apparat zum Extrahieren von roher Pottasche aus Zuckerabwässern.** (U.-S.-Patent Nr. 803 058.)

Um die Pottasche aus dem bei der Zuckerfabrikation benutzten Waschwasser zu extrahieren, wird das letztere mit Hilfe der Verbrennungsgase der Kesselfeuerung, sowie an der atmosphärischen Luft verdampft, wobei man die Pottasche in Form eines sirupartigen Rückstandes erhält. *D.*

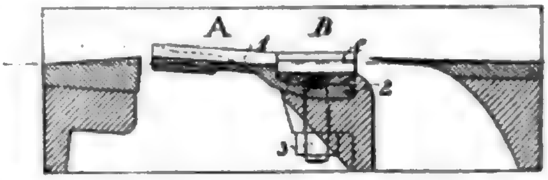
Verfahren zur Darstellung einer Pentose aus Hemizellulose. (Nr. 166 826. Kl. 89*i*. Vom 28./1. 1905 ab. Charles Frederick Groß in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Pentose aus Hemizellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Baumwollsamenhülsen gewonnene Hemizellulose in bekannter Weise der sauren Hydrolyse unterworfen wird. —

Das Verfahren liefert reichliche Mengen von Pentose in solcher Form, daß sie ohne weiteres durch Eindampfen und Auskristallisieren gewonnen werden kann, was bisher nicht möglich war. Die Hemizellulose wird durch Zerlegung der Baumwollsamenhülsen oder -kapseln in die langfaserigen und kurzfaserigen Bestandteile gewonnen, welch letzteren die Hemizellulose bilden. *Karsten.*

Vordermesser für Doppelschnitzelkasten in Rübenschnitzelmaschinen. (Nr. 166 626. Kl. 89*b*. Vom 22./12. 1904 ab. Hermann Hillebrand in Werdohl i. W. Zusatz zum Patente 144 326 vom 2./4. 1901.)

Patentansprüche: 1. Ein Vordermesser für Doppelschnitzelkasten in Rübenschnitzelmaschinen nach Patent 144 326, dadurch gekennzeichnet, daß der hintere, die Klingen (c) tragende Messerteil derart abgekröpft ist, daß hier die Rillen um die Klingenhöhe gegenüber den Rillen des vorderen Messerteiles vertieft sind, um ein Abwärtssinken der Rüben



und damit ein besseres Einschneiden der Klingen zu erzielen.

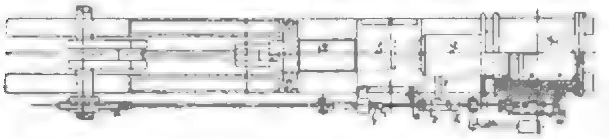
2. Eine Ausführungsform des Vordermessers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klingen (c) auf einem besonderen Messerteile (B) angeordnet sind, welcher auf dem entsprechend abgekröpften Auflageschenkel des anderen Teiles (A)

Digitized by Google

befestigt wird, um so das Schleifen der Klingen zu erleichtern. *Karsten.*

Presse für Rübenschnitzel, Zuckerrohr u. dgl. (Nr. 166 514. Kl. 89*b*. Vom 20./12. 1902 ab. Hermann Schulze in Bernburg.)

Patentansprüche: 1. Presse für Rübenschnitzel, Zuckerrohr u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß ein bis zur Mitte des Preßzylinders (E) hineinragender, in bekannter Weise unter hydraulischem, einstellbarem Druck stehender Gegenkolben (F) während der Bewegung des Preßkolbens (C) mittels einer Hahn- oder Schiebersteuerung und eines Hebelwerkes selbsttätig derart gesteuert wird, daß er bei Erreichung des gewünschten Preßdruckes zwecks Ausstoßens der gepreßten Masse durch den



Preßkolben aus dem Preßzylinder heraustritt und nach erfolgter Umsteuerung in die Anfangsstellung zurückkehrt.

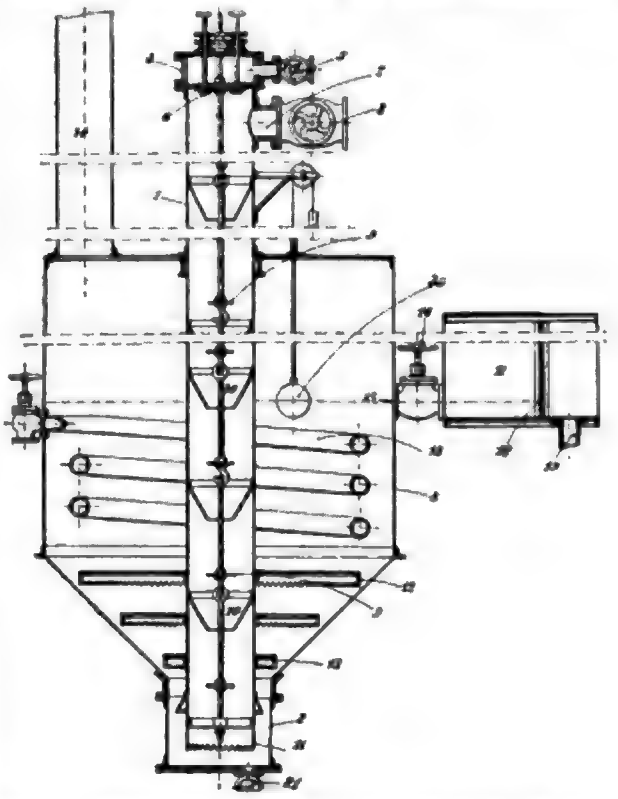
2. Ausführungsform der Presse nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Hingang ein mit dem Gegenkolben (F) fest verbundener Mitnehmer (z) die Schieberstange (L), welche durch einen belasteten Winkelhebel (M), Stellring und Anschlag in ihrer Mittellage gehalten wird, mittels einer auf ihr drehbar gelagerten Klinke (y) verschiebt und darauf an der Klinke (y) abgeleitet, während der Rückgang der Schieberstange (L) durch einen auf der Kurbelwelle befestigten Daumen (K) und einen von ihm beeinflußten, in einem Schlitz der Schieberstange (L) gleitenden Stift (t) erfolgt, worauf der Schieber (H) durch den belasteten Winkelhebel (M) wieder in seine Mittelstellung zurückgeführt wird. *Karsten.*

Verfahren und Vorrichtung zur Saturation kalkhaltiger Zuckerlösungen. (Nr. 166 888. Kl. 89*c*. Vom 11./5. 1904 ab. Rudolf Quarez in Amiens.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Saturation kalkhaltiger Zuckerlösung, die in fein verteiltem Zustand unter Druck in den Saturationsbehälter eingeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß auch das Saturationsgas unter Druck in den oberen Teil eines senkrecht angeordneten Mischrohres des Behälters eingelassen, in bekannter Weise mit der Zuckerlösung im Gleichstrom nach unten geführt, und daß das auf diesem Wege noch nicht völlig ausgenutzte Gas gezwungen wird, mit der Flüssigkeit zugleich aus dem Mischrohre auszutreten und in dem das Mischrohr enthaltenden Behälter wieder im Gleichstrom mit der Zuckerlösung aufzusteigen.

2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Saturationsmischrohr (I), in welchem Scheiben, Tafeln oder dgl. an sich bekannte Widerstände abwechselnd mit trichterförmigen Einschnürungen angeordnet sind, entsprechend den verschiedenen Durchmessern des Behälters, in welchem es angeordnet ist, von durchlochten oder gezahnten Widerständen (12) an sich bekannter Art umgeben ist. —

Die Flüssigkeit wird durch den Flüssigkeitsverteiler (4), das Saturationsgas durch das Ventil (8), beide unter Druck, eingelassen. Durch das Verfahren wird die Alkalität der Flüssigkeit schnell



heruntergesetzt und Schaumbildung verhütet; durch die besondere Art der Führung des Gases und der Zuckerlösung wird das Gas vollkommen ausgenutzt und eine gleichmäßige Alkalität erhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Reinigung der Zuckerlösungen von Nichtzuckerstoffen. (Nr. 166 305. Kl. 89*c* Vom 22./1. 1905 ab. Isabella Schetke-Raffay geb. Hoflechner in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung der Zuckerlösungen von Nichtzuckerstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zuckerlösungen ein schwefelsaures Metallsalz (z. B. Eisenvitriol) und sodann ein Metall (z. B. Zink) in feinster Verteilung und von solcher Beschaffenheit zusetzt, daß es imstande ist, aus dem Sulfat das Metall als Hydrat unter Entwicklung von Wasserstoff im Entstehungszustande abzuscheiden und die freiwerdende Schwefelsäure zu binden, wobei das Metallhydrat mit den Nichtzuckerstoffen unlösliche Verbindungen eingeht, und der Wasserstoff in bekannter Weise entfärbend auf die Zuckerlösungen einwirkt. —

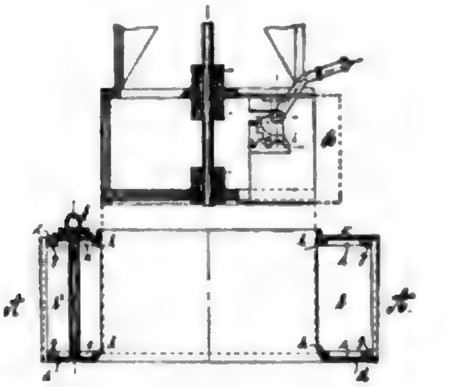
Setzt man nachträglich der Zuckerlösung noch ein geeignetes Erdalkalihydrat zu, so wird Zinkhydroxyd frei und bildet mit den etwa noch vorhandenen organischen Nichtzuckerstoffen ebenfalls unlösliche Körper. Man erhält so eine doppelt reinigende und zugleich bleichende Wirkung. *Karsten.*

Vorrichtung zur Entnahme von Zuckerplatten u. dgl. aus Schleudereinsätzen. (Nr. 166 627. Kl. 89*d*. Vom 15./11. 1904 ab. A. Wernicke, Maschinenbau-A.-G. in Halle a. S.)

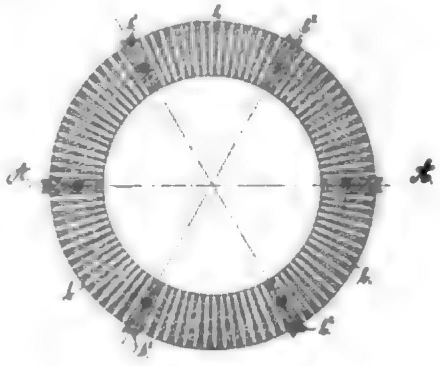
Patentanspruch: Vorrichtung zur Entnahme von Zuckerplatten u. dgl. aus Schleudereinsätzen, ge-

Digitized by Google

kennzeichnet durch die Vereinigung einerseits eines ein geschlossenes Ganze bildenden Schleudereinsatzes (A), welcher aus keilförmigen feststehenden Zwischenwänden (b²) aus ebenfalls keilförmigen, aber in ihren Falzen etwas nach außen bzw. innen



beweglichen Zwischenwänden (b), einem Deckel (c) und einem Boden (d) besteht, so daß die Bewegung der Zwischenwände (b) durch Anschlagleisten (g bzw. h) begrenzt wird, und andererseits einer drehbaren, mit Stempel (i) versehenen Ausstoßvorrichtung (B), welche in das Innere des Schleudereinsatzes (A) eingeführt werden kann, nachdem durch Lüftung der auf den feststehenden Zwischenwänden (b²) angebrachten Schraubenmuttern (f) der starre Verband des Schleudereinsatzes (A) gelockert worden ist. —



Beim Verschieben der radial angeordneten keilförmigen Zwischenwände (b) nach außen tritt eine Erweiterung der Zwischenräume ein, so daß die Zuckerplatten leicht herausgleiten können. Es wird durch die Vorrichtung an Handarbeit gespart und eine Schonung der Zuckerplatten bewirkt.

Karsten.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Vor etwa einem Jahre wurde eine Bewegung zur Gründung eines „Amerikanischen Instituts für Drogenuntersuchung begonnen. Chemiker und Ärzte verschiedener Schulrichtungen beteiligten sich daran, doch waren und sind die Homöopathen das hauptsächliche Element. Von Senator Gallinger aus Neu Hampshire und dem Repräsentantenhausmitgliede Loud aus Michigan ist nun bei dem Kongreß eine Gesetzesvorlage eingereicht worden, um für das „Institut" einen Bundes-Charter zu erwirken. Gemäß Abschnitt 2 der Vorlage soll die Korporation nachstehende Zwecke verfolgen: „a) Die Wirkungen von Drogen auf Tiere und gesunde Personen zu studieren und Berichte über derartige Untersuchungen so aufzubewahren, daß sie für die Behandlung und Heilung von Krankheiten zugänglich und verwertbar sind; b) Die Kenntnis von den Resultaten derartiger Untersuchungen durch Vorträge, gedruckte Berichte und auf sonst wie zweckmäßig erscheinende Art und Weise zu verbreiten; c) Eigentum zu erwerben und Laboratorien auszustatten und zu unterhalten, die für die Ausführung der Arbeiten der Korporation notwendig erscheinen; d) Im allgemeinen alles zu tun, was zur Beförderung der Zwecke des Instituts notwendig ist". Die Leitung und der Geschäftsbetrieb der Gesellschaft soll einem Vertrauensrat von 7 Mitgliedern übertragen sein, dessen Majorität aus Mitgliedern des American Institute of Homöopathie bestehen soll, mit dem Rechte der Kooptation. Als die ersten Mitglieder des Vertrauensrats werden genannt: J. B. Gregg Custis, George Royal, Charles Mohr, Willis A. Dewey, Benjamin F. Bailey, John P. Sutherland und Edwin H. Wolcott. Alljährlich soll die Gesellschaft an das „American Institute of Homöopathie" über die von ihr ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen, sowie über Ausgaben und Einnahmen Bericht erstatten. Ihren Sitz soll sie in Washington, D. C., haben. *D.*

Magnesitablagerungen in Kalifornien. Wie das U. S. Geological Survey berichtet, wird der Markt für Magnesit in Zukunft durch die Einrichtung einer Fabrik in East Oakland in Kalifornien, in welcher Magnesitziegel hergestellt werden, beeinflußt werden. Bisher sind die Magnesitziegel in Pennsylvanien aus Magnesit fabriziert worden, der aus Griechenland oder Österreich importiert wurde, da sich dieser billiger stellte, als der aus Kalifornien per Bahn zugeführte. Die in den Vereinigten Staaten bekannten Magnesitablagerungen befinden sich fast ausschließlich in einem Serpentingürtel, der sich vom südlichen Kalifornien längs der Küste des Stillen Ozeans bis hinauf nach Oregon erstreckt. In dem nordöstlichen Teil des Santa Clara County, 32 engl. Meilen südöstlich von Livermore, befindet sich eine Ablagerung, für deren Erschließung viel Geld ausgegeben worden ist. Mehrere bedeutende Adern sind erschlossen worden. Eine andere Ablagerung wird ungefähr 275 Meilen südöstlich von San Francisco von der Willamette Pulp and Paper Co. zu San Francisco abgebaut. Das Mineral wird zumeist mit Hilfe von Heizöl zu Magnesia gebrannt, die nach Oregon City in Oregon gesandt wird, um dort in den Papiermühlen verwendet zu werden. Die geringe Menge nicht ge-

brannten Magnesits übernimmt die Western Carbonic Acid Gas Co., zu San Francisco um daraus in ihrer Fabrik zu Sedan flüssige Kohlensäure zu erzeugen. Zu Chiles Valley in dem Napa County befinden sich alte Magnesitablagerungen, die früher abgebaut worden sind. *D.*

Am 21./2. 1906 ist von dem Senat in Washington die Heyburn Pure Drugs and Food Bill angenommen worden, 63 Mitglieder stimmten dafür und 4 dagegen, und auch diese nur wegen Bedenken gegen die Verfassungsmäßigkeit der Vorlage. Während in der vorigen Sessionsperiode die entsprechende Vorlage zunächst im Repräsentantenhaus angenommen worden war, um hinterher im Senat begraben zu werden, ist gegenwärtig das Verhältnis ein umgekehrtes. Über die Hausvorlage, die Hepburn Bill, wird zurzeit in dem zuständigen Komitee beraten, doch dürfte auch sie binnen kurzer Zeit dem Haus zur Abstimmung vorgelegt werden, die zweifellos ein bejahendes Resultat haben wird. Der weitere Gang ist dann der, daß sich die beiden Häuser über die in den beiden Vorlagen enthaltenen abweichenden Punkte zu einigen haben werden. In solchen Fällen tritt der Kongreß zu gemeinschaftlicher Konferenz zusammen. Da anzunehmen ist, daß so eine Einigung erzielt werden wird, darf man endlich auf die Annahme des Bundesnahrungsmittelgesetzes rechnen. *D.*

Das Abkommen zwischen den chilenischen Nitratproduzenten wird, wie Konsul Winaus aus Iquique schreibt, nicht erneuert werden. Die gegenwärtig bestehende Vereinbarung läuft am 31./3. 1906 ab; man hatte erwartet, daß sie auf weitere 5 Jahre erneuert werden würde. Einige Produzenten sind jedoch mit den ihnen zugewiesenen Produktionsquoten nicht zufrieden, wenngleich alle darin übereinstimmen, daß der Konsum im laufenden Jahre 2 Mill. Tonnen nicht übersteigen wird. Man versuchte daher, die Produktion auf diesen Umfang zu beschränken, während sie sonst bis auf 2 400 000 Tonnen steigen wird, was voraussichtlich, falls nicht der Verbrauch sehr bedeutend zunimmt, ein Fallen der Preise verursachen wird. Während der ersten 10 Monate des vergangenen Jahres hat sich der Weltverbrauch von Chilesalpeter auf 1 584 000 Tonnen belaufen im Vergleich zu 1 455 000 Tonnen während desselben Zeitraumes im Jahre 1904. Die Nichterneuerung des Abkommens wird in Chile als eine sehr ernste Angelegenheit angesehen, so daß der dortige Minister des Innern die Produzenten zu einer Konferenz eingeladen hat, um eine Vereinbarung zustande zu bringen. Der Konsul ist indessen der Ansicht, daß die Produzenten die Konferenz als aussichtslos ablehnen werden. *D.*

Die chemische Industrie der Schweiz im Jahre 1904. Die nachfolgenden Angaben hat Fr. Reverdin den Jahresberichten des Eidgenössischen Zolldepartements und des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins entnommen. Eine erhöhte Tätigkeit der Großindustrie dokumentiert sich in dem gesteigerten Import von Rohprodukten: Ätznatron und Kali, Salpetersäure, calcinierte Soda und Schwefel; die Einfuhr von Kristallsoda, Calciumcarbid, raffiniertem Salpeter, Ammoniak, Salzsäure und Schwefelsäure ist dagegen etwas zurückgegangen. Von den Exportprodukten der Großindustrie zeigt nur das Calciumcarbid eine Steigerung gegen das Vorjahr. Die Einfuhr von Anilin ist zurückgegangen, wohl infolge der zunehmenden Konkurrenz der Schwefelfarben mit dem Anilinschwarz. Der Kunstdüngerexport ist gering gegenüber der bedeutenden Einfuhr. Über den Handel mit natürlichen und künstlichen Farbstoffen, der schon auf Grund der Mitteilungen der Baseler Handelskammer[1]) Besprechung gefunden hat, ist hier nur ergänzend berichtet. Die Einfuhr von Alizarin und auch der übrigen künstlichen Farbstoffe ist gestiegen; die Ausfuhr von Farben aus Steinkohlenteer verteilt sich, wie folgt:

Export nach:	1903	1904
	Wert in 1000 Franks	
Vereinigte Staaten	3 920	4 339
Deutschland	3 228	3 733
England	2 511	2 724
Italien	1 295	1 332
Österreich-Ungarn	1 052	1 065
Frankreich	739	709
Rußland	818	489
Belgien	570	573
Japan	645	416
Britisch-Indien	1 153	909
Übrige Länder	1 357	1 599
	17 288	17 888

Wichtig für die Farbstoffindustrie war das Gesetz über die Ausdehnung des eidgenössischen Patentgesetzes auf chemische Erfindungen. Für die Fabrikation von Lacken und Firnissen war 1904 nur zum Teil zufriedenstellend, da die Preissteigerung der Rohmaterialien nicht mit einer entsprechenden Preiserhöhung der Fabrikate parallel lief. — Das gleiche gilt in erhöhtem Maße für Zündhölzer. — Die Preise für Seifen sind zurückgegangen; die Einfuhr ausländischer Seifen blieb fast unverändert. — Wegen der Kürze der amtlichen Berichte läßt sich nur ein unvollständiges Bild über die Lage der schweizerischen chemischen Industrie gewinnen. (Chem. Industr. 1905, 741.) *Nn.*

Der Handel mit natürlichen Farben in Rußland. Über den Farbenhandel in Rußland hat der Handelssachverständige des deutschen Konsulates in Petersburg einen ausführlichen Bericht erstattet, dem das Nachfolgende entnommen ist. Mehr als in anderen Ländern überwiegt in Rußland der Bedarf an gewöhnlichen Anstrich- und an Textilfarben den an feineren Anstrich-, Druck-, Wäsche usw.-Farben. Die Hauptverwendungsgebiete sind ihrer industriellen Bedeutung und der Wichtigkeit als Handelsplatz nach geordnet die Bezirke: Moskau, Polen, Petersburg, die Ostseeprovinzen und Odessa. Schwarz, rot und blau sind die Hauptfarben speziell der Textilindustrie; in ihnen spielt sich vor allem die Erscheinung des Kampfes der künstlichen mit den natürlichen Farbstoffen ab. Während die natürlichen roten Farben Krapp, Marenga, Kochenille dem Alizarin und billigeren Anilinfarben — Kongo und Antholrot — fast vollständig unterlegen sind, ist im Bereich der schwarzen und blauen Farben der Kampf der Teerfarben gegen natürlichen Indigo und Farbholzextrakte noch in vollem

[1]) Chem. Industr. 1905, 539.

Digitized by Google

Gange; aber auch hier deutet die Statistik auf ein langsames, doch sicheres Vordringen der künstlichen Produkte. — Rohmaterialien für die Farbindustrie werden in Rußland erst in geringem Maße ausgebeutet. Von Farberden finden sich: Graphit vor allem in Sibirien; Kreide in sehr großen Mengen in der Gegend von Bjelgorod; Ocker in den verschiedensten Qualitäten in Rußland und Polen; Zinkerze im Weichselgouvernement, doch ungenügend ausgenutzt; Bleierze in Kaukasien, doch fast unausgenutzt; Chromerze im Ural; Kupfer an mehreren Stellen Rußlands, Polens und Finlands; Quecksilber im Donezrevier. — Die Fabrikation von anderen als Teerfarben hat seit den 90 er Jahren in Rußland erhebliche Fortschritte gemacht, so daß es in einigen Farben vom Ausland ganz unabhängig geworden ist. Farbholzextrakte werden von wenigen Firmen in Riga, Petersburg, Moskau und Lodz dargestellt, haben jedoch gegenüber dem Eindringen der Teerfarben einen schweren Stand, obgleich ihre Bedeutung noch auf lange hinaus gesichert erscheint. Von den anorganischen künstlichen Farben ist Ultramarin eine der wenigen, die ausschließlich in Rußland angefertigt wird. Bleiweiß wird in guter Qualität hergestellt, nur in Südrußland konkurriert englisches und neuerdings deutsches Fabrikat. Blei-Eisenmennige, Mumie, Grünspan, Chromfarben, imitierter Zinnober und andere Mineralfarben werden neben einem bedeutenden Import französischer, deutscher und englischer Ware in Nordrußland fabriziert. Die Fabrikation von Zinkweiß liegt darnieder, und ist Rußland zum größten Teil auf Import angewiesen. Von Kupferfarben werden Grünspan und etwas Bremer Grün angefertigt, aber von beiden Farben auch viel importiert. Buchdruckerschwärze, lithographische Farben, Tinten, Tuschen u. dgl. werden nur in den geringeren Qualitäten in Rußland selbst angefertigt. — Den Schluß des Berichtes bildet die Besprechung der Farben im einzelnen nach Verwendungsgebiet, Bezugsquellen und Preisen. Indigo: Die Preise schwanken sehr nach Ausfall der Ernte. Während die Baumwollindustrie zu 90% zum künstlichen Indigo übergegangen ist, hat man für Wolle das natürliche Produkt in größerem Umfang beibehalten. Außer dem künstlichen Indigo konkurrieren Benzoazurin und Benzopurpurin. Farbholz: Die Extrakte werden fast ausschließlich in Rußland bereitet und finden Verwendung für die Tuch-, Seide- und Fellfärberei. Preis im Durchschnitt 7—8 Rubel pro Pud. Kochenille und Katechu: Die Verwendung der Kochenille ist im Verschwinden; Katechu hält sich wegen seiner Billigkeit und Echtheit. Kochenille dient zum Färben von Militäraufschlägen und von Konfekt, Katechu wird in der Seidenfärberei benutzt. Von natürlichen Farberden ist das wichtigste Handelsprodukt der Ocker, der zu 50% von Frankreich geliefert wird. Ultramarin: Der Konsum ist in den letzten 25 Jahren auf das Dreifache gestiegen. Der Import ist durch den hohen Zoll unmöglich gemacht; nur Zuckerblau wird noch eingeführt. Beliebte Anstrichfarbe, dient auch als Beimischung zum Bleiweiß. — Andere künstliche anorganische Farbstoffe werden in großer Menge verbraucht; im allgemeinen werden die gewöhnlicheren Sorten in Rußland selbst dargestellt, die besseren aus Deutschland, Frankreich und England importiert. (Chem. Industr. 1905, 676, 707.) *Nn.*

Ausfuhr von Naphtaprodukten aus Batum im Jahre 1905. Schon zu Anfang des verflossenen Jahres konnte man die Abnahme des Exports von Leuchtölen vorhersehen. Die sonst gewohnte Belebung im Verkauf der Waren trat nicht ein. Der Hauptkäufer von Petroleum in Batum, die Anglo-American Co., äußerte keinerlei Kauflust, während sie im Jahre 1904 allein über 15 Mill. Pud gekauft hatte. Unter den Gründen, welche auf die Verminderung des Exports aus Batum eingewirkt haben, sind vor allen Dingen die Bewegung in Baku, die Arbeiterstreiks, die Unterbrechungen des Eisenbahnverkehrs und Störungen in der Naphtarohrleitung Baku-Batum usw. zu nennen. Außer diesen vier örtlichen Schwierigkeiten hat noch die Einstellung eines erhöhten Tarifs für Petroleum von 19 Kopeken den Exporthandel beeinträchtigt. Die Anfuhr von Naphtawaren überhaupt war im verflossenen Jahre um $^1/_3$ kleiner, und im besonderen die Anfuhr von Petroleum um 70% geringer als die durchschnittliche Anfuhr.

Die Schließung der Kistenfabriken dürfte auch eine nicht geringe Rolle bei der Abnahme des Exports gespielt haben. Die Ausfuhr von Petroleum in Kisten ist 1905 mit 5,4 Mill. Pud hinter der durchschnittlichen Jahresausfuhr um 16—17 Mill. zurückgeblieben. Die gesamte Ausfuhr wies gegen das Vorjahr einen Rückgang um 50—55% auf. — Gegen das Jahr 1904 hat sich die Ausfuhr von Petroleum und Petroleumdestillat um 31 Mill. Pud, von Solaröl um 3 943 000 Pud und von Schmierölen um 3 780 000 Pud vermindert. (Nach Torg. Prom. Gaz.) *Wth.*

London. In England sind seit einiger Zeit wieder Bestrebungen im Gange, die auf eine Einführung des Zuckerrübenbaues hinzielen. Die landwirtschaftliche Kammer in Lindsey, entsandte einen Deligierten nach Deutschland, um sich über den dortigen Rübenbau zu unterrichten. Der Sachverständige ist mit der Überzeugung zurückgekehrt, daß sich der Bau in England einführen lassen werde, und das landwirtschaftliche Midlandinstitut, das von den vier Grafschaften Lincolnshire, Leicestershire, Nottinghamshire und Derbyshire unterhalten wird, hat es nunmehr übernommen, die nötigen Experimente und wissenschaftlichen Untersuchungen anzustellen.

Wien. Der Verein österreichischer Chemiker hat dem Ministerpräsidenten und dem Finanzminister Eingaben überreicht, in denen gegen die Besetzung technischer Stellen durch Juristen Einspruch erhoben und ausgeführt wird, daß solche Besetzungen eine Geringschätzung technischen Wissens und Könnens bedeuten, aber auch eine Gefahr für die gedeihliche Entwicklung der Industrie sind. Schließlich sei die ständige Zurücksetzung der technisch ausgebildeten Beamten nur zu sehr geeignet, in den Kreisen der Techniker und Chemiker tiefe Erregung und Erbitterung hervorzurufen.

Im Interesse der Landwirtschaft wurden in der Durchführungsvorschrift zum neuen Zolltarife hinsichtlich der Modalitäten für die Einfuhr von

Digitized by Google

Kalirohsalzen und anderen aus Salzgemengen hergestellten künstlichen Düngemitteln verschiedene Änderungen vorgenommen, durch welche der Bezug dieser Düngungsmittel, namentlich durch Fortfall der bisher vorgeschriebenen Färbung, bedeutend erleichtert und verbilligt werden wird.

Zwischen den maßgebenden österreichischen und ungarischen Fabrikanten von vegetabilischen Ölen schweben gegenwärtig Verhandlungen wegen Gründung eines Verbandes zur Wahrung der gemeinschaftlichen Interessen. Angestrebt werden hauptsächlich Preisvereinbarungen bei Lieferungsausschreibungen und ein gemeinsames Vorgehen in Frachtfragen. Mit Rücksicht auf die diesjährige Mißernte von Leinsaat und Rübsamen in Ungarn, soll insbesonders auf eine Ermäßigung der Frachtsätze für den Import dieser Waren aus Indien hingearbeitet werden.

Ein Konsortium für die Verwertung der Wolfram-Glühlampenpatente hat die Patente für Deutschland und England verkauft. An der Transaktion ist die Vereinigte Elektrizitäts-Gesellschaft mit 15% beteiligt. Der Kaufpreis wird zum Teil in bar, zum Teil in Aktien der zu bildenden Gesellschaft erlegt werden. Die Wolframlampe soll das billigste Licht, was bisher existiert, darstellen, und im Verbrauch sogar noch billiger sein als Petroleum.

In der Nähe von Graz soll eine Zuckerfabrik errichtet werden und der Rübenanbau dafür bereits gesichert sein. Wenn das Projekt zustande kommen sollte, so würde damit die erste Zuckerfabrik in Steiermark ins Leben treten.

Die Bilanz der „Schodnica A.-G. für Petroleumindustrie" des Jahres 1905 schließt mit einem Gewinnsaldo von 694 899 Kr., wovon eine Dividende von 6% bezahlt wird. Der Geschäftsbericht konstatiert ein unverminderdes Anhalten der Rohölproduktion in Galizien und eine beträchtliche Erhöhung der Vorräte. Diese Verhältnisse und die Stagnation des inländischen Konsums drängten zur Forcierung des Exportgeschäftes in Leuchtöl, welchem die Verbilligung der Exporttarife sehr zustatten komme. Vom 1./3. an wurde nämlich für den ostelbischen Verkehr inklusive Leipzig und Dresden der Spezialtarif 3 statuiert, derselbe, der für russisches Petroleum zur Anwendung gelangt.

Die Petroleumraffinerien Orsowa und Pardubitz haben sich seit einiger Zeit das französische Absatzgebiet für Petroleum erschlossen, indem sie große Behälter in Rouen erbauten, von wo aus das Erdöl versendet wird. Bisher war infolge der Zollverhältnisse die Petroleumeinfuhr nach Frankreich ein Monopol weniger russischer Firmen. Diese erhoben bei der Regierung Einwendung gegen die Einfuhr aus Österreich-Ungarn zu dem ermäßigten Zollsatze, der nur dann Geltung hat, wenn das Produkt im Auslande nicht umgeladen wird. Der Finanzminister entschied jedoch für die Anwendung des billigeren Zollsatzes, was nun den Import österreichischen Petroleums nach Frankreich möglich macht.

Bern. Der Nationalrat nahm die Vorlage betreffs Abgabe inländischer Wasserkräfte ins Ausland an. Das Gesetz, das, nachdem es noch vom Ständerat erledigt ist, sofort in Kraft tritt, besagt, daß die Abgabe elektrischer Energie, die aus inländischer Wasserkraft gewonnen ist, ins Ausland der bundesrätlichen Bewilligung bedarf, die auf nicht mehr als 20 Jahre erteilt, mehrmals erneuert und jederzeit widerrufen werden kann. Die Gültigkeit des Gesetzes ist auf drei Jahre beschränkt. Der Nationalrat nahm weiter noch ein Postulat an, das den Bundesrat einlädt, die Vorschläge zu den nötigen Verfassungsgrundlagen zur Wahrung der volkswirtschaftlichen und nationalen Interessen bei Gewinnung und Verwertung der Wasserkräfte, baldigst den Räten zu unterbreiten.

Über den **Arbeitsmarkt in der chemischen Industrie** im verflossenen Monat, entnehmen wir dem (vom Kaiserl. Statistischen Amte herausgegebenen) Reichs-Arbeitsblatt, Märzheft, Nr. 3, folgende Angaben: Die Beschäftigung in der chemischen Industrie war im allgemeinen zufriedenstellend, die Großindustrie meldete überwiegend flotten Geschäftsgang. Die Löhne zeigten teilweise steigende Tendenz. Vereinzelt herrschte Arbeitermangel. Für die Teerprodukte, Anilinfarben- und Anilinsalzfabrikation kam die Beschäftigung der des Vormonats gleich und übertraf sie auch teilweise. In der Teer- und Erdölindustrie machte sich etwas Arbeitermangel bemerkbar; im übrigen war in den Fabriken, die Anilinprodukte herstellen, das Angebot der Jahreszeit und den üblichen Verhältnissen angemessen. Vereinzelt wurde den unverheirateten Arbeitern und Arbeiterinnen eine monatliche Teuerungszulage von 2,50 M auf drei Monate gewährt. Die Farb- und Gerüstoffindustrieprodukte hatten, von wenigen Einschränkungen abgesehen, im allgemeinen guten Absatz. Zum Teil war die Beschäftigung infolge der bevorstehenden Erhöhung der Gerbstoffzölle ziemlich lebhaft, an anderer Stelle machte sich ein Einfluß der neuen Handelsverträge noch nicht bemerkbar. Lohnerhöhungen wurden bis zur Höhe von 10% vorgenommen. In der Fabrikation organischer Säuren, der Zellstoff- und Gelatinefabrikation war die Arbeitslage der Jahreszeit entsprechend befriedigend und unverändert. Es mußten verschiedene Lohnerhöhungen bewilligt werden. Für chemisch-pharmazeutische Präparate war die Beschäftigung gut bzw. normal. Die Aufbesserung gegen den Vormonat ist zum Teil neuen Aufträgen aus Rußland zu verdanken. Auch hier fanden einige Lohnerhöhungen statt, die bis zur Höhe von 10% gewährt oder in Gehalt von Teuerungszulagen (für den Kopf und Tag 10 Pf) gezahlt wurden. Teilweise waren auch die Arbeitskräfte knapp. *Wth.*

Berlin. Durch den vor kurzem abgeschlossenen **Handelsvertrag** zwischen Österreich und der Schweiz ist für den Import deutscher Farbstoffe nach Österreich eine nicht unerhebliche Erleichterung eingetreten. Während in dem deutsch-österreichischen Vertrage ein 12%iger Wertzoll mit einer Maximalgrenze von 45 Kronen festgesetzt worden war, haben die Schweizer Unterhändler erreicht, daß, abgesehen von Azo- und Schwefelfarben, bei denen der Maximalsatz von 45 Kr. bestehen bleibt — alle anderen Teerfarbstoffe mit dem 12%igen Wertzoll und einem Maximalsatz von 25 Kr. für 100 kg eingeführt werden können. Ab-

Digitized by Google

zarinfarben bleiben ganz zollfrei. Auf Grund der Meistbegünstigungsklausel treten die gleichen Bestimmungen auch für Deutschland in Kraft. *R.*

Cöthen. Am städtischen Friedrichs-Polytechnikum findet auch in diesem Frühjahr ein Ferienkursus für koloniale Technik, und zwar in der Zeit vom 23.—28./4. 1906 statt. Da die langsame Entwicklung unserer Kolonien nicht zum geringsten Teil darauf beruht, daß zu wenig geschulte Kräfte in ihnen wirken, sei auf diesen Kursus besonders hingewiesen.

Im Verein mit der Kommission zur Erforschung Palästinas wird ein besonderer Vortragszyklus als Orientkursus in den Tagen vom 25.—28./4. 1906 abgehalten werden. Alle weiteren Auskünfte, sowie das Programm sind vom Sekretariat erhältlich.

Darmstadt. Mit Ablauf des Wintersemesters sind 25 Jahre verflossen, daß Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Staedel den Lehrstuhl für Chemie an der hiesigen Hochschule inne hat. Dieses Jubiläum wird am 31./3. abends 6 Uhr vom Rheinischen Bezirksverein Deutscher Chemiker mit einem **Festakt** im großen Hörsaale des chemischen Instituts, bei dem Herr Hofrat Caro die Festrede halten wird, und einem Festessen im Hotel Traube gefeiert.

München. Im deutschen Museum werden zwei Laboratorien errichtet, eines aus der alchimistischen Zeit stammend, das andere modern eingerichtet. Ebenso wird eine alte Uhrmacherwerkstatt aus dem Schwarzwald und eine moderne Uhrenfabrik aufgebaut. desgleichen zwei Schmieden und zwei Brauereien. Das Museum wird am 6./10. d. J. provisorisch eröffnet werden.

Mittweida. Das unter Staatsaufsicht stehende Technikum Mittweida zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren und Werkmeistern zählt alljährlich über 3000 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik wurde in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratorium) usw. sehr wirksam unterstützt. Das Sommersemester beginnt am 19./4.; es finden die Aufnahmen für den bis dahin stattfindenden unentgeltlichen Vorunterricht wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehrfabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme.

Handelsnotizen.

Basel. Der Betriebsgewinn der Aluminium-Industrie, A.-G. in Neuhausen für 1905 beträgt 4 639 995 Fcs. (i. V. 3 164 416 Fcs.), woraus nach 2 210 074 Fcs. (1 235 000 Fcs.) Abschreibungen 22% (18%) verteilt werden sollen bei 121 496 Fcs. Reservestellungen und 131 508 Fcs. Vortrag.

Berlin. Die Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) erzielte 1905 einen Rohgewinn von 1 036 964 M (i. V. 1 145 356 M.) Es wird vorgeschlagen 15% (16%) Dividende auf die alten Stammaktien zu verteilen, $7^1/_2$% auf die neuen Stammaktien, die feststehenden $4^1/_2$% auf die Vorzugsaktien. Die Errichtung der „Russischen A.-G. Schering“ erfordert eine Erhöhung des Aktienkapitals im Höchstbetrag von 1 Mill. M. Bisher setzt sich das Kapital zusammen aus 2 Mill. M Vorzugsaktien und 3 Mill. M Stammaktien.

Die W. Höttger G. m. b. H. in Wesel und Berlin ist unter Mitwirkung der Direktoren der Rütgers-Werke A.-G. in eine A.-G. unter der Firma W. Höttger, Imprägnierwerke A.-G. in Charlottenburg mit einem Grundkapital von $1^1/_2$ Mill. M umgewandelt worden. Das Holzgeschäft der G. m. b. H. ist nicht mit auf die neue A.-G. übergegangen.; die Anlagen der Gesellschaft befinden sich in Buchholz, Leer und Rauxel.

Im Geschäftsjahr 1905 der Vereinigten Berlin-Frankfurter Gummiwaren-Fabriken verblieb nach 159 000 M (i. V. 150 000 Mark) Abschreibungen ein Reingewinn von 357 009 Mark (336 273 M), woraus 256 500 M (162 000 M) als wiederum 9% Dividende auf 2,85 Mill. M (1,8 Mill. M) Aktienkapital ausgeschüttet werden sollen. Die letztjährige Erhöhung des Grundkapitals erfolgte zum Erwerb der A.-G. technischer Gummiwaren C. Schwanitz & Co. (650 000 M) und Verstärkung der Betriebsmittel (400 000 M). Die letzteren 400 000 M neuer Aktien wurden zu 130% ausgegeben. Im laufenden Jahre sind die Fabriken befriedigend beschäftigt, andererseits hat die für die Gummiindustrie überaus ungünstige Rohmaterialkonjunktur weitere Fortschritte gemacht.

Braunschweig. Die Regierung beantragte im Landtage die Bewilligung von 1 192 380 M für die zweite Schachtanlage des Kalibergwerks Asse.

Bei den Braunschweiger Portland-Zementwerken resultierte i. J. 1905 ein Reingewinn von 37 969 M, um den sich der Verlustvortrag aus 1904 auf 75 291 M vermindert.

Bremen. Die Errichtung eines großen Hüttenwerkes am Hammelswerder Deich wird von verschiedenen Seiten gemeldet. Es sind auch in der letzten Zeit auf dem an der Weser gelegenen Gelände in Käseburg fortwährend Messungen vorgenommen worden. Man vermutet, daß eine Gesellschaft dort ein Eisenhüttenwerk zu gründen beabsichtige, andererseits glaubt man, daß es sich um eine Zweigniederlassung der Firma Krupp handle, und daß ein Betrieb geplant sei, in dem 4—5000 Arbeiter beschäftigt werden.

Dessau. Aus dem Geschäftsberichte der Deutschen Kontinentalgasgesellschaft ist hervorzuheben, daß das neue Gaserzeugungsverfahren in Öfen mit vertikalen Retorten (System Dr. Bueb) sich rasch einführt. Die Gesellschaft wird die Gasanstalt Dessau noch im laufenden Jahr ganz mit der Einrichtung ausstatten, ebenso Potsdam zur Hälfte und 1907 zur anderen Hälfte. Die Dessauer Vertikalofen-Gesellschaft G. m. b. H. verfügt außerdem über eine große Anzahl von Abschlüssen mit größeren Gasanstalten des In- und Auslandes. Die Gesell-

Digitized by Google

schaft verspricht sich deshalb aus ihrer Beteiligung an der eben genannten G. m. b. H. durch Verwertung der von ihr eingebrachten Patente auch für die Zukunft entsprechenden Gewinnanteil.

Dresden. Der Nettogewinn i. J. 1905 der Vereinigten Strohstoff-Fabriken beträgt 287 680 M, woraus 6% Dividende (i. V. 5%) ausgeschüttet werden sollen. Zu den per 1./11. 1905 verbleibenden 37 639 M Vortrag treten 48 824 M Überschuß in den Monaten November und Dezember. Diese 86 463 M werden gemäß Beschluß der Generalversammlung vom 1./2. 1905 auf neue Rechnung vorgetragen.

Nach Kürzung von 40 046 M (i. V. 51 737 M) für Abschreibungen resultiert bei der Chemischen Fabrik Helfenberg, G.-A., vorm. Eugen Dieterich, i. J. 1905 ein Reingewinn von 85 241 M (111 041 M). Hieraus sollen 8% (9%) Dividende verteilt werden. Der geringere Gewinn wird auf den Ausfall der großen japanischen Lieferungen zurückgeführt.

Unger & Hoffmann, A.-G., Dresden-Berlin. Der vorliegende Abschluß zeigt zunächst einen Rückgang in den Einnahmen auf Waren- und Fabrikationskonto von 244 058 M auf 205 674 M. Als außerordentliche Einnahme tritt hierzu der Erlös aus dem Verkauf der Appollozeitung in Höhe von 23 644 M. Der im vorjährigen Berichte auf diesen Verlauf in Aussicht gestellte „wesentliche" Nutzen gegenüber dem Buchwerte beträgt —370 M. Die Unkosten erscheinen diesmal nur mit 136 218 M (i. V. 142 517 M). Zu Abschreibungen fordert die Verwaltung 41 169 M (27 725 M). Die Erhöhung des Betrages ist darauf zurückzuführen, daß diesmal auf Verlagsartikelkonto 11 645 M abgeschrieben werden sollen. Da zufolge Beschlusses der vorjährigen Generalversammlung der Vertrag mit Direktor Grimm gelöst wurde, werden für diese Ablösung 9000 M gefordert. Dies reduziert den zur Verfügung der Generalversammlung stehenden Reingewinn auf 38 029 M (64 840 M). Die mit 4% (7½%) in Vorschlag gebrachte Dividende erfordert 30 000 M (56 250 M). Das ungünstigere Resultat wurde mit hervorgerufen durch ungenügende Rentabilität der neugeschaffenen Berliner Filiale.

Im Jahre 1905 ergibt sich bei den Vereinigten Fabriken englischer Sicherheitszünder, Draht- und Kabelwerken, Meißen, ein Gesamtgewinn von 611 262 M (i. V. 415 956 M) und nach Absetzung der Unkosten und von 45 329 M (33 508 M) Abschreibungen ein Reingewinn von 181 923 M (131 274 M), aus dem 15% (11%) Dividende, gleich 101 250 M, vorgeschlagen wurden. Es bleiben 46 039 M zur Verfügung der Generalversammlung.

Elberfeld. Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, A.-G., erzielten im vergangenen Jahre einen Rohgewinn von 2 078 700 M (i. V. 1 700 241 M), worin das Ergebnis der Beteiligung an der französischen Gesellschaft „La Soie artificielle" für 1904 mit 33 641 M, jedoch nicht der Gewinn des Patentkontos enthalten ist. 610 471 M (451 685 M) wurden zu Abschreibungen verwendet, 750 000 M (wie i. V.) als 30% Dividende verteilt und 271 985 M (161 231 M) vorgetragen. Der Geschäftsbericht hebt hervor, daß die Leistungsfähigkeit der Neueinrichtungen die Erwartungen übertroffen und daß dieser Umstand im Verein mit den Verbesserungen der Herstellungsmethoden eine gute Zukunft des Unternehmens verbürgen. Besondere Wertschätzung fand der durch neue Patente im Inland und Ausland geschützte Artikel „Sirius", ein Faden von roßhaarähnlicher Beschaffenheit, der einen wesentlichen und voraussichtlich dauernden Bestandteil der Produktion der Gesellschaft bildet. Für Kunstseide ließ der Verbrauch während der ersten Monate des Berichtsjahres derart nach, daß ein Teil der im Hinblick auf die großen Lieferverpflichtungen hergestellten Waren auf Lager genommen werden mußte. Erst ein ganz bedeutender Preisrückgang brachte allmählich wieder steigenden Absatz und erneute Nachfrage, dergestalt, daß die Menge der Lieferverpflichtungen beim Jahresschluß den Lagerbestand bei weitem übersteigt. Die Überzeugung der Verwaltung geht dahin, daß die heutigen ermäßigten Verkaufspreise ihr weitere große Verbrauchsgebiete erschließen werden. Die mit der Gesellschaft eng verknüpfte „Erste Österreichische Glanzstoff-Fabrik, A.-G. in Wien" wird in den ersten Monaten des neuen Jahres den Betrieb in St. Pölten eröffnen. Aus den früher erwähnten Neugründungen ist der Gesellschaft bisher irgend ein fühlbarer Wettbewerb nicht erwachsen.

Essen a. Ruhr. Im Geschäftsjahre 1905 betrug die Kohlenförderung der Arenbergschen A.-G. für Bergbau- und Hüttenbetrieb 1 394 643 t (i. V. 1 401 296 t). Das bedeutet gegenüber der Beteiligungsziffer von 1 872 702 t beim Kohlensyndikat eine Einschränkung von 29,80 Prozent, während sie beim Syndikat 26,5% betrug. Die Koksherstellung betrug 217 779 t (202 094 t). Das bedeutet gegen die Beteiligungsziffer von 287 250 t eine Einschränkung von 24,2%. Die Nebenproduktgewinnung gestaltete sich wie folgt: schwefelsaures Ammoniak 2826 t (2260 t), Teer 8147 t (6179 t), Leichtöl 1113 t (1396 t) und Gas 577 800 cbm (558 780 cbm). Die Dividende von 35% erfordert 2 520 000 M.

Die A.-G. Fr. Krupp nimmt eine bedeutende Vergrößerung ihrer Stahlwerke in Annen i. Westf. vor. Besonders soll der Schmelzbau erweitert werden. Die Betriebserweiterung erfordert einen Kostenaufwand von 2 Mill. M.

Frankfurt. Die Metallurgische Gesellschaft, A.-G., eine Tochtergesellschaft der Metallgesellschaft, die seit 1897 die technischen Untersuchungen übernommen hat, erzielte im Jahre 1905 einen Rohgewinn von 2 431 747 M (i. V. 1 851 002 M). Nach Abzug der Unkosten, des Aufwands für Versuche (376 499 M gegen 644 658 M i. V.), Anleihezinsen usw. bleibt ein Reingewinn von 1 880 526 M (1 076 894 M). Es wird auf das nun vollständig eingezahlte Aktienkapital von 6 Mill. M eine Dividende von 15% (12%) vorgeschlagen.

Es verlautete, die durch Interessengemeinschaft verbundenen Werke: Elberfelder Fabriken, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, A.-G. für Anilinfabrikation, beabsichtigten eine noch engere Verschmelzung. In der Tagespresse wurde diesem Gerücht widersprochen. Die Frankfurter Zeitung erhält nun hierzu folgende Zuschrift: „In der Tat scheint sich zu erweisen, daß der in großen Zügen bereits fertige Plan des völligen Zusammenschlusses vorerst noch einige Hemmnisse zu

Digitized by Google

überwinden hat, die aber nicht in der Sache selbst, sondern in Personenfragen zu suchen sind. In dem Konzern, den man zu einer einzigen, großen A.-G. mit völlig neuer Gliederung zu verschmelzen gedenkt, beansprucht die Elberfelder Farbenfabrik vermöge ihres Fundus, ihrer Stoßkraft und Ausdehnungsfähigkeit den ersten Platz; sie wünscht deren Sitz nach Elberfeld gelegt zu sehen. Indessen wird von anderer Seite versichert, daß Zugeständnisse in Ludwigshafen nach dieser Richtung vorerst als kaum erlangbar erscheinen. Weitere Hindernisse, die die Verschmelzung früher ebenfalls zweifelhaft gemacht hätten, wie Unebenheiten in der gemeinschaftlichen Geschäftsführung, wird man dagegen jetzt als beigelegt betrachten müssen.

Halle. Im verflossenen Betriebsjahre haben die Vereinigten Thüringischen Salinen, vorm. Glenckssche Salinen, A.-G. in Heinrichshall von Hauptprodukten 120 199 dz (i. V. 119 515 dz) hergestellt und 120 993 Doppelzentner (123 049 dz) abgesetzt. Der Reingewinn beläuft sich inkl. Vortrag auf 66 442 M (60 514 M), woraus wieder eine Dividende von 2% verteilt werden soll. Für das laufende Jahr steht eine weitere Konkurrenz in Aussicht; es ist ungewiß, ob ein Abkommen mit ihr möglich ist.

Das Syndikat Sächsisch-Thüringischer Braunkohlenwerke hat die Brikettpreise vom 1./4. ab um 5 M für den Doppelwagen erhöht.

Hamburg. Vor einigen Wochen wurde berichtet, die Verwaltung der Kokerei Wilhelmsburg, A.-G., beabsichtige, die Gesellschaft in Liquidation treten zu lassen. Dieses Gerücht war dadurch entstanden, daß die Gesellschaft ihren Betrieb vorläufig eingestellt hat. Indessen ist die Stilllegung des Betriebs nur erfolgt, weil die Verwaltung die Etablissements zum Teil umbauen und vergrößern lassen will. Die Produktionsfähigkeit des Werkes soll dadurch verdoppelt werden. Es wird beabsichtigt, im Herbst, wenn die Umbauarbeiten vollendet sein werden, den Betrieb im vergrößertem Umfange wieder aufzunehmen. Die Kokerei Wilhelmsburg steht bekanntlich außerhalb des Kohlensyndikats.

Hannover. Die A.-G. Georg Egestorff, Salzwerke-Linden, betont in ihrem Bericht (vgl. S. 503) über das Geschäftsjahr 1905, das Salzgeschäft sei durch eine neue Saline geschädigt worden, und da inzwischen noch ein Konkurrenzwerk in Betrieb gekommen sei, so sei für absehbare Zeit keine Aussicht auf Besserung. Für das laufende Jahr eröffnen die Betriebe gute Aussichten, da die Gesellschaft für den Kampf auf dem Salzmarkt besser als andere nur auf ihren Salinenbetrieb angewiesene Werke gerüstet sei. Der Gewinn der Nienburger Chemischen Fabrik, deren 750 000 M betragendes Grundkapital fast ganz im Besitz der Egestorff-Gesellschaft sich befindet, beträgt nach 80 000 M (60 000 M) Abschreibungen 209 867 M (148 777 M), woraus 192 375 M (139 500 Mark) als Dividende verteilt werden. Der Absatz sei flott gewesen. Zwar waren die Salzsäurepreise noch gedrückt, doch hat sich eine kleine Besserung im Laufe des Jahres fühlbar gemacht.

Kattowitz. Der Gewinn der Donnersmarckhütte entspricht laut Geschäftsbericht den Erwartungen und beträgt nach Abschreibungen von 1 990 300 M (i. V. 1 945 300 M) 1 548 905 M (1 548 678 M), so daß wiederum eine Dividende von 14% zur Verteilung kommt. In der Bilanz sind die Materialien, Halbfabrikate und Produktenbestände mit 1 765 267 M (2 100 864 M) bewertet. Im laufenden Jahre ist die Gesellschaft in allen Werkabteilungen gut beschäftigt, so daß, wenn nicht unvorhergesehene Ereignisse ungünstig auf die Erwerbsverhältnisse einwirken, befriedigende Ergebnisse in Aussicht gestellt werden.

Die Bilanz der Oberschlesischen Kokswerke und Chemischen Fabriken für 1905 weist, nachdem der durch Defraudation veruntreute Betrag abgebucht worden, nach reichlichen Abschreibungen einen verteilbaren Reingewinn von 1 858 749 M (i. V. 1 749 934 M) auf. Die Generalversammlung soll die Verteilung einer Dividende von 9% (wie i. V.) auf das Aktienkapital von 15 Mill. M und von $4^1/_2$% auf das seit 1./7. 1905 dividendenberechtigte Aktienkapital von 3 500 000 M vorgeschlagen und ein Betrag von 233 173 M (232 501 M) auf neue Rechnung vorgetragen werden.

Köln. Der Braunkohlen-Brikett-Verkaufsverein beabsichtigt, am 1./4. den üblichen Sommerpreisabschlag nicht nur nicht eintreten zu lassen, sondern sogar eine Preiserhöhung vorzunehmen. Die Produktion von Braunkohlenbriketts der Werke betrug im Februar 1906 187 155 t gegen 192 523 t i. V. Abgesetzt wurden im Februar 1906 188 099 t, im gleichen Monat des Vorjahrs 206 232 t. Es sei daran erinnert, daß im vergangenen Jahre infolge des Bergarbeiterstreiks die Nachfrage nach Braunkohlenbriketts verhältnismäßig stark war.

Leipzig. Bei der Porzellanfabrik Schönwald betrug i. J. 1905 der Bruttogewinn 589 917 M. Nach Abzug der Unkosten usw. mit 250 510 M, sowie der Abschreibungen mit 101 385 M verbleibt ein Reingewinn von 238 022 M, aus dem 11% (i. V. 12%) Dividende, gleich 176 000 M, verteilt und 33 408 M vorgetragen werden sollen. In das neue Jahr ist die Fabrik mit genügenden Aufträgen eingetreten. Neuerdings sind fünf neue Brennöfen in Betrieb genommen worden. Von der neuen Prioritätsanleihe sind 400 000 M noch nicht begeben.

Mannheim. Im Jahre 1905 erzielte die Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie in Friedrichsfeld in Baden, einen Reingewinn von 312 989 M, aus dem 14% Dividende verteilt werden. Das Agio aus der Begebung der neuen Aktien floß mit 300 000 M der Reserve zu. Die Direktion hofft, für die vergrößerte Produktion des Unternehmens Absatz zu finden.

Staßfurt. Das Oberbergamt Halle erteilte der Gewerkschaft Roßleben in der Gemarkung Weißenschirmbach-Querfurt die Gerechtsame für ein weiteres Kalifeld.

Wittenberg. Die Direktion der Gummiwerke Elbe, A.-G. in Piesteritz beabsichtigt, zur Herstellung von Massenartikeln die Fabrik wesentlich zu erweitern. Der nächsten Gene-

Digitized by Google

ralversammlung soll eine Erhöhung des Aktienkapitals um 500 000 M auf 1 Mill. M vorgeschlagen werden.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Heddernheimer Kupferwerk vormals F. A. Wesse Söhne, Frankfurt a. M. Vorz.-Akt.	6	6
Stamm-Akt.	5	2
A.-G. für Montanindustrie, Berlin . .	8	8
Chemische Fabrik Oranienburg, A.-G.	10	12
Simoniussche Zellulose-Fabriken, A.-G. Algäu	9	6
Paul Süß, A.-G. für Luxuspapierfabrikation, Mügeln bei Dresden	5	4
Teisnacher Papierfabrik, A.-G., Teisnach, Niederbayern	13½	11
Vereinigte Fabriken photographischer Papiere, Dresden	10	—
Genußscheine M	35	—
A.-G. für Trockenplattenfabrikation vorm. Westendorp & Wehner, Köln	10	10
Genußscheine M	3	5½
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. . . . . vermutlich	30	30

Die Gewerkschaft Wilhelmshall verteilt für März eine Ausbeute von 100 M für den Kux.

Das Salzbergwerk Neustaßfurt verteilt wieder eine Ausbeute von 100 M auf den Kux für Monat März.

Personalnotizen.

Staatsrat Prof. Dr. R. Kobert wurde zum Rektor der Rostocker Universität für das Studienjahr 1906/07 gewählt.

Geheimrat Prof. Slaby, Berlin, wurde zum Dr. Ing. ehrenhalber von der technischen Hochschule Danzig ernannt.

Prof. Schaer, Zürich, nahm den Ruf an die in Berlin zu begründende Handelshochschule an.

Dr. phil. Alfred Stock, Privatdozent für Chemie, ist zum Abteilungsvorsteher am chemischen Institut der Berliner Universität ernannt worden.

Dr. Friedrich Hasenöhrl, Privatdozent an der Universität Wien, wurde zum außerordentlichen Professor für allgemeine und technische Physik an der technischen Hochschule zu Wien ernannt.

Dr. phil. Walter Löb, Privatdozent für physikalische Chemie an der Bonner Universität ist der Professortitel verliehen worden.

Dr. Alois Kreidl, a. o. Prof. der Physiologie an der Universität Wien, wurde der Titel und Charakter eines ordentlichen Professors verliehen.

Dr. phil. Max Rudolphi, Privatdozent für Physik und physikalische Chemie an der technischen Hochschule zu Darmstadt, wurde der Charakter Professor verliehen.

Dr. G. Benischke, Oberingenieur bei der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, habilitierte sich als Privatdozent für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule zu Berlin.

Die Chemiker Adolf Leitner und Dr. Ferdinand R. v. Arlt, Kommissäre des Patentamtes, wurden zu ständigen, fachtechnischen Mitgliedern des österreichischen Patentamtes ernannt.

Prof. Maston Taylor Bogert von der Columbia University, erhielt von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft die Nicholsmedaille für seine Untersuchungen über die Chinazoline.

Dr. W. Königs, a. o. Prof. für Chemie an der Universität zu München, feierte sein 25jähriges Jubiläum als akademischer Lehrer.

Dr. A. v. Oettingen, ordentl. Honararprofessor in der philosophischen Fakultät der Leipziger Universität, feierte am 16./3. seinen 70. Geburtstag.

Georges Brélaz, Prof. der Chemie an der Universität zu Lausanne, starb am 15./3. im Alter von 75 Jahren.

Neue Bücher.

Biechele, M., Apoth., Dr. Die Strukturformeln der organischen Chemie mit Berücksicht. der offizinellen organisch-chemischen Präparate f. Studierende der Pharmazie und der Medizin. (VII, 198 S.) gr. 8°. Halle, C. A. Kaemmerer & Co. 1906. M 3.—; geb. M 3.8

Cohn, Paul, Doz., Dr. Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Lex. 8°. Stuttgart, F. Enke 1906. M 2.40

Rosenthaler, L., Privatdoz., I. Assist. Neue Arzneimittel organischer Natur. Vom pharmazeutisch-chem. Standpunkte aus bearb. (VII, 262 S.) 8°. Berlin, J. Springer 1906. Geb. M 6.—

Stavenhagen, A., Bergakad.-Prof., Dr. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. (X, 525 S. mit 174 Holzschn.) Lex. 8°. Stuttgart, F. Enke 1906. M 11.60; geb. M 13.—

Teleu, Nic., Prof. Studienbehelfe für den Unterricht in der allgemeinen und technischen Chemie. (V, 270 S.) gr. 8°. Wien 1905. (Leipzig, J. A. Barth. M 4.20

Windisch, Karl, Prof., Vorst., Dr. Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines. (III, 122 S. mit 6 Tab.) 8°. Stuttgart, E. Ulmer 1906. M 4.—

Zwick, H., Dr. Kalk und Luftmörtel. Auftreten und Natur des Kalksteines, das Brennen desselben und seine Anwendung zu Luftmörtel. Nach gegenwärtigem Stande von Theorie und Praxis dargestellt. 2. Aufl. (VIII, 208 S. mit 39 Abb.) 8°. Wien, A. Hartleben 1906. M 3.—; Geb. M 3.80

Bücherbesprechungen.

Otto W. Fischer. Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie (Wärmeerzeugung, Brennstoffe, Wasserreinigung). Wien und Leipzig. Franz Deuticke 1906. M. 2.40 geb.

Für sehr billigen Preis bietet das Buch eine in erster Linie für den Unterricht auf österreichischen höheren Gewerbeschulen bestimmte, aber ebensogut auch für deutsche Lehranstalten sowie zum Selbstunterricht sehr geeignete Übersicht über das Gebiet der chemischen Technologie der Brennstoffe bzw. der Wärmeerzeugung; im Anschluß daran wird noch das Kapitel „Wasserreinigung" ziemlich eingehend behandelt.

Digitized by Google

Wenn auch die Beschränkung des Inhaltes auf einige ausgewählte Kapitel der chemischen Technologie aus der in kleinerem Druck und in Klammern hinzugefügten Ergänzung des „inneren Titels" hervorgeht, so wäre es doch wohl besser gewesen, wenn dies deutlicher zum Ausdruck gekommen wäre, um jeden Irrtum auszuschließen, der umso eher möglich ist, als der Umschlagtitel betreffende Einschränkung nicht aufweist.

Im übrigen zeigt der selbst im Lehrfach stehende Verf. in der gedrängten und doch sehr klaren Darstellung, deren Übersichtlichkeit durch sehr geschickte Hervorhebungen im Druck erhöht wird, sein pädagogisches Können im besten Lichte; auch betreffs des eigentlichen Inhaltes kann im allgemeinen nur Lobenswertes gesagt werden.

An einzelnen Stellen hätte Verf. dem Tatbestand allerdings etwas mehr Rechnung tragen können, so z. B. unterliegt es keinem Zweifel, daß weder das Kalorimeter von F. Fischer noch dasjenige von Schwackhöfer — im Gegensatz zur Behauptung des Verf. — dem praktischen Bedürfnis entsprechen; daher die geringe Verbreitung, welche diese Apparate gefunden haben. Auch wäre es zweckmäßig gewesen, wenn (S. 14) beim Verfahren von Parr eine Bemerkung Platz gefunden hätte des Inhaltes, daß die Ergebnisse dieser Heizwertbestimmungsmethode nach den neueren Veröffentlichungen hierüber nicht befriedigen können. Die Kürze der Versuchsausführung ist um so weniger maßgebend, als die kalorimetrischen Bomben auch nicht mehr Zeit beanspruchen.

S. 143—144 werden Wasserreinigungsapparate besprochen; es deutet jedoch keine Bemerkung darauf hin, daß die Liste derselben sehr unvollständig ist, und noch manche recht zweckmäßige Einrichtung existiert.

Im großen und ganzen ist jedoch der Inhalt des Buches ein durchaus gediegener. *—t.*

Die neueren Arzneimittel und ihre Anwendung, bearbeitet von Dr. R. Lüders unter Mitwirkung von D. med. Thom. Mit zahlreichen Rezepten, praktischen Anleitungen und Illustrationen im Text unter besonderer Berücksichtigung der in- und ausländischen Literatur. Leipzig. Verlag von B. Konegen 1906. M. 9.—

Dieses Werk, dessen 1. Abteilung erschienen ist, während die beiden anderen schnellstens nachfolgen sollen, ist als Handbuch für Ärzte gedacht, doch finden auch der Apotheker und pharmazeutische Chemiker manches Wissenswerte in dem Werke. Nur diese Seite will Referent besprechen.

Das ganze Werk soll nach seiner Vollendung folgende Kapitel enthalten: 1. Allgemeine Arzneimittel (Abführmittel—Tonika), 2. einige technische Methoden wie Lichttherapie (Radium), 3. Arzneimittel gegen spezielle Krankheiten, 4. als Anhang Tiersera, Geheimmittel u. a.

In der vorliegenden I. Abteilung bespricht Verfasser die Abführmittel, den Alkohol in seiner Anwendung als Medikament, Anästhetika, Antipyretika, Antiseptika und die Desinfektionsmittel bis zu dem Abschnitte über Carbolsäure, der aber noch nicht vollendet vorliegt. Verf. gibt von pharmazeutisch und chemisch wichtigen Daten in gedrängter Kürze die Darstellung der verschiedensten Arzneimittel, ihre chemische Zusammensetzung, die Dosierung, die Bezugsquelle oder den Namen der Fabrik, die das betreffende Präparat herstellt, und den Preis desselben. Ab und zu findet man auch eine kurze Anleitung, die Reinheit oder die Identität von Arzneimitteln zu prüfen. Man kann sich auf Grund des Gebotenen und kritisch gesonderten Materials, das zahlreiche, bis in die jüngste Zeit reichende Literaturangaben enthält, sehr wohl über den therapeutischen Wert der verschiedenen Arzneimittel orientieren. Besonderes Interesse bietet uns das Kapitel Antiseptika und Desinfektionsmittel, das aber, wie erwähnt, in dieser Abteilung noch nicht völlig abgeschlossen ist.

Inzwischen ist auch die II. Abteilung obigen Werkes erschienen, sie umfaßt 270 Seiten Druck. Das bereits begonnene Kapitel „Antiseptika" wird zu Ende geführt. Wir werden hierbei u. a. mit den verschiedenen Methoden der Händedesinfektion in der Chirurgie bekannt gemacht. Darauf bespricht Verf. die Arzneimittel der Augenheilkunde, die blutstillenden Mittel, ferner die Diaphoretika und Anhydrotika (schweißtreibende und schweißhemmende Mittel), die Diuretika, die Magenmittel, die Nährpräparate, deren Zahl groß ist, deren Brauchbarkeit aber häufig schwer zu schätzen ist. Daran schließen sich an die Nebennierenpräparate, von denen als das wichtigste das Adrenalin zu nennen ist, ferner die älteren und die neu eingeführten Salbengrundlagen, die Mittel bei Hautkrankheiten und die Verbandstoffe. Es folgt nun die Übersicht über die Schlafmittel, über die Sedativa und über die Tonika des Herzens, deren hervorragendster Repräsentant die Digitalisblätter und die aus ihnen hergestellten Stoffe sind. Dieser letzte Abschnitt ist noch unvollendet. — Über den Inhalt der II. Abteilung läßt sich dasselbe sagen, was ich schon oben bezüglich des Inhalts der I. Abteilung angab. Von Interesse sind u. a. die Ausführungen des Verf. über die sterilisierten Gelatinelösungen und über die Schlafmittel, von denen das Chloralhydrat seine altbewährte Stellung immer noch behauptet; von den neueren hat sich bis jezt gut bewährt das Veronal (Diäthylmalonylharnstoff). — Ebenso wie die I. Abteilung ist auch die II. Abteilung frei von wesentlichen Druckfehlern. Daß z. B. die chemische Formel von Chloralhydrat eine OH-Gruppe zu wenig enthält, wird wohl nur von untergeordneter Bedeutung sein. *Denaen.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 19./3. 1906.

6a. S. 20 292. Verfahren der Benutzung und Herstellung typischer **Weichwässer** zwecks Herstellung bestimmter **Malztypen**, die zur Erzeugung (Nachahmung) edler Biere, z. B. Münchener und Pilsener dienen sollen. Hermann Seyffert, St. Petersburg. 22./11. 1904.

6b. G. 18 368. Verfahren zur selbsttätigen Regelung des Spritaustritts aus dem oberen Teil von ununterbrochen arbeitenden Rektifikatoren oder auch aus deren Kondensatoren. Emile Guillaume, Paris. 22./11. 1902.

8m. F. 20 020. Verfahren zum **Färben** pflanzlicher wie tierischer Textilmaterialien **mit Schwefelfarbstoffen.** (By). 30./3. 1905.

Digitized by G

Klasse:

12d. K. 27 291. Zweiteiliger **Ölreiniger** mit schräger über dem Filter der unteren Filterabteilung endigender Zuführungsrinne. K. A. Koellner, Neumühlen bei Kiel. 30./4. 1904.

12d. M. 25 180. Verfahren zum annähernd gleichmäßigen Verteilen des **Filtersandes** in Sandfiltern mit horizontaler Drehachse und parallel dazu liegenden, den Sand tragenden Sieben. J. Mißong, Höchst a. M. 22./3. 1904.

12g. St. 9905. Apparat zum **Entwickeln** von **Gas** unter beliebig hohem Druck mittels Einwirkung von Flüssigkeit auf feste Stoffe. Zusatz zur Anm. St. 8820. H. Stroh, Heilbronn. 15./11. 1905.

12h. Sch. 21 080. Verfahren zum Behandeln von **Gasen** oder Gasgemischen mit dunklen **elektrischen Entladungen.** A. Schneller, Ginneken, und Dirk Koeleman, s'Gravenhage. 27./10. 1903.

12h. W. 23 003. Verfahren zur **Elektrolyse zähflüssiger Körper,** insbesondere teigartiger Massen. W. Wunder, Nürnberg. 21./11. 1904.

12p. S. 19 202. Verfahren zur Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus **Pulegon.** Dr. F. W. Semmler, Greifswald. 19./2. 1904.

22g. B. 39 072. **Goldschlägerhäutchen.** Fr. E. Blaisdell, London. 27./1. 1905.

24c. K. 27 055. Verfahren zur Vermeidung von Gasverlusten bei **Regenerativöfen** unter Abschluß der Gasleitung vor dem Umsteuern. Zus. z. Pat. 155 047. A. Kurzwernhart, Wien. 26./3. 1904.

24e. B. 40 716. **Gaserzeuger** für teerfreies Heizgas, bei welchem die im Entgasungs- und Verbrennungsraume entstandenen Gase in einem angrenzenden, von dem ersteren durch eine nicht bis zur Decke reichende Querwand getrennten Reduktionsraume in beständige Gase übergeführt werden. L. Boutillier & Cie., Paris. 16./8. 1905. Priorität in Frankreich vom 1./9. 1904.

26d. H. 32 672. Vorrichtung zum Regenerieren von **Gasreinigungsmasse** mit Preßluft in einer Kammer mit muldenförmigem Boden unter Durchfurchen und gleichzeitigem Vorwärtsbewegen der Masse durch zwei parallele hin- und herschwigende Reihen von auf der einen Seite abgeschrägten Zähnen. J. Hanotte, Lendersdorf bei Düren. 22./3. 1904.

30h. L. 20 948. Verfahren, **Salicylsäure** und deren Verbindungen vollkommen **fettlöslich** zu machen. Dr. Emil Lonner, Berlin. 12./4. 1905.

38h. T. 10 280. Verfahren zur Tränkung von **Holz** mit **Öl** und dgl. unter niedrigem Druck. Carl Typke, Berlin, Augsburgerstr. 78. 20./3. 1905.

39b. Z. 4650. Verfahren zur Herstellung **zelluloidartiger Massen.** Zus. z. Pat. 128 120. Dr. Zühl & Eisemann, chemisch-technisches Laboratorium, Schenkendorf bei Königs-Wusterhausen. 21./9. 1905.

Reichsanzeiger vom 22./3. 1906.

6b. P. 16 726. Verfahren und Einrichtung zur Aufrechterhaltung eines gleichmäßigen Drucks innerhalb der **Kühlschlangen** der **Dephlegmatoren** und zur Ausscheidung der leicht flüchtigen Nebenprodukte der Alkoholgärung. Otto Pampe, Halle a. S. 15./12. 1904.

8m. B. 40 699. Verfahren zur Darstellung schwarzer bis brauner **Disazofarbstoffe** auf der Wollfaser. Basler Chemische Fabrik, Basel. 12./8. 1905.

Klasse:

8m. F. 20 343. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen oder pastenförmigen **Indigweißpräparaten.** (M). 21./6. 1905.

12d. H. 33 379. **Schleudertrommel** zur Abscheidung von **Schwebestoffen** aus Flüssigkeiten mit konischer Trommel und konzentrisch liegenden Mänteln. Carl Hannig, Frankenstein. 12./7. 1904.

12e. E. 9982. **Füllkörper** für Denitrier-, Kondensations- und **Reaktionstürme.** Zus. z. Anm. E. 9231. R. Evers, Förde bei Grevenbrück. 16./4. 1904.

12i. B. 35 809. Verfahren zur Herstellung von **Alkalinitriten** aus den entsprechenden Nitraten. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 26./11. 1903.

12i. C. 13 987. Verfahren zur Darstellung von **Persulfaten** durch Elektrolyse. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 7./10. 1905. Priorität in Frankreich vom 20./2. 1905.

12i. St. 9288. Apparat zur Darstellung von **Bisulfitlauge.** G. A. Stebbins, Watertown, V. St. A. 3./1. 1905.

12n. F. 19 685. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von **Zinnoxyd.** Dr. H. Foersterling, Perth Amboy, V. St. A. 10./1. 1905.

12n. Sch. 22 326. Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeigneten Lösung von **Eisenhydroxyd** ohne Dialyse. Heinrich Schweickert, Bonn. 7./7. 1904.

12o. F. 20 408. Verfahren zur Darstellung von **Tanninzimtsäureverbindungen.** (M). 12./7. 1905.

12q. K. 28 842 u. 30 227. Verfahren zur Überführung der **1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure** in ein höher sulfiertes Produkt. (Kalle). 28./1. 1905 und 13./5. 1905.

12q. B. 39 803. Verfahren zur Darstellung von **Salicylsäuremonoglykolester.** (B). 20./4. 1905.

18a. G. 20 814. Verfahren zum Zusammenballen mulmiger **Eisenerze** durch eine Gasflamme im Drehofen. J. E. Goldschmid, Frankfurt a. M. 12./1. 1905.

31a. M. 24 619. Kippbarer **Tiegelofen** mit abhebbarem Deckel und mit Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Schmelzgutes durch die abziehenden Heizgase. The Morgan Crucible Company Limited, Battersea, London. 18./12. 1903.

22b. F. 20 231. Verfahren zur Darstellung alkylierter **Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren** (M). 20./5. 1905.

22d. R. 21 394. Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen **schwefelhaltigen Farbstoffen** aus Indophenolen. Dr. Ch. Ris, Düsseldorf. 17./7. 1905.

22f. H. 33 175. Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus normalem **Bleicarbonat** bestehenden weißen Farbe. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und Dr. Adolf Wultze, Charlottenburg. 11./6. 1904.

38h. W. 23 098. Verfahren zum **Durchtränken poröser Stoffe** mittels Durchleitens eines elektrischen Stromes durch die in die Tränkungsflüssigkeit zum Teil eintauchende poröse Masse. John Henry West, Chelsea. 6./12. 1904.

40c. T. 9288. Verfahren zur Gewinnung von Elementen wie **Silicium, Aluminium,** deren Reduktionstemperatur der Verflüchtigungstempe-

Digitized by Google

Klasse:

ratur nahekommt. F. J. Tone, Niagara Falls, N.-Y. 7./11. 1903.

53*g*. W. 23 787. Verfahren zur Herstellung eines haltbaren **Trockenfutters** aus **Hefe**. Wissenschaftliche Station für Brauerei, München. 22./4. 1905.

53*k*. M. 26 379. Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen, stärkefreien **Nährmittels** aus Halmfrüchten. Pfister Mayr & Co., München. 8./11. 1904.

85*b*. O. 4800. Verfahren und Vorrichtung zum Beschicken von **Wasserreinigungsapparaten** mit gelösten Fällmitteln in abgemessenen Mengen unter Benutzung der Heberwirkung. Julius Overhoff, Wien. 27./2. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Arterenol für blutdrucksteigerndes, therapeutisches Mittel. (M).

Arteriose für pharmazeutische und medizinische Präparate. Sicco, med. chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin.

Asthmacarbon für pharmazeutische Präparate, Heilmittel, Nährmittelpräparate usw. P. Friesenhahn, Grunewald bei Berlin.

Blendin für komprimierte Stärke. Stärke-Raffinerie & Nährmittelfabrik, G. m. b. H., Weesenstein.

Carborine für Schleifmittel. The S. S. White Dental Manufacturing Co., G. m. b. H., Berlin.

Dofischka für chemische, pharmazeutische, hygienische, kosmetische, therapeutische Produkte usw. Dr. H. Fischer & Co., Hamburg.

Edda für Chemikalien für Photographie usw. Optische Anstalt C. P. Görz, A.-G., Berlin-Friedenau.

Finalin für Lack, Farben, Farbstoffe usw. Mankiewicz Gebr. & Co., Hamburg.

Gummit für Schleif-, Radier- und Poliermittel. M. Gumpert, Berlin.

Holzoin für Kunststeine usw. Fa. R. Ubrick, Thorn.

Hymeta für Kunststeinfabrikate, Asphalt usw. Hamburger Holzmarmor-Werke, G. m. b. H., Schiffbeck.

Kilatin für Nährmittel, Seifen, Appreturmittel usw. Dr. phil. F. A. V. Klopfer, Dresden-Leubnitz.

Liquat für chemisch-pharmazeutische und kosmetische Mittel usw. Dr. R. Reiß, Charlottenburg.

Mastol für Kunstmilch. Dr. E. Josing, Branitz, O.-S.

Mussini für Farben, Firnisse, Öle usw. H. Schmincke, & Co. Düsseldorf-Grafenberg.

Osal für diverse chemische Produkte. O. Seiler, Wittenberge.

Pinxter für Milchprodukte usw. Pinxter.o Limited, Amsterdam (Holland).

Purgo für Laxierungsarzneimittel. Dr. Bayer és Tarsa, Budapest.

Radiophor für Arznei- und Heilmittel, Eiweißpräparate, Desinfektionsmittel usw. P. Beiersdorf & Co., Hamburg.

Rolledge für Putzmittel. E. Brown & Son, London.

Saliplast für pharmazeutische Präparate. Arthur Holstein, Berlin.

Sanagon für Chemikalien, Arzneimittel usw. J. D. Riedel, A.-G., Berlin.

Sarrass für photographische Papiere, photochemische Präparate usw. Max Blochwitz vorm. Georg Rotter, Dresden-A.

Schweppermann für chemisch-technische, pharmazeutische Präparate usw. Fa. Franz Kuhn, Nürnberg.

Secacornin für pharmazeutisches Präparat. F. Hoffmann-La Roche & Cie,. Grenzach (Baden).

Tikton für Seife, Soda, Borax. Georg Weidlich, Brieg, Bez. Breslau.

Tuk-Tuk für Eiweißpulver und Eigelbpulver. W. Herbrechter & Co., Dortmund.

Vierband für Glühlichtkörper, Glühlichtchemikalien usw. Allgemeine Glühlicht-Werke Dr. Alfred Oppenheim & Co., G. m. b. H., Berlin.

Patentliste des Auslandes.

Behandlung von **Abwässern** und ähnlichem Schlamm. Spence, Peter Spence & Sons Ltd. und Ockel. Engl. 8347/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Ätzen gefärbter Materialien und Paste hierzu. (B). Engl. 15 524/1905 und 26 381/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Herstellung neuer Salze des p-**Aminobenzoeäthers**. (A). Engl. 12 292/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Synthetische Herstellung von **Ammoniak** und **Cyan**. Lance & Elworthy. Engl. 4409 1906. (Veröffentl. 22./3.)

Darstellung neuer **Anthracenderivate** und Erzeugung echter Färbungen damit. (B). Ung. A. 900. (Einspr. 17./4.)

Roter **Azofarbstoff**. Georg Kalischer. Amer. 813 155. Übertr. (C). (Veröffentl. 20./2.)

Benzoylsalicylsäure. F. Hoffmann-Laroche & Co. Engl. 10 093/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Herstellung von englischem **Bier** oder Malzflüssigkeiten. N. H. Claussen, Kopenhagen. Amer. 813 199. (Veröffentl. 20./2.)

Verfahren zur Herstellung von sterilisiertem **Bier**. D. Kainskop und J. F. Bergo, Lens. Ung. K. 2484. (Einspr. 17./4.)

Erzeugung von **Bleichflüssigkeiten**. F. L. Barthelt, Bristol. Amer. 813 688. (Veröffentl. 27./2.)

Apparat zur Destillation von **Holz** und Gewinnung der verschiedenen Abfallprodukte. W. W. James und Th. L. James, Rawless Springs, Miss. Amer. 813 302. (Veröffentl. 20./2.)

Verfahren zur Herstellung einer als **Druckfarbe** verwendbaren Eisenoxydoxydulverbindung. P. Fireman, Bradock Heights. Ung. F. 1580. (Einspr. 17./4.)

Farbmaterial für **Druckerschwärze** und Herstellungsverfahren. P. Fireman. Frankr. Zus. 5570/357 912. (Ert. 22.—28./2.)

Verfahren zur Herstellung trockener **Düngemittel** mittels organischer Abfälle. G. Günther. Frankr. 360 479. (Ert. 22.—28./2.)

Herstellung von **Düngemitteln** und Apparat hierzu. Crone, Taylor und Williams. Engl. 5618/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Eindampfen von **Flüssigkeiten** im Vakuum. E. Baßburg, Berlin. Ung. P. 1712. Zusatz zum Patent 35 053. (Einspr. 17./4.)

Extraktion von **Eiweiß** aus Pflanzenstoffen. W. Gärtner, Niagara Falls, N.-Y. Amer. 813 373. (Veröffentl. 20./2.)

Methodisches Verfahren der Benutzung einer Gruppe **elektrolytischer Zellen** mit Diaphragmen. P. A. Guye. Frankr. 360 435. (Ert. 22. bis 28./2.)

Vorrichtung zur Herstellung von **Emulsionen** aus Öl und ähnlichen Stoffen und zum Verteilen der Emulsion auf Straßen oder anderen Flächen.

Digitized by Google

H. O. Brandt, Manchester. Ung. B. 3242. (Einspr. 17./4.)

Behandlung feinkörniger oder pulveriger **Erze.** Fellner & Ziegler. Engl. 12 200/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Behandlung nichtmetallischer **Erze** oder dgl. zur Trennung ihrer Bestandteile. Morgan Crucible Co. Ltd. und Mac Court. Engl. 10 475/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Orangegelber **Farbstoff.** Richard Gley. Amer. 813 643. Übertr. (A). (Veröffentl. 27./2.)

Verfahren zur Bestimmung des Ursprungs von **Farbstoffen** in destillierten Flüssigkeiten. Cl. T. Marsh. Amer. 813 728. Übertr. Louis H. Weissleder. (Veröffentl. 27./2.)

Ausscheidung von **festen Körpern** aus **Flüssigkeiten** durch Kühlung und Kühlapparat zur Ausführung des Verfahrens. Ph. Porges, Wien, und R. Neumann, Brünn. Ung. P. 1842. (Einspr. 17./4.)

Apparat zur Extraktion von **Fett** und Öl aus Häuten. Brever & Hardy. Engl. 10 437 1905. (Veröffentl. 22./3.)

Extraktion von **Fettsäuren** aus ihren Estern. Vereinigte Chemische Werke. Frankr. Zus. 5562/328 101. (Ert. 22.—28./2.)

Ersatzmittel für **Filz, Linoleum, Öltuch, Leder** oder dgl. Morris. Engl. 17 187/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Einrichtung, um **Flüssigkeiten** oder Flüssigkeitsgemische **homogen** zu machen. Deutsche Homogenisier Maschinen-Ges. m. b. Haftung. Frankr. Zus. 5552/354 943. (Ert. 22.—28./2.)

Formaldehyderzeuger. A. E. Dieterich, Washington, D. C. Amer. 813 363. (Veröffentl. 20./2.)

Herstellung konzentrierter **Fruchtsäfte.** Volz. Engl. 612/1906. (Veröffentl. 22./3.)

Ofen und Retorte für die Herstellung von **Gas.** Rummens. Engl. 9151/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Apparat zur Erzeugung von **Gas.** G. Marconnet, Paris. Amer. 813 726. (Veröffentl. 27./2.)

Apparat zur Analyse von **Gasen.** A. Schlatter und L. Deutsch, Budapest. Amer. 813 671. (Veröffentl. 27./2.)

Herstellung von **Glasornamenten.** J. True, Castile, N.-Y. Amer. 813 123. (Veröffentl 20./2.)

Verfahren zur Betreibung von **Gaserzeugern.** B. E. Eldred. Amer. 813 628. Übertr. Combustion Utilities Co., Neu-York. (Veröffentl. 27./2.)

Herstellung und Anwendung eines säurewiderständigen **Gewebes.** Z. de Szaviszt. Frankr. 360 483. (Ert. 22.—28./2.)

Synthese von α, β-substituierten **Glycidäthern** und Ketonen. G. Darzens. Frankr. 360 513. (Ert. 22.—28./2.)

Verfahren zur Extraktion von **Gold,** Silber usw. J. A. Comer, Los Angelos, Kal. Amer. 813 620. (Veröffentl. 27./2.)

Verfahren zur Behandlung von **Häuten.** Oakes. Engl. 24 487/1905. 3516/1906. (Veröffentl. 22./3.)

Masse zum Imprägnieren von **Holz.** Wolman. Engl. 7043/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Vorteilhafte Verwertung von **Holzspänen** und Sägemehl durch Destillation, zum Zwecke der Erzeugung von Holzgeist, Essigsäure, Aceton und Spodiumersatz. Orljavacer chemische Fabrik J. H. und A. Müller, Pakrac. Ung. H. 2447. (Einspr. 17./4.)

Verfahren zur Herstellung **hydraulischer** Bindemittel oder Zemente. Reiche. Engl. 4194 1905. (Veröffentl. 22./3.)

Weiße, trockene und beständige Alkalisalze des **Indigos.** (B). Frankr. 360 447. (Ert. 22. bis 28./2.)

Herstellung von Chlor**indigofarbstoffen.** (M). Frankr. 360 477. (Ert. 22.—28./2.)

Kalilauslaugapparat. E. F. Bernhardt, Leisnig. Amer. 813 078. (Veröffentl. 20./2.)

Herstellung von **Kampfer.** Ges. für chemische Industrie. Engl. 2520/1906. (Veröffentl. 22./3.)

Verfahren, **Kopal,** Sandarach und dgl. in Öl unlöslich zu machen. Baringer. Engl. 3783 1906. (Veröffentl. 22./3.)

Herstellung von **Kupferelektrolyten** und Apparat hierzu. Cowper-Coles. Engl. 4668 1905. (Veröffentl. 22./3.)

Lösungen organischer Verbindungen für **Lacke,** Firnisse, Wasserdichtmachen, Imprägnierzwecke, Herstellung von Films und Isoliermaterialien. Lederer. Engl. 6751/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Haltbar- und Wasserdichtmachen von **Leder.** B. Sperber, Wien. Ung. S. 3376. (Einspr. 17./4.)

Verflüssigung von **Luft** und Gewinnung von Sauerstoff mit oder ohne Wiedergewinnung von Arbeit. R. Mewes. Frankr. 360 427. (Ert. 22.—28./2.)

Behandlung von **Mehl** und Getreide. Nordyke & Marmon Co., Indianopolis. Ung. N. 640. (Einspr. 17./4.)

Herstellung salicylsaurer **Mentholester.** Dr. B. Bibus und Dr. R. Scheuble, Wien. Ung. B. 3042. (Einspr. 17./4.)

Elektrolytische Erzeugung von **Metallen** der Erdalkalien. C. Suter und B. Redlich, Ratibor. Amer. 813 532. (Veröffentl. 27./2.)

Verfahren zum Behandeln von **Metallen.** H. H. Goodsell, Indiana Harbor, Ind. Amer. 813 206. (Veröffentl. 20./2.)

Apparat zum Raffinieren, Reinigen und Legieren von **Metallen.** W. S. Simpson, London. Ung. S. 3303. (Einspr. 17./4.)

Herstellung von **Metalloxyden.** L. Fink-Huguenot, Paris. Amer. 813 785, 813 786. (Veröffentl. 27./2.)

Filter für **Milch** und analoge Stoffe. J. Fiedler. Frankr. 360 486. (Ert. 22.—28./2.)

Ölextraktor. Henry E. Moffat, Woodstock, Kanada. Amer. 813 314. (Veröffentl. 20./2.)

Apparat zur **Extraktion** von **Olein** und Stearin aus Fettsäuren. Lanza & Lanza. Engl. 4481/1906. (Veröffentl. 22./3.)

Rauchloses **Pulver.** Cocking & Kynoch Ltd. Engl. 12 892/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Räuchermaterial. J. H. Rivers, St. Louis, Mo. Amer. 813 323. Übertr. Hydro Press Manufacturing Co., St. Louis, Mo. (Veröffentl. 20./2.)

Behandlung des Pfannenabsatzes der **Salzpfannen.** Bahle. Engl. 10 722/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Neuerungen in der Herstellung künstlicher **Seide.** P. Germain. Frankr. 360 395. (Ert. 22.—28./2.)

Künstliche **Seide** unentflammbar und undurchdringlich zu machen. P. Germain. Frankr. 360 396. (Ert. 22.—28./2.)

Schmelz- und Raffinationsverfahren. E. C. Pollard, Seattle, Wash. Amer. 813 824 813 825. (Veröffentl. 27./2.)

Verfahren zur Herstellung roter bis violetter **Schwefelfarbstoffe.** (M). Frankr. 360 437. (Ert. 22.—28./2.)

Digitized by Google

Sprengstoff. Fin Sparre. Amer. 812 958. Übertr. E. I. Du Pont de Nemours Powder Co., Wilmington, Del. (Veröffentl. 20./2.)

Sprengstoffe. Louis. Engl. 4372/1905. (Veröffentl. 22./3.)

Herstellung von **Sprengstoffen.** A.-G. Dynamit Nobel, Preßburg. Ung. N. 631. (Einspr. 17./4.)

Herstellung künstlicher **Steinplatten.** Karl Pohl, Budapest. Amer. 813 171. (Veröffentl. 20./2.)

Herstellung löslicher **Stärke.** A. F. J. S. und H. R. A. Hake, Hamburg. Amer. 813 647. (Veröffentl. 27./2.)

Raffinieren von **Terpentin.** G. O. Gilmer. Amer. 813 088. Übertr. American Turpentine and Tar Co., Neu-Orleans, La. (Veröffentl. 20./2.)

Titrationsapparat. Rudolph König, Gelsenkirchen. Amer. 813 977. (Veröffentl. 27./2.)

Apparat zur Filtration oder **Trennung** der **Flüssigkeiten** von **Fettstoffen.** The Clayton Aniline Co., Ltd. Frankr. 360 533. (Ert. 22.—28./2.)

Verfahren, Materialien oder Gegenstände gegen **Wasser** und Chemikalien **widerstandsfähig** zu machen. C. Kochmann und J. Kaufmann, Berlin. Amer. 813 218. (Veröffentl. 20./2.)

Zersetzen von **Wasser** durch Elektrolyse. W. F. M. Mac Carty. Amer. 813 105. Übertr. Thomas A. Darby, Neu-York. (Veröffentl. 20./2.)

Apparat zur Einführung von Reagenzien zur Reinigung von **Wasser.** J. Overhoff. Frankr. 360 397. (Ert. 22.—28./2.)

Zelluloselösung. E. W. Friedrich, Blaton, Belgien. Amer. 813 878. (Veröffentl. 27./2.)

Zementbrennprozeß und Apparat hierzu. B. E. Eldred. Amer. 813 627. Übertr. Combustion Utilities Co., Neu-York. (Veröffentl. 27./2.)

Zementofen. Thomas A. Edison, Llewellyn Park, N.-J. Amer. 813 490. (Veröffentl. 27./2.)

Behandlung komplexer **Zinkmineralien,** Herstellung von Zinksulfit und Verwendung zur Bildung von **Litopon.** L. Brunet. Frankr. 360 517. (Ert. 22.—28./2.)

Verfahren zum Behandeln oxydierter **verzinnter** Flächen. St. K. Green, Baltimore, Md. Amer. 813 147. (Veröffentl. 20./2.)

Reinigung der **Zuckerflüssigkeiten** von Nichtzuckerstoffen. F. Hlavati, Wien. Ung. H. 2224. (Einspr. 17./4.)

Herstellung von **Zement.** B. Grau, Kratzwieck bei Stettin. Amer. 813 965. (Veröffentl. 27./2.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Mittelfranken.

Für die am 6.—9./6. 1906 in Nürnberg stattfindende Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, sind die Vorarbeiten durch den Mittelfränkischen Bezirksverein nunmehr in der Hauptsache erledigt, und liegt der Programmentwurf dem Hauptverein zur Genehmigung vor. Für den wissenschaftlichen Teil der Hauptversammlung sind bereits 12 Vorträge angemeldet; den Festvortrag hat Herr Geheimrat Prof. Dr. v. Baeyer übernommen; Baeyer wird unter Einbeziehung seiner grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet über die „Anilinfarbstoffe" sprechen. Für die in Aussicht genommenen Exkursionen haben eine Reihe von Nürnberger Firmen ihre Etablissements zur Besichtigung zugelassen; so die Vereinigten Maschinenfabriken Augsburg-Nürnberg, Siemens-Schuckert Werke, Nürnberg, Metall- und Lackierwarenfabrik vorm. Gebr. Bing, Bleistiftfabrik Schwanhäußer, Nistersche Kunstanstalt, Brauhaus Nürnberg, Städtisches Gaswerk. An die fernerhin geplante Besichtigung des neu errichteten chemischen Instituts der Universität Erlangen wird ein Kellerfest dortselbst sich anschließen. Einen Hauptanziehungspunkt wird aber die Bayerische Jubiläums-Landesausstellung bilden, für deren Besuch ein Nachmittag vorgesehen ist.

Außerhalb des offiziellen Programms sind Ausflüge in Aussicht genommen nach Rothenburg o./T. zum Besuche des Festspiels „Der Meistertrunk", und in das obere Pegnitztal zur Besichtigung der im Bau befindlichen größeren Quellfassungen für die Wasserversorgung der Stadt Nürnberg, sowie zum Besuch der Krottenseer Höhle.

Hauptversammlung 1906.

*Die diesjährige Hauptversammlung findet vom **Donnerstag, den 7. Juni bis Sonntag, den 9. Juni d. J.** in Nürnberg statt.*

*Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen, müssen sechs Wochen vor derselben beim Vorsitzenden eingereicht sein (Satz 14), also spätestens bis **Mittwoch, den 25. April.***

*Satzungsänderungen bedürfen eines von 10% der Mitgliederzahl unterstützten Antrages, der zwei Monate vor der Hauptversammlung beim Vorstande eingebracht werden muß (Satz 19), also spätestens bis **Donnerstag, den 12. April.***

Vorträge für die Hauptversammlung sind bei dem Geschäftsführer Privatdozent Dr. GUSTAV KEPPELER in Darmstadt anzumelden.

Der Vorstand.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

… ...

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 14.** **6. April 1906.**

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1 **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Ost: Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren 609.
D. Stavorinus: Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung 615.
P. Friedländer: Über Schwefelfarbstoffe 615.
O. Mohr: Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905 (Schluß) 619.
S. Duckworth: Anwendung von elektrolytischem Chlor bei der Textilbleiche 624.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 625; — Farbenchemie 634; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 637.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Produktion von Phosphaten in den Vereinigten Staaten 642; — New-York; — Geschäftsbericht der General Chemical Co.; — Konsolidierungen und Trusts 643; — Kanada; — Wien 644; — Prag; — Berlin; — Essen; — Leipzig; — Die Tätigkeit des Reichsversicherungsamtes im Jahre 1905 — Handelsnotizen 645; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 648; — Bücherbesprechungen 649; — Patentlisten 651.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien; — Bezirksverein Hannover: Schaper: Über unser neues Handels- und Industriemuseum 654; — Bezirksverein Hamburg: E. Glinzer: Technische Heizwertbestimmung fester, flüssiger und luftförmiger Brennstoffe; — Bezirksverein Württemberg: Philip: Neuerungen auf dem Gebiete der Gerberei 655; — Bezirksverein Rheinland-Westfalen: Besichtigung des Brauhauses Essen-Borbeck; — Hauptversammlung 1906 656.

Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren.

Vortrag gehalten im Verbande technisch-wissenschaftlicher Vereine zu Hannover.

Von H. Ost.

Jede Fabrikation drängt nach vollständiger Aufarbeitung ihrer Rohstoffe; man arbeitet am wirtschaftlichsten, wenn man die Rohstoffe ganz in verkäufliche Haupt- und Nebenerzeugnisse, ohne Abfälle, umsetzt. Junge Industrien sind von diesem Ideale oft weit entfernt; so die Leuchtgasindustrie vor 50 Jahren, als sie aus den Steinkohlen nur Gas als Haupt- und Koks als Nebenerzeugnis gewann; die heutigen Gasanstalten verwerten auch den Teer, den Stickstoff der Kohlen als Ammoniak und Cyan und den Schwefel für Schwefelsäure, so daß es hier keinen Abfall mehr gibt.

Demselben Ziele hat sich die Rübenzuckerindustrie nach 100jährigem Bestehen genähert. Von den Zuckerrüben verbleiben zunächst die Blätter und die ausgelaugten Schnitzel dem Landwirte als Viehfutter, wodurch die Zuckerindustrie das Gepräge einer landwirtschaftlichen Industrie erhält; die Fabrik verarbeitet den Rübensaft, und ihre Aufgabe besteht in der Trennung der 16% Zucker von 2,5% Nichtzuckerstoffen, welche der Saft von 100 Gewichtsteilen Rüben im Mittel aufgelöst enthält. Die „Schlammsaturation" beseitigt etwa 40% der Nichtzuckerstoffe, worunter alle Phosphorsäure und ein Drittel des Stickstoffs; diese werden im „Scheideschlamm" als Dünger verwertet. Der größere Teil der unorganischen und organischen Nichtzuckerstoffe läßt sich aus der Zuckerlösung nicht ausfällen, dieser Teil sammelt sich nach dem Auskristallisieren des Zuckers in der Melasse und geht bei der Melasseentzuckerung oder bei der Melassebrennerei in die Schlempe über.

Als bisherige Höchstmenge sind in Deutschland im Jahre 1901/1902 aus 16 Mill. Tonnen Rüben in sämtlichen Zuckerfabriken 2 290 000 t Zucker (als Rohzucker berechnet), einschließlich Melassezucker, hergestellt worden, im Werte von rund $^1/_2$ Milliarde M, bei einer Ausbeute von 14,3% aus 100 Rüben. (Die beste Ausbeute hatte das Jahr 1902/1903 mit 15,7%). 1901/1902 wurden 484 700 t Melasse gewonnen, und zwar 370 100 t Rohzucker- und 114 100 t Raffineriemelasse; davon sind 57% entzuckert (52,6% nach dem Strontianverfahren), 7,3% gingen in Melassebrennereien, und der Rest von 35,7% ist größtenteils verfüttert worden. In normalen Zeiten ist am wirtschaftlichsten die Entzuckerung mit Strontian, weil man dadurch den Zucker als menschliches Nahrungsmittel und zugleich die unorganischen und organischen Nichtzuckerstoffe der Melasse am besten nutzen kann.

Von 1 t Melasse bleiben bei der Strontianentzuckerung etwa 350 kg eingedickte Schlempe von 1,4 spez. Gew. mit 75% Trockensubstanz. Welche Stoffe sind in diesem schwarzbraunen Sirup enthalten? Rund 30% der Schlempestoffe sind Mineralsalze mit vorherrschendem Kali. Alles Kali, welches der Saft der lebenden Rübe enthält, ist hier in konzentrierter Form noch vorhanden, und die Schlempe

Digitized by Google

lädt uns ein, diesen wertvollen Stoff, den wir als Kainit auf den Rübenacker gestreut haben, wiederzugewinnen, und zwar in wesentlich veredelter Gestalt, als kohlensaures Kali, Pottasche. Das geschieht seit 50 Jahren sowohl in Melassebrennereien wie in Entzuckerungsfabriken, in einfacher aber roher Weise durch Verbrennen der Schlempe. Man erhitzt die eingedickte Schlempe in offenen Flammöfen mit überschüssiger Luft, so daß alles Organische verbrennt, und die Mineralstoffe als sogenannte „Schlempekohle" oder Schlempeasche hinterbleiben. Diese Schlempekohle ist heute in allen Zuckerrübenländern ein wichtiges Nebenerzeugnis des Rübenbaues; 100 Melasse geben 9—10% oder 100 Rüben ¼% Schlempekohle mit 50—75% Pottasche, so daß die deutsche Zuckerindustrie jährlich 15000 t Schlempekohlenpottasche gewinnt, und die Zuckerrübe die hauptsächlichste und unversiegbare Quelle für dies wertvolle Kalisalz geworden ist.

Etwa 70% der Schlempestoffe sind organischer Natur und setzen sich aus außerordentlich vielen chemischen Verbindungen zusammen: Resten von Zucker, dextrinartigen Stoffen, viel Essigsäure, Ameisensäure und anderen flüchtigen Säuren, viel Milchsäure, einem Spaltungsprodukt des Zuckers; vor allem aber aus organischen S t i c k s t o f f v e r b i n d u n g e n, die nahezu die Hälfte von der Trockensubstanz der Schlempe ausmachen. Dahin gehört das Betaïn, Trimethylglykokoll, welches schon in der Rübe vorhanden ist und alle mechanischen und chemischen Behandlungen der Fabrikation standhaft ertragen hat, 10% vom Gewichte der dicken Schlempe ausmachend; dann die lange Reihe von Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe und Amide: Leucin und ein kürzlich aufgefundenes Isoleucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und andere; sämtlich optisch aktiv und in salzsaurer Lösung stärker rechts drehend als in neutraler, erschweren sie die Ermittlung des Zuckergehaltes in der Melasse durch Polarisation erheblich. Noch schlimmer sind sie als starke Melassebilder; stickstoffreiche Rübensäfte, wie sie besonders aus unreifen oder lange gelagerten Rüben erhalten werden, lassen sich schwer verarbeiten. Die Veredelung der Rübe hat sich nicht auf die Verminderung ihres Stickstoffgehaltes erstreckt, ohne Stickstoff wächst die Rübe nicht, und die heutigen Fabriksäfte sind nicht stickstoffärmer als früher; der Stickstoff gelangte zwar bei dem alten Preßverfahren reichlicher in die Säfte als bei der Diffusion, wurde aber durch die Knochenkohlenfiltration viel besser wieder entfernt, als es heute geschieht.

Bei dem heutigen Arbeitsverfahren werden etwa 30% vom Stickstoff des Diffusionssaftes bei der Scheidung und Saturation ausgefällt, die im Scheideschlamm als Dünger nutzbar gemacht werden; weitere 30—40% gehen beim Eindampfen des Saftes langsam als Ammoniak fort, dessen Nutzbarmachung wiederholt versucht, aber noch nicht gelungen ist. Etwa 20% vom Ganzen gelangen in die Melasse und schließlich in die Schlempe. Das ist nicht viel, aber dies wenige haben wir in der eingedickten Schlempe in sehr konzentrierter Form: von 0,2% N des Diffusionssaftes sind wir auf 4% N in der dicken Schlempe gekommen.

Wie nutzt man diesen konzentrierten Stickstoff am besten aus? Man kann die ganze Schlempe als Dünger auf den Acker bringen, was zuweilen geschieht, aber das ist unwirtschaftlich, denn auf diese Weise geht die Schlempepottasche verloren, deren Kaliwert man dem Acker viel billiger als Kainit gibt[1]); vielmehr ist seit Jahrzehnten das Ziel der Melasseindustrie, diesen Stickstoff gleichzeitig mit der Schlempepottasche in eine nutzbare Verbindung umzusetzen.

Es sind die erfindungsreichen Franzosen gewesen, welche 1877—1880 diesem Bestreben die erste praktische Folge gegeben haben. Auf Grund ausgezeichneter Studien des Chemikers V i n c e n t wurde in der Melassebrennerei C o u r r i è r e s in Nordfrankreich (Pas de Calais) eine große Anlage errichtet, welche mehrere Jahre in folgender Weise gearbeitet hat[2]). Man unterwarf die eingedickte Schlempe in liegenden eisernen Retorten bei Rotglut der trockenen Destillation, ähnlich wie es die Gasanstalten mit den Steinkohlen machen; dabei verbrennen die organischen Stoffe nicht, weil keine Luft zutritt, sondern werden durch die hohe Temperatur in einfacher zusammengesetzte Verbindungen aufgespalten, Gase und flüchtige Flüssigkeiten, die man auffängt; gleichzeitig gewinnt man die Schlempekohle als Rückstand wie bisher, nur enthält sie Kohlenstoff beigemengt, der ihren Wert aber nicht beeinträchtigt. Von den Destillaten kommen in Betracht Ammoniak, Methylamine, Methylalkohol und viele brennbare Gase. Besonders die M e t h y l a m i n e erregten das Interesse der Fachwelt in hohem Maße, jene substituierten Ammoniake, welche A. W. H o f m a n n 1849 synthetisch aus Ammoniak und Methylalkohol hergestellt hatte, die aber noch kostbare Präparate waren und bis heute geblieben sind. Sie stammten offenbar aus dem Betaïn der Schlempe, dessen Molekül aus den beiden Atomgruppen des Trimethylamins und der Essigsäure aufgebaut ist, aus denen es sich auch künstlich zusammensetzen läßt. Als Ausbeuten in der Fabrik wurden täglich aus 980 dz Melasse, neben 250 hl Alkohol von 90% und 100 dz Schlempekohle erhalten: 18 dz rohe Methylaminsalze, 16 dz Ammonsulfat, 10 dz Methylalkohol; dazu 40 dz Teer und viel Gase, die zum Heizen dienten. Dünnere Schlempen von 35° Bé. gaben vorwiegend Trimethylamin, dickere von 40° Bé. mehr Di- und Monomethylamin; daneben Propyl- und Isobutylamin.

Auf der Pariser Weltausstellung 1878 war diese Fabrikation das große Ereignis für die Chemiker, sie ist aber schon 1881 wieder eingegangen, nur in den Lehrbüchern hat sie noch ein Jahrzehnt fortbestanden. Man fand keine Verwendung für die Methylamine, und es ist ja immer ein großes Wagnis, eine Industrie auf Stoffe zu gründen, für welche noch kein Bedarf vorliegt. V i n c e n t hat dann die als solche unverkäuflichen Methylamine durch Salzsäure in Ammoniak und Chlormethyl gespalten und das Chlormethyl, ein bei —22° flüssiges Gas, in Kupfer- und Stahlzylindern verflüssigt in den Handel gebracht, 1 kg für 4 Fcs.; er suchte es für Kälteerzeugung zu verwenden, in kleinen Frigoriferen,

[1]) 100 kg Kali, K_2O, kosten im Kainit 12 M, in der rohen Schlempekohle 30—35 M.

[2]) S c h e i b l e r s Z. f. Rübenzuckerind. 1877, 401; 1879, 256; 1880, 2, 33; 1881, 2, 285; 1882 1, 49.

Digitized by Google

und statt des Äthers der damaligen Carrémaschinen, auch zum Methylieren in der Teerfarbenindustrie; aber für beide Zwecke fanden sich bald bessere Mittel. Auch der Versuch einer Fabrik in Croix 1879[3]), die käuflichen Methylamine durch Erhitzen in glühenden Röhren in Ammoniak und Blausäure zu zerlegen und letztere als Ferrocyankalium zu verwerten, hatte keinen Erfolg.

Man sieht mit Bedauern diese Versuche scheitern, welche außerordentlich anregend auf die Wissenschaft und Technik der Schlempe gewirkt haben und zugleich die Anfänge der Industrie der komprimierten Gase bilden. Erst mit Beginn des neuen Jahrhunderts ist es der inzwischen herangereiften deutschen chemischen Technik gelungen, das Problem der Verwertung des Schlempestickstoffs zu lösen.

Der Wurf gelang der Zuckerraffinerie Dessau, welche die Zuckerindustrie schon mit einer anderen Erfindung, der wichtigsten der Neuzeit, der Strontianentzuckerung, beschenkt hat. In mühevollen Jahren, 1871—1875, ist dieses Entzuckerungsverfahren der Melasse durch den 1897 verstorbenen Direktor Reichardt geschaffen und dann nach Hildesheim und anderen Fabrikationsstätten verpflanzt worden und hat bald alle anderen Verfahren aus dem Felde geschlagen. Seit 1894 hat die Dessauer Fabrik die Schlempefrage in Angriff genommen und sie nach 6jähriger Arbeit dadurch gelöst, daß sie nicht, wie die meisten Erfinder nach Vincent, das Hauptgewicht auf die Gewinnung von Ammoniak gelegt hat[4]), sondern auf das viel wertvollere Cyan, welches die Fabrik Croix bereits aus den reinen Methylaminen im Kleinen herzustellen versucht hatte, das nunmehr unmittelbar durch Überhitzen der rohen Schlempegase gewonnen wurde, wo es bisher übersehen war. Die Seele dieser Versuche[5]) ist neben den Direktoren der Dessauer Raffinerie (jetziger Direktor Venator) Herr Bueb gewesen, welcher soeben mit einer weiteren genialen Erfindung, den stehenden Gasretorten, an die Öffentlichkeit getreten ist. Wesentlich zu statten kam der Dessauer Fabrik die plötzliche starke Nachfrage nach Cyankalium für die Goldgewinnung; und so müssen wir zunächst einen kleinen Abstecher in das Gebiet des Cyans machen.

Der Engländer Mac Arthur Forrest führte um 1890 in den Goldminen Transvaals die Cyanidlaugerei ein[6]). Die dortigen Golderze mit z. B. 15—18 g Au in 1 t werden durch Pochwerksamalgamation entgoldet, sie werden in Pochwerken naß zerkleinert und mit Quecksilber behandelt, welches die Hauptmenge des Goldes, das „freie" Gold herauslöst. Das in Pyrite usw. eingeschlossene Gold bleibt im Pochschlamme, den „tailings", zurück, man zerlegt diese durch Schlämmprozesse in Grobes, Mittleres und Feines und zieht aus diesen Anteilen noch 5—3 g Au pro Tonne mit Vorteil durch eine Cyankaliumlösung heraus, welche große Lösungsfähigkeit für Gold, freies und gebundenes, besitzt, vorausgesetzt, daß es in feinster Verteilung vorhanden ist. Auch Silber, Kupfer und Zink lösen sich, aber langsamer. Man verwendet Cyankaliumlösungen von 0,5—0,05% Gehalt, und in dieser Verdünnung ist die giftige Substanz, zumal die Lösung stark alkalisch ist, für die Arbeiter ungefährlich. Aus der goldhaltigen Cyanidlauge wird das Metall durch Einstellen von frisch verbleiten Zinkspänen, oder nach Siemens & Halske durch den galvanischen Strom ausgefällt. Diese Cyanidlaugerei hat inzwischen auch in Australien und Nordamerika festen Fuß gefaßt und gewinnt stetig an Boden.

Hiermit entstand für die chemische Industrie Europas die Aufgabe, Cyankalium zu beschaffen, welches bis dahin nur in der Galvanostegie, zum Vergolden oder Versilbern eine bescheidene Rolle gespielt hatte. Den Rohstoff lieferten zunächst die Gasanstalten, welche die Spuren Cyan des rohen Leuchtgases in der trockenen Reinigungsmasse aufsammeln, hieraus stellt man Ferrocyankalium und aus diesem durch Schmelzen mit metallischem Natrium Cyankalium-Natrium her; 100 kg Steinkohlen liefern bis 100 g Cyankalium, d. h. 1 Promille. Dann setzte das fieberhafte Suchen der Erfinder nach neuen Verfahren ein, und von den neuen Synthesen haben zwei hauptsächlich glänzende Erfolge aufzuweisen: einmal das Natriumverfahren der Frankfurter Scheideanstalt, welche, vom Natrium und Ammoniak ausgehend, über Natriumamid und Dinatriumcyanamid in quantitativer Ausbeute ein unmittelbar verkäufliches Schmelzprodukt, ein hochprozentiges Cyannatrium gewinnt; und zweitens das Dessauer Verfahren, welches aus dem Schlempestickstoff zwar auf umständlicherem Wege, aber auch mit Umgehung des Ferrocyans, Cyannatrium erzeugt. Diese beiden Verfahren arbeiten höchst preiswürdig, ersteres, weil es seinen teuren Rohstoff (1 kg Na 2,85 M) in vollkommenster Weise umsetzt; letzteres, weil es einen wertlosen Abfall als Rohstoff verwendet. Durch diese beiden Verfahren ist die Herstellung des Cyankaliums und -natriums aus der Gasreinigungsmasse und überhaupt aus Ferrocyaniden unrentabel geworden, und der Schwerpunkt der Cyankaliumindustrie geht von England an Deutschland über; das deutsche Fabrikat kämpft trotz eines Differentialzolles in Transvaal erfolgreich mit dem englischen.

Englands Produktion an Cyankalium beträgt heute, nach zuverlässiger Privatmitteilung, wenigstens 4000 t. Deutschlands Ausfuhr an Cyanpräparaten (nach Abzug der Einfuhr) betrug:

	1886	1890	1895	1900	1904
Cyankalium	17 t à 3000 M	73 t à 3200 M	1119 t à 3200 M	1337 t à 1950 M	3288 t à 1300 M (663 t nach Ver. Staat.)
Ferrocyankalium	441 t „ 1600 „	306 t „ 1420 „	237 t „ 1600 „	378 t „ 1300 „	763 t „ 925 „
Ferrocyannatrium		80 t „ 1050 „	124 t „ 1250 „	107 t „ 980 „	410 t „ 700 „
Berliner Blau	535 t „ 1500 „	442 t „ 1700 „	607 t „ 2000 „	631 t „ 1310 „	607 t „ 1210 „
Wert Sa.	1 567 000 M	1 565 000 M	5 541 000 M	4 030 000 M	6 076 000 M

[3]) D. R. P. 9409.
[4]) Siehe besonders D. R. P. 15 751 (1880).
[5]) D. R. P. 86 913 (1894); 87 725 (1895); 104 953 (1898); 113 530 (1899); 122 280 (1900).
[6]) Vgl. J. Lövy, diese Z. 18, 947 und 984.

Digitized by Google

Die Ausfuhrzahlen für Cyankalium (welche stets das Cyannatrium einschließen) decken sich annähernd mit der Produktion, da nur wenig im Inlande bleibt. Die gewaltige Steigerung von 1895 zeigt das Erstarken der Cyanidlaugerei an; diejenige von 1904 das Erstarken der Synthesen, welche zugleich den Preissturz von 3200 M auf 1300 M pro Tonne zur Folge hatten. 1905 ist die Ausfuhr an Cyankalium auf 4002 t gestiegen, Wert à t 1160 M, wovon 2129 t nach Südafrika, 940 t nach den Vereinigten Staaten, 198 t nach Japan, 172 t nach Australien und 161 t nach Rußland gingen.

II.

Wir gehen nun über zu der Fabrikation von Cyannatrium und Ammonsulfat aus Schlempe, wie sie seit 1902 in Dessau und seit 1904 in einer zweiten größeren Anlage, der „Ammonia" in Hildesheim betrieben wird. Die Dessauer Schlempevergasungsanlage bildet mit der Dessauer Raffinerie ein Ganzes, sie verarbeiten jährlich 55 000 t Melasse und die daraus abfallenden 18 000 bis 20 000 t dicker Schlempe. Die Ammonia erhält die Schlempe von den Melasseentzuckerungsfabriken Hildesheim und Oschersleben, welche zusammen 90 000 t Melasse jährlich entzuckern (H. 55 000 t, O. 35 000 t) und daraus 30—32 000 t dicke Schlempe mit rund 4,0% N gewinnen. Die beiden Hildesheimer Fabriken gehören, wenn sie auch unter getrennter Direktion stehen, eng zusammen, wie in Dessau, sie beschäftigen etwa 700 Arbeiter und verbrennen jährlich 70—80 000 t Steinkohlen, fast doppelt soviel wie das ganze übrige Hildesheim. Ich beschreibe die Einrichtung der Ammonia in Hildesheim, soweit sie mir durch das Entgegenkommen des Herrn Direktors Dr. Kochendörfer und aus den Patentschriften bekannt geworden ist. Der Betrieb zerfällt in vier Abteilungen: 1. die Destillation der Schlempe, 2. das Überhitzen der Schlempegase, 3. die Kondensation des Ammoniaks und der Blausäure, 4. die Herstellung der Verkaufsware.

1. Zur Destillation der Schlempe dienen liegende Chamotteretorten, welche denen der Gasanstalten nachgebildet, aber größer als diese sind[7]). Im Retortenhause sind 112 Retorten, je 7 nebeneinander in einem Ofen eingemauert, s. Fig. 1 und 2. In der Mitte fließt die dicke Schlempe aus einem darüber stehenden Meßbehälter ein, 180 kg für eine Destillation; hinten führt ein Steigrohr mit Klappenverschluß die Gase und Teer in ein weites, auf den Ofen liegendes Rohr, in welchem sich der meiste Teer sammelt und seitlich abfließt, während die Gase weiter ziehen. Vorn sind die Retorten mit luftdicht schließendem Deckel versehen; hier wird die ausgeglühte Schlempekohle gezogen. Geheizt wird von der Feuerung b aus, durch Kohlen, hauptsächlich aber durch die von der Kondensation zurückkehrenden Gase, die reichlich zur Verfügung stehen und 2500—3000 Kal. Heizwert pro cbm besitzen. Eine Destillation dauert 3—4 h. Die Schlempekohle darf in der Retorte nicht schmelzen, weil dadurch viel Schwefelkalium entstehen und die Retorte rasch zerfressen werden würde; bei normalem Betriebe halten die Retorten ein Jahr und nach Erneuerung des Bodens nochmals solange. Man macht augenblicklich Versuche mit Chamotteretorten, welche innen mit (im elektrischen Ofen) geschmolzenem Korund überzogen sind — von der Adolfshütte bei Bautzen — und mit Stahlretorten. Die Schlempekohle enthält neben den üblichen Salzen mit vorherrschendem kohlensaurem Kali, 15—20% fein verteilten Kohlenstoff, sie wird in anderen Fabriken, z. B. in der zur Dessauer Raffinerie gehörenden Strontian- und Pottaschefabrik in Roßlau auf Pottasche verarbeitet. Der übelriechende Teer der Vorlage wird an Kokereien verkauft.

2. Die aus den Retorten abziehenden Schlempegase bestehen aus Wasserdampf, CO_2, CO, H, CH_4, wenig schweren Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Ammoniak, Methylaminen und Methylalkohol, sie enthalten aber so gut wir gar kein Cyan. Zum „Cyanisieren" gelangen sie in einen großen Schamottstein-Überhitzer, Fig. 3, der durch Generatorgase zuvor auf 1000° erhitzt worden ist; beim Durchstreichen der Gase durch das heiße Gemäuer entsteht reichlich Blausäure[8]).

Wie so oft, ist hier die Technik der Wissenschaft vorausgeeilt. Für die Entstehung dieser Blausäure fehlt es bisher an einer genügenden Erklärung. Man weiß schon lange, daß aus Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen bei hoher Temperatur, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, Blausäure entsteht; man weiß auch schon, aus D. R. P. 9409 der Gesellschaft Croix, daß insonderheit die Methylamine, wenn sie dampfförmig durch rotglühende Röhren geleitet werden, Ammoniak und Blausäure bilden. Man kann für diese Umsetzung eine Gleichung aufstellen: $2CH_3NH_2 = NH_3 + HCN + CH_4 + H_2$; aber eine Erklärung ist damit nicht gegeben. Durch zahlreiche Versuche im Kleinen und im Großen ist ermittelt worden, daß außer der

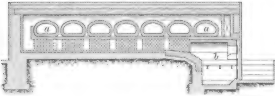


Fig. 1.

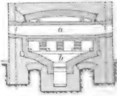


Fig. 2.

[7]) Vgl. D. R. P. 87 725.

[8]) Vgl. D. R. P. 87 725 u. 113 530.

Digitized by Google

Temperatur der Gehalt der Gase an H, CH_4 und H_2O von großem Einfluß auf die Ausbeuten an Blausäure ist, daß zu hohe Temperatur die Blausäure wieder zerstört, und daß mit der Bildung der Blausäure im Überhitzer die Methylamine verschwinden, während der Ammoniakgehalt ziemlich unverändert bleibt; man kennt also empirisch die Bedingungen, unter denen man aus den gegebenen Schlempegasen die besten Ausbeuten erzielt. Die Ausbeuten werden sich aber sicher steigern lassen, sobald man den Vorgang des „Cyanisierens" wissenschaftlich beherrschen wird. Das Gas, welches den Überhitzer verläßt, hat z. B. folgende Zusammensetzung:

7 Vol %	Blausäure
7 „ „	Ammoniak
8 „ „	Kohlenwasserstoffe, meist CH_4
12 „ „	Wasserstoff
18 „ „	Kohlenoxyd
24 „ „	Kohlensäure
24 „ „	Stickstoff
100 Vol %	

gemessener Gasvolumina mittels einer Mischung von Ätznatron und Eisenvitriol und Titrieren des Ferrocyans mit Zinksulfat.

3. Absorption. Wir denken nun zuerst an die große Giftigkeit der Blausäure und fragen, ist eine derartige Fabrikation, welche ein 7%iges Blausäuregas in 500 mm-Rohren durch weite Räume fortleitet, überhaupt möglich ohne Gefahren für das Fabrikpersonal? Ich habe daran gezweifelt, als ich zum ersten Male die Fabrik betrat, aber bei öfteren Besuchen überzeugte ich mich, daß die heutige Technik jede Gefahr mit Sicherheit ausschließt, und niemals konnte weder in den Fabrikräumen, noch in den Schornsteingasen die geringste Spur Blausäure aufgefunden werden. Am besten ergibt sich die Gefahrlosigkeit des Betriebes aus den langjährigen Erfahrungen namentlich der Dessauer Fabrik und der die Fabrik überwachenden Ärzte. Das ganze Rohrsystem von den Retorten bis zur letzten Absorption steht unter Luftverdünnung; zwei eingeschaltete Gassauger (nebst ebensoviel Reserven) stellen einen Unterdruck von zusammen 150 mm Quecksilbersäule her, so daß an jedem

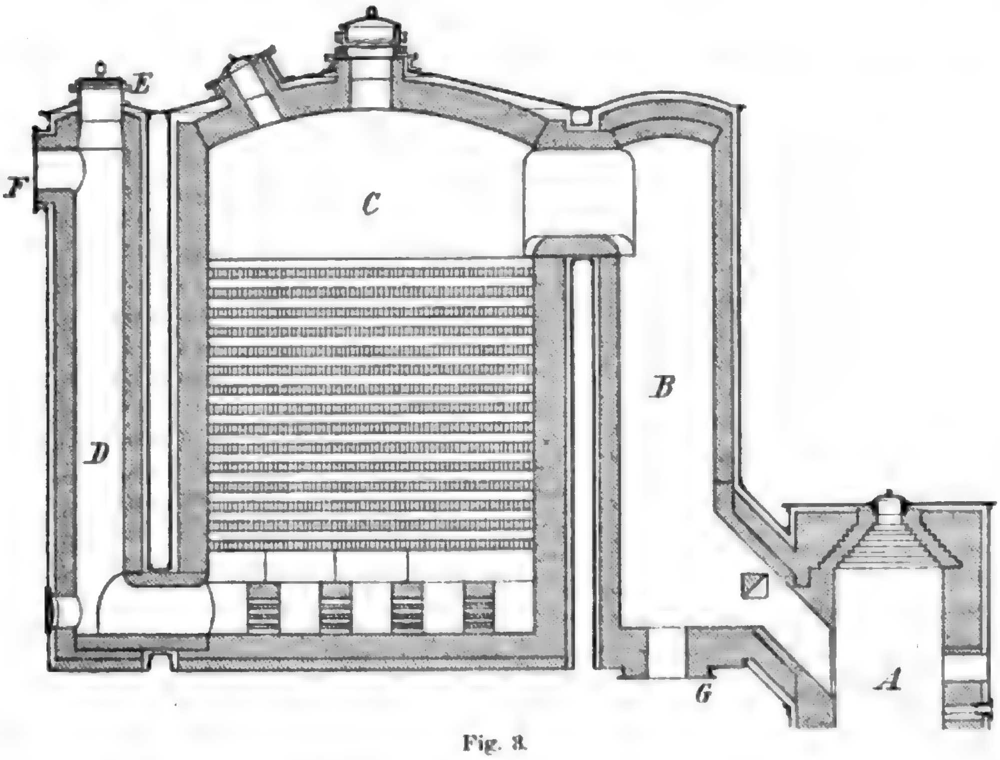


Fig. 3.

Im Überhitzen wird reichlich Kohlenstoff abgeschieden.

Die Einrichtung der Überhitzer ist verschieden. Bei Fig. 3 streichen die Heizgase vom Gaserzeuger (Generator) A durch B C D und entweichen bei E, von wo sie in den gemeinsamen Fuchs abgesaugt werden. Nach Abstellung der Heizgase (welche auch den abgelagerten Kohlenstoff verbrennen) ziehen die Schlempegase in entgegengesetzter Richtung von F nach G durch den heißen Raum. Mit sinkender Temperatur, die durch Le Châtelierpyrometer registriert wird, nimmt der Gehalt an Blausäure ab, und man stellt die Schlempegase auf einen zweiten, inzwischen geheizten Überhitzer. Zwei Überhitzer sind abwechselnd im Betriebe, und ein dritter steht in Reserve. Der Gehalt an Blausäure wird ständig untersucht durch Absorption

Apparate eine vorgeschriebene Druckverminderung herrscht, die an einzelnen Manometern und außerdem noch an einer Druckzentrale ständig angezeigt wird. Bei etwaigen Undichtigkeiten kann also kein Gas aus-, sondern nur Luft eintreten. Auch hier hat wieder die Gasanstalt als Vorbild gedient; sie hat ja auch mit dem giftigen Kohlenoxydgase zu tun (wenn es auch der Blausäure an Giftigkeit nachsteht) und weiß damit umzugehen; und jeder Kohlengasgenerator erzeugt Heizgase, die bis 50% Kohlenoxyd enthalten und anstandslos sogar unter Atmosphärendruck fortgeleitet werden.

Der vom Überhitzer abgesaugte Gasstrom hat nun eine Reihe von Kühl-, Wasch- und Absorptionsapparaten zu passieren, deren Aufgabe es ist, die wertvollen Bestandteile, nämlich die Blausäure und das Ammoniak, möglichst frei von Verunrei-

nigungen aufzufangen, und zwar die Blausäure mit solchen Lösungsmitteln, welche bei der weiteren Verarbeitung direkt zum marktfähigen Cyannatrium führen. Das ist nun die schwierigste Aufgabe für die gesamte Cyanindustrie gewesen, weil die Cyanalkalien in wässeriger Lösung wenig beständig sind; und noch vor 10 Jahren kannte man keinen anderen Weg, als den über die kochbeständigen Ferrocyanide. So hat auch Dessau anfangs gearbeitet; man leitete die cyanisierten Gase, noch ammoniakhaltig, durch eine konz. Eisenvitriollösung, wie es heute die Gasanstalten mit dem blausäurearmen Steinkohlengas nach Bueb (D. R. P. 112 459) machen, und erhielt dabei den „Blauschlamm", eine unlösliche Ferrocyanammonverbindung von der Zusammensetzung $2NH_4Cy + FeCy_2$ oder $(NH_4)_6Fe.(FeCy_6)_2$[9]), welche dann in Ferrocyannatrium und weiter durch Schmelzen mit Natrium in Cyannatrium übergeführt wurde. Erst später ist es gelungen, die Blausäure direkt in Cyannatrium umzuwandeln. Wie dies heute im einzelnen geschieht, ist natürlich Fabrikgeheimnis, man darf aber wohl annehmen, daß man zunächst Ammoniak mit Schwefelsäure absorbiert, und daß die Blausäure als Cyannatriumlösung gewonnen wird, die man trotz ihrer Zersetzlichkeit eindampft. Die schließlich übrig bleibenden Gase kehren, durch Gassauger fortbewegt, zu den Retortenöfen zurück, wo sie als willkommener Heizstoff dienen, und wo zugleich alle riechenden Bestandteile verbrannt und unschädlich gemacht werden.

4. Das fertige Cyanid kommt gewöhnlich in geschmolzenen Kuchen, neuerdings auch in losen Kristallen als 98—100%iges Cyankalium in den Handel. In Wirklichkeit ist es heute fast immer das Natronsalz, und da der Cyangehalt des NaCy zu dem des KCy sich wie 100 : 75,3 verhält, so besteht das „100%ige" Cyanid aus 75,3% NaCy und 24,7% Fremdsalzen, Carbonat, Ätznatron, Cyanat und Chlorid. Man stellt nun aber schon reine Präparate, von 128—130% Gehalt auf Cyankalium berechnet, her, insonderheit gelingt dies leicht nach dem Natrium-Schmelzverfahren der Frankfurter Scheideanstalt; selbst diejenigen Fabriken, welche mit Lösungen arbeiten, wie die Staßfurter Chemische Fabrik, die Dessauer Raffinerie und die Ammonia, sind nach den Patentschriften imstande, die Cyanidlösung im Vakuum ohne erhebliche Zersetzung einzudampfen und das Cyanid durch fraktionierte Kristallisation von Fremdsalzen, insonderheit vom Carbonat zu trennen.

Arbeitet man mit dem Kalisalz, so fällt das in konz. Pottaschelösung schwer lösliche Cyankalium vor dem Carbonat aus, und zwar stets wasserfrei[10]), dampft man dagegen die Natronsalze ein, so kristallisiert zuerst Natriumcarbonat aus, und aus den reineren Mutterlaugen fällt das Cyannatrium in der Kälte mit 2 Mol. Kristallwasser (das schwierig zu entfernen ist), bei Temperaturen über 30% dagegen das wasserfreie Cyanid in Kriställchen, die sich gut schleudern lassen[11]). Schließlich wird das trockne Cyanid eingeschmolzen und die dunkelrotglühende Schmelze in eisernen Filtriertiegeln mittels Druckluft durch eine Filtriermasse hindurchgepreßt, so daß es wasserhell abläuft und zu schneeweißen Kuchen von 50 kg und mehr Gewicht erstarrt.

5. Von den vielen interessanten Einzelheiten der neuen Schlempeverarbeitung greife ich noch einige heraus. Die überhitzten Schlempegase enthalten u. a. viel Naphtalin und Acetonitril nebst Homologen. Ersteres ist ein alter Bekannter der Gasanstalten, die ein Lied davon zu singen wissen, wie schwierig die Kondensation dieses zwar festen, aber ungemein flüchtigen Kohlenwasserstoffes ist. Das Acetonitril, $CH_3.CN$, ist das nächste Homologe der Blausäure, und seine Entstehung aus den Methylverbindungen der Schlempe ist nicht auffallend, sie ist auch Vincent schon bekannt gewesen. Acetonitril ist eine Flüssigkeit von 82° Siedepunkt, mit Wasser mischbar, von

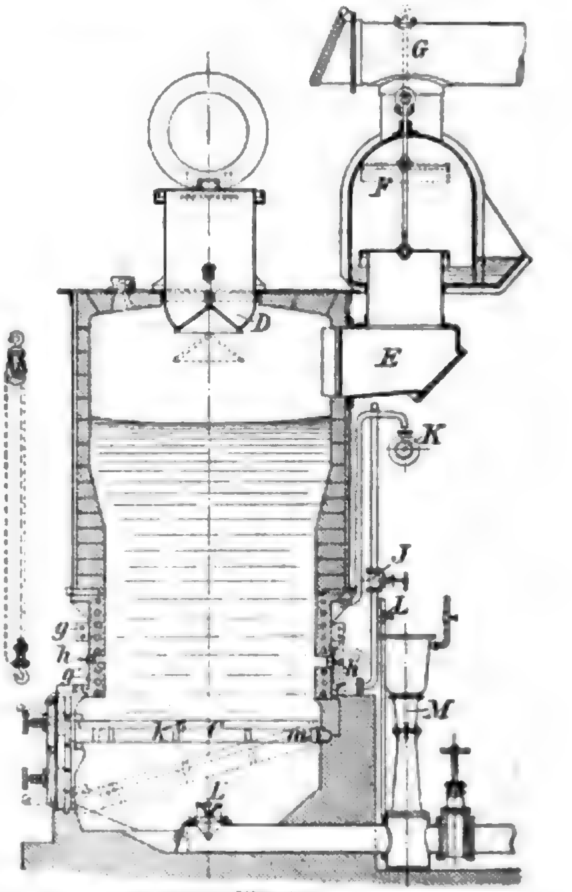


Fig. 4.

schwach süßlichem Geruche, nicht giftig. Ein Teil davon geht durch alle Kühl- und Waschapparate hindurch und kann sich schließlich als essigsaures Salz im Cyannatrium finden.

Ein kleiner Teil des Schlempestickstoffes geht in Pyridin über. Diese Base wird mit dem Ammoniak von der Schwefelsäure gebunden, man kann sie aber vom Ammoniak trennen, wenn man die schwach alkalisch gehaltene Lösung abdestilliert; es geht dann Pyridin als schwächere Base zuerst fort. Man konzentriert die wässerige Pyridinlösung in Kolonnenapparaten und salzt die reine Base als ölige Flüssigkeit durch festes Ammoniumsulfat aus. Da an Pyridin für Denaturierungszwecke Mangel herrscht, so ist diese neue Quelle, die leicht 50 kg und mehr täglich liefert, sehr willkommen.

Ferner sei ein interessanter Braunkohlen-Gaserzeuger, System Turk, erwähnt, welcher auf der Ammonia aus Braunkohlen ein

[9]) Diese Z. 18, 1098 u. 1323 (1905).
[10]) D. R. P. 51 562, 125 572, 130 284.
[11]) D. R. P. 111 154.

Digitized by Google

schönes Mischgas von 1250 Kal. liefert. Der heißeste Teil des Ofenschachtes wird von einem zweiteiligen, 1 m hohen Gußeisenringe gg, Fig. 4, gebildet, in welchem zur Kühlung schmiedeeiserne, von Wasser durchflossene Kühlrohre eingegossen sind. Hierdurch wird ein Anschmelzen von Schlacke an der Ofenwand verhindert. In dem abgeschlossenen Raume unter dem Roste C wird durch die Rohre MLL_1 Primärluft und reichlich Wasserdampf eingeblasen. Zum Abschlacken kippt man den Rost vorn herunter, nachdem in die Spaltöffnungen bei hh_1 einen Hilfsrost eingeschoben ist, der die Kohlenfüllung trägt, bis die Schlacken unten herausgezogen sind. D ist der Fülltrichter mit doppeltem Verschluß, E F der Gaskanal. Das Gas darf nicht zu stark abgekühlt werden, damit seine teerigen Bestandteile dampfförmig bleiben.

Einen noch nicht ganz gehobenen Übelstand der Schlempefabriken, sowohl in Dessau, wie in Hildesheim, bilden die üblen Gerüche, welche besonders dem Teer der Retorten anhaften. Unter denselben Gerüchen leiden in noch stärkerem Maße alle Fabriken, welche die Schlempe in offenen Flammöfen zu Schlempekohle verbrennen, und die Dessauer Raffinerie hat seinerzeit als wichtiges Ziel angesehen, durch die Schlempeverkohlung in geschlossenen Retorten diese Gerüche möglichst zu beseitigen[12]. Wenn diese berechtigte Erwartung noch nicht ganz erfüllt ist, so liegt das an der außerordentlichen Riechbarkeit dieser chemisch nicht greifbaren Stoffe, die übrigens nach den 12jährigen Dessauer Erfahrungen bei ihrer unendlichen Verdünnung in den Abgasen nicht gesundheitsschädlich sind. Die Ammonia leitet alle riechenden Abgase in Feuerungen, ehe sie in den 75 m hohen Schornstein eintreten, und sie hat von Anfang an geruchlose und namentlich völlig cyanfreie Schornsteingase erzielt; sie ist weiter unausgesetzt bemüht, unbeabsichtigtes Austreten von Gasen aus den Retorten usw. unmöglich zu machen und auch kleinere Quellen von Gerüchen zu verstopfen, so daß die bisher verstimmten Bewohner Hildesheims hoffentlich bald zufriedengestellt werden. Aber eine große vielgegliederte Fabrik braucht zur feineren Einstellung ihres Betriebsmechanismus Zeit, da jede kleine Änderung auf einer Station andere Stationen in Mitleidenschaft zieht. Besondere Sorgfalt ist auf die Reinigung der Abwässer zu verwenden, es darf natürlich keine Spur Cyan in die Flüsse oder in den Boden gelangen.

Zum Schlusse soll eine Stickstoffbilanz gezogen werden, die leider noch zu wünschen übrig läßt. Von dem Stickstoff der Schlempe geht etwa die Hälfte verloren, indem zum Teil in den Retorten, zum Teil in den Überhitzern Stickstoff als Element abgespalten wird. Es ist die nächste Aufgabe der neuen Industrie, diesen Verlust zu verringern. Ein Viertel des Schlempestickstoffes etwa wird als Cyannatrium und ebensoviel als Ammoniumsulfat gewonnen. Die Ammonia in Hildesheim ist konzessioniert für eine jährliche Produktion von 1500 t Cyankalium und 1500 t Ammoniumsulfat, die zusammen einen Wert von über 2 Mill. M. besitzen, ein Wert, der aus einem bisher wertlosen Rohstoffe durch Intelligenz und Beharrlichkeit neu geschaffen worden ist, und der nicht bloß der unmittelbar beteiligten Industrie, sondern auch der Zuckerrüben bauenden Landwirtschaft zugute kommt.

[12]) D. R. P. 81 401 (1893) u. 86 913 (1894).

Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung.

Von D. Stavorinus-Amsterdam.

(Eingeg. d. 17./3. 1906.)

In der Literatur wird ohne Ausnahme angegeben, daß zum Tüpfeln ein spezielles Tupfreaktionspapier (meistens Nr. 601 der Firma Carl Schleicher & Schüll) gebraucht wird, nebst verd. Eisenchloridlösung zum Feststellen des Endpunktes.

Auf dem hiesigen Wester Gaswerk werden die Cyanreinigungslaugen in eigener Fabrik auf Gelbkalium verarbeitet. Die Kontrolle des Betriebs erfördert eine Unzahl Cyanbestimmungen, wobei aber ein kleiner Kniff das Tüpfeln sehr beschleunigt.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das dicke Filtrierpapier Nr. 598 der Firma Carl Schleicher & Schüll noch eine geringe Spur Eisen enthält, welche aber ausreicht zur Hervorrufung der Blaureaktion. Man braucht nur mit der (ja immer sauren) zu prüfenden Lösung auf dieses Papier zu tüpfeln, um nach zwei oder drei Minuten den Endpunkt abzulesen. Das Filtrieren der Lösungen geht auf diese Weise ungemein rasch vor sich.

Schon einige Jahre gebrauchen wir in dem hiesigen Laboratorium kein anderes Reaktionspapier, ohne daß die Reaktion jemals versagt hätte.

Über Schwefelfarbstoffe.

Von P. Friedländer[1]).

(Eingeg. d. 20./3. 1906.)

Die Beobachtung, daß beim Erhitzen zahlreicher aliphatischer Verbindungen namentlich von komplizierterer Zusammensetzung mit Schwefel und Schwefelnatrium gelbbraune Substanzen auftreten, die in Schwefelnatriumlösung Baumwolle direkt ohne Beize mit überraschender Echtheit anfärben, ist bekanntlich ziemlich alt und führte schon Anfang der 70iger Jahre zu der fabrikmäßigen Darstellung des sogenanten Cachou de Laval aus Sägespänen durch E. Croissant und L. Bretonnière. Das Produkt findet auch heute noch Verwendung, wenn sich sein Konsum auch in bescheidenen Grenzen bewegt, aber weitere Konsequenzen wurden zunächst aus der Reaktion nicht gezogen, die weder in technischer, noch in wissenschaftlicher Hinsicht erhebliches Interesse zu bieten schienen.

Es ist das Verdienst R. Vidals, etwa 20 Jahre später (1893) in einer größeren Anzahl von Patenten darauf hingewiesen zu haben, daß auch aromatische Verbindungen, und zwar nament-

[1]) Referat über einen Vortrag, gehalten im Frankfurter Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.

Digitized by Google

lich Amine und Phenole resp. Aminophenole, durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelnatrium in technisch verwertbare Farbstoffe übergeführt werden können. Mit dem Cachou de Laval teilen diese aromatischen Schwefelfarbstoffe die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, die Löslichkeit in Schwefelnatriumlösung, sowie die technisch ausschlaggebende Eigenschaft, aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle direkt echt zu färben; sie unterscheiden sich vorteilhaft durch die sehr viel größere Intensität der Färbung, welche gestattet, tiefbraune bis blauschwarze Nuancen zu erzeugen. Die Zahl der aromatischen Verbindungen, die Vidal in seinen Patenten als Ausgangsmaterialien für die Darstellung dieser Schwefelfarbstoffe für geeignet erklärte, war bereits eine außerordentlich große, und es darf nicht Wunder nehmen, daß er nicht alle mit gleicher Sorgfalt bearbeitete. So kam es, daß das von ihm in erster Linie protegierte Vidalschwarz aus p-Amidophenol resp. p-Amido-o-kresol (aus dem p-Nitrosokresol des Steinkohlenteer-o-kresols) bald durch analoge von anderer Seite dargestellte Produkte überholt wurde und es zu keinem recht nachhaltigen Erfolg brachte. Hat sich doch auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe neben den Vidalschen Patenten noch Raum ergeben für mehrere hundert andere, denn es gibt in der Tat kaum eine aromatische Substanz, welche nicht bei geeigneter Behandlung mit Schwefelnatrium und Schwefel in einen „Schwefelfarbstoff" überführbar wäre.

Außer der grundlegenden Beobachtung über die Bildung von Schwefelfarbstoffen aus aromatischen Verbindungen verdanken wir Vidal aber auch noch theoretische Spekulationen über ihre Konstitution und die chemischen Vorgänge ihrer Entstehung, die zwar etwas phantastisch und durch Experimentaluntersuchungen ungenügend gestützt erscheinen, aber eines richtigen Kerns nicht entbehren.

Vidal ging von der Ansicht aus, daß sich unter den Bedingungen der Schwefelnatriumschmelze (bei höherer Temperatur) p-Amidophenole und analoge Verbindungen zunächst zu Diphenylaminderivaten kondensieren, welche dann bei der Einwirkung von Schwefel (resp. Natriumpolysulfiden) in mehr oder weniger komplizierte Thiodiphenylaminderivate übergehen. In der weiteren Verfolgung dieses Gedankens hat dann Vidal für den schwarzen Farbstoff aus p-Amidophenol auch eine Strukturformel aufgestellt, die allerdings meiner Ansicht nach den charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffs nicht gerecht wird. Immerhin war die Bildung von Diphenylaminkomplexen in vielen Fällen durchaus plausibel, und auch spätere Beobachtungen haben nicht wenige Fälle für die überraschend leichte Entstehung dieser Atomgruppierung kennen gelehrt, die sich beispielsweise aus 2,4-Diamidophenol schon beim Kochen mit einer wässerigen Natriumpolysulfidlösung zu bilden scheint. (D. R. P. 117 921 A.-G. für Anilinfabrikation). Man durfte sich fragen, ob die Bildung eines derartigen Schwefelfarbstoffs nicht leichter von statten gehen würde, wenn man als Ausgangsmaterial bereits fertige Diphenylaminderivate verwandte, und der Versuch rechtfertigte diese Überlegung aufs beste.

Es folgte die von L. Cassella & Co. inaugurierte Ära des Immedialschwarz aus Dinitrooxydiphenylamin, an das sich schnell zahlreiche andere Diphenylaminderivate anschlossen.

Für die technische Darstellung dieser Ausgangsprodukte standen zwei Wege offen: Nitrodiphenylaminderivate konnten in glatter Reaktion durch Einwirkung von nitrierten Chlorbenzolen (Chlorbenzolsulfo-, -carbonsäuren) mit reaktionsfähigem Chlor auf aromatische Amine (Aminophenole usw.) erhalten werden. Amino- und Oxydiphenylaminderivate sind als Leukobasen von Indophenolen leicht zugänglich, die auch als solche der Schwefelung unterworfen werden können.

Resultieren aus den Nitrodiphenylaminderivaten vorzugsweise schwarze Schwefelfarbstoffe, so ließen sich die Amidooxydiphenylamin- und deren N-Alkyl- und Arylderivate bei vorsichtiger Schwefelung in blaue Farbstoffe überführen, als deren wertvollste Repräsentanten hier die verschiedenen Immedialindone, Immedialreinblau usw., die blauen Katigen- und Pyrogenfarbstoffe hervorgehoben seien. Als aus intermediär gebildeten Diphenylaminderivaten entstanden dürfte hier auch das wichtige Schwefelschwarz T der A.-G. für Anilinfabrikation (Thiophenolschwarz der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel) aus Dinitrophenol, und das schöne Thionblau von Kalle & Co. genannt werden. Sehr bald gelang es dann auch, die blauen Schwefelfarbstoffe nach Grün zu nuancieren, namentlich durch Zusatz von Kupfersalzen zur Schwefelnatriumschmelze.

Aber durchaus nicht alle Diphenylaminderivate liefern in der Schwefelnatriumschmelze schwarze oder blaue Farbstoffe; es wurde schon früh beobachtet, daß namentlich bei Anwesenheit m-substituierender (nicht abspaltbarer) Gruppen braune Produkte von so völlig abweichendem Habitus auftreten, daß dabei ein prinzipiell abweichender Verlauf der Reaktion äußerst wahrscheinlich erscheint. Offenbar verwandte braune, gelbbraune und schließlich auch fast reingelbe Farbstoffe, wurden auch bei der Schwefelung einfacherer aromatischer Verbindungen beobachtet. Die Industrie bevorzugt für die Herstellung dieser Nuancen gegenwärtig m-Diamine und deren Kernsubstituenten (mit einer o-ständigen CH_3-Gruppe [Toluylendiamin] resp. die Alkylderivate [Formyl, Acetyl usw.]) derselben als Ausgangsprodukte, entweder für sich allein oder in Mischung mit anderen Basen, wie Benzidin. Die bereits zahlreich im Handel befindlichen Marken von Immedial-, Thion-, Thiogen-, Eklips-gelb, -orange und -braun lassen bei gleichen färberischen Eigenschaften allerdings noch den hohen Grad von Echtheit vermissen, durch den wir bei den blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen verwöhnt sind.

Wurde so der Kreis der Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Schwefelfarbstoffen in den letzten Jahren erheblich erweitert, so sind für diese Zeit auch in den Darstellungsmethoden nicht unwesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Das von Vidal in der Mehrzahl der Fälle angewandte Verfahren war etwas roh und schablonenhaft. Die bei höherer Temperatur zur Trockne erhitzte Reak-

Digitized b

tionsmasse kam als solche mitsamt den in ihr enthaltenen anorganischen Schwefelverbindungen in den Handel. Aber schon früh konnte die Tatsache konstatiert werden, daß das Erhitzen zur Trockne in manchen Fällen auf die Farbstoffbildung ohne Einfluß ist, so bei dem Schwefelschwarz aus Dinitrophenol, wo sich die Reaktion vollzieht, ohne daß man das Kristallwasser des Schwefelnatriums zu verdampfen braucht (L. Cassella & Co., franz. Patent 259 509 und 267 343), ja es ließ sich zeigen, daß selbst in wässerigen Lösungen von Schwefelnatrium und Schwefel beim Siedepunkt von etwa 100° die Farbstoffbildung zu Ende geführt werden kann (D. R. P. 127 835), eine Beobachtung, die bei blauen Schwefelfarbstoffen einen einheitlicheren Verlauf der Reaktion ermöglichte. Endlich ließen sich die entstandenen Farbstoffe durch Ausblasen mit Luft oder Ausfällen mit Säure aus der Lösung der Reaktionsmasse in sehr viel reinerer und konzentrierterer Form gewinnen:

Das fast ausschließlich in der Patentliteratur vorliegende Beobachtungsmaterial hat sich auf diesem Gebiet in den letzten Jahren ganz außerordentlich vermehrt, und es läßt sich die Frage aufwerfen, ob sich bereits Schlußfolgerungen ziehen lassen zur Aufklärung der chemischen Vorgänge, die bei der Bildung der Schwefelfarbstoffe stattfinden. Lassen sich bereits Strukturformeln aufstellen und wenn ja, gestatten dieselben ein zielbewußteres und systematischeres Arbeiten als bisher?

Wenn es gestattet ist, sich hier vorwiegend auf Analogiebeispiele zu stützen und auf ein noch kaum vorhandenes analytisches Fundament zu verzichten, dürfte sich die Frage schon bejahen lassen.

Zunächst erscheint die Festigkeit, mit welcher Schwefel in Schwefelfarbstoffen gebunden ist, durchaus dafür zu sprechen, ihn an Benzolkohlenstoffatome gebunden anzunehmen. Mit der Farbstoffbildung ist demnach eine Schwefelung von Benzolderivaten verbunden, resp. sie geht der Farbstoffbildung voraus, bei welcher man in erster Linie an eine direkte Substitution von Wasserstoffatomen durch SH-Gruppen denken wird. Die am leichtesten oxydierbaren Ausgangsmaterialien, Amido- und Diamidophenole usw., werden auch am leichtesten geschwefelt, aber gerade die Leichtigkeit der Reaktion und die Veränderlichkeit der primären Reaktionsprodukte erschwert hier wie auch beim Sauerstoff den Einblick, der sich besser aus dem Verhalten beständigerer aromatischer Verbindungen gegen Schwefel gewinnen läßt. Nun wird sowohl Anilin wie Phenol von Schwefel bei höherer Temperatur fast ausschließlich in der o-Stellung substituiert (o-Anilindisulfid, Thiobrenzkatechin), und es ist sehr naheliegend einen analogen, nur leichter von statten gehenden Reaktionsprozeß, der sich überdies wiederholen kann, auch bei Amidophenolen usw. anzunehmen. Bei p-Amido-p-oxydiphenylaminen dürfte die Phenolseite leichter geschwefelt werden als der Anilinrest.

Aromatische Schwefelderivate können sich aber auch bei zwei anderen, hier ebenfalls praktisch in Betracht kommenden Vorgängen bilden. Es ist bekannt, daß Chinone resp. Chinonimide direkt Schwefel (in Form von Thioschwefelsäure) bis zu 4 Atomen addieren, und ein analoger Prozeß scheint mir auch bei der Schwefelung von Indophenolen nicht ausgeschlossen, wenn man die Annahme macht, daß die e r s t e n Reduktionsprodukte derselben noch chinoider Natur und nicht Diphenylaminderivate sind. Endlich ist in letzter Zeit auch wiederholt ein Ersatz von Halogen durch Schwefel beobachtet worden (z. B. D. R. P. 165 126, 165 127), wobei freilich das Halogen sich in einem chinoiden Komplex befinden muß (Chloranil, Indophenole aus o-Chlorphenol und -naphtol resp. o,o-Dichlorphenol) entsprechend der größeren Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Halogene.

Welche dieser Möglichkeiten bei den verschiedenen Schwefelfarbstoffdarstellungen als erste Phase anzunehmen ist, entzieht sich vorläufig meist der Beurteilung. In allen Fällen werden aber zunächst aromatische Merkaptane oder Polymerkaptane (in o-Stellung zu N oder O) auftreten, die sich allerdings als solche nicht nachweisen lassen, da sie leicht in weitere Kondensationsprodukte übergehen.

In welcher Richtung diese Kondensationsvorgänge der primär gebildeten Merkaptane verlaufen, läßt sich bis jetzt nur vermuten, allerdings mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit.

Bei Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminderivaten oder aromatischen Verbindungen, die zur Diphenylaminbildung disponiert sind, darf man wohl mit großer Sicherheit annehmen, daß ein in o-Stellung zur NH-Gruppe eintretendes SH das Molekül zu einem stabilen T h i o d i p h e n y l a m i n k o m p l e x zusammenschließt, für dessen überraschend leichte Entstehung in der Methylenblaugruppe ja zahlreiche Beispiele vorliegen. Überdies ist das Vorhandensein dieser Gruppierung bei einem Repräsentanten der offenbar zusammengehörigen **b l a u e n und s c h w a r z e n Schwefelfarbstoffe** auch direkt nachgewiesen: R. G n e h m erhielt beim Bromieren von Immedialreinblau (unter Eliminierung von Schwefel) Tetrabrommethylenviolett.

Bei den aromatischen Verbindungen, welche bei der Schwefelung gelbe bis braune Farbstoffe liefern, kann an die Bildung eines Thiodiphenylaminrings nicht gedacht werden. Es ist auffallend, daß diese Ausgangsprodukte durchgängig aliphatische Seitenketten, teils im Benzolkern (CH_3), teils am Stickstoff der Amidogruppen enthalten müssen, um brauchbare Resultate zu liefern, mithin sehr wahrscheinlich, daß diese an der Reaktion teilnehmen. Berücksichtigt man gleichzeitig, daß Schwefel den Benzolkern zu der hier stets vorhandenen Amidogruppe in der o-Stellung substituiert, so ist für die Beteiligung der Seitenketten kaum eine andere Möglichkeit, als durch die Bildung eines Thiazolringes

gegeben, dessen Anwesenheit bei einem Schwefelfarbstoff zwar noch nicht nachgewiesen werden konnte, aber mit Rücksicht auf die Bildung von Dehydrothiotoluidin und Primulin aus p-Toluidin und Schwefel, von Thiazolringen aus Acetanilid oder Amidobenzylidenverbindungen, z. B. D. R. P. 165 126, 165 127, außerordentlich plausibel erscheint.

Digitized by Google

Diese beiden Kondensationsvorgänge tangieren aber nur e i n e SH-Gruppe, und wenn auch a priori die Annahme durchaus zulässig erscheint, daß sich derartige Vorgänge wiederholen, d. h. größere Moleküle mit mehreren Thiodiphenylamin- oder Thiazolkomplexen (wie in Primulin) auftreten, werden doch immer noch SH-Gruppen als solche unkondensiert übrig bleiben. Das Endresultat dieser Spekulationen, deren experimentelle Begründung zweifellos viel zu wünschen übrig läßt, wäre dann, die beiden bisher dominierenden Typen von blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen einerseits, die von gelben bis braunen andererseits als M e r k a p t a n e resp. als P o l y m e r k a p t a n e von Thiazin- (Thiodiphenylamin) resp. von T h i a z o l farbstoffen aufzufassen.

Mit dieser Auffassung, und nur mit dieser, scheinen mir aber nicht nur die eben entwickelten genetischen Bildungsverhältnisse, sondern namentlich auch die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe selbst in Einklang zu stehen.

Die Handelsprodukte sind fast durchgängig in Wasser, Alkalien und Säuren, sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und charakterisieren sich schon hierdurch vom Standpunkt des organischen Chemikers als hochmolekular. Wir können sie als unlösliche D i s u l f i d e auffassen, die aus den ursprünglich in der Farbstoffschmelze oder -lösung enthaltenen Merkaptanfarbstoffen durch die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs beim Ausblasen oder Erhitzen zur Trockne entstanden sind. Umgekehrt werden sie durch Schwefelnatrium und andere alkalische Reduktionsmittel (Hydrosulfit usw.) wieder in Merkaptane übergeführt, die von wässerigen Alkalien leicht aufgenommen werden. (Die alkalischen Lösungen zeigen die charakteristische Reaktionsfähigkeit alkalischer Merkaptanlösungen gegen Halogenalkyle.) Die Reduktion läßt sich bei energischerer Einwirkung aber noch weiter führen, es resultieren aus verschiedenen blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen schließlich fast farblose Lösungen, in denen die Merkaptane von Leukoverbindungen der Thiazinfarbstoffe anzunehmen sind. Sulfite und Bisulfite wirken auf die meisten (Disulfid-) Schwefelfarbstoffe, wenn auch langsam, unter Bildung löslicher Thiosulfosäuren ein.

Die technisch wichtigste Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, ungebeizte Baumwolle in schwefelalkalischem Bade direkt zu färben, steht meiner Ansicht nach mit ihrer Konstitution in keinem nachweisbaren Zusammenhange. Wir begegnen einem analogen Verhalten bei so heterogenen Farbstoffen (Benzidinazofarbstoffe, Primulin, Indigweiß usw.), daß an eine Beziehung zwischen Konstitution und Färbeeigenschaften nicht zu denken ist. Momente physikalischer Natur sind hier offenbar ausschlaggebend. Dagegen ist allerdings die F i x i e r u n g der F ä r b u n g auf der Faser ein rein chemischer Vorgang. Sie beruht auf dem Übergang des Merkaptans in das unlösliche Disulfid, die meist schon während des Färbens erfolgt, in einigen Fällen noch durch Nachchromieren vervollständigt werden kann. Nur für diesen färberischen Vorgang kommen die SH- resp. SS-Gruppen eines Schwefelfarbstoffs in Betracht, für die Nuance scheinen sie von sehr untergeordneter Wichtigkeit zu sein; die Merkaptane oder Disulfide ungefärbter Muttersubstanzen sind gleichfalls farblos, und bei gefärbten tritt anscheinend nur eine unerhebliche Nuancenverschiebung ein, wie etwa bei der Substitution durch Chlor oder Methyl. Der gefärbte Komplex muß daher bei den Schwefelfarbstoffen unabhängig von den SH-Gruppen vorhanden sein, und nach den vorstehenden Ausführungen müssen wir die blauen und schwarzen unter die Chinonimidfarbstoffe der Thiazingruppe, die gelben und braunen unter die Thiazolfarbstoffe einreihen. Beide Gruppen sind durch charakteristische Nuancen ausgezeichnet, und es erscheint nach allen bisherigen Erfahrungen äußerst unwahrscheinlich, daß man die Grenzen hier wesentlich überschreitet. Rein rote Schwefelfarbstoffe werden hier nicht zu finden sein. Stellt man sich dieses technisch so überaus wichtige Problem, so liegt es nahe, rote Farbstoffe a n d e r e r G r u p p e n durch Einführung von SH in Schwefelfarbstoffe überzuführen. Dieser Weg ist in neuester Zeit von verschiedener Seite betreten worden. Man hat versucht, in fertige, rote Farbstoffe mittels der Schwefelnatrium-Schwefelschmelze Schwefel einzuführen, wofür sich in erster Linie die beständigen, roten R o s i n d u l i n e und S a f r a n i n e darbieten. Durch Einführung von Hydroxylgruppen können dieselben der Schwefelung zugänglicher gemacht werden. (Kalle & Co., D. R. P. 152 373 und Zusätze; Farbwerke Höchst, Patentanmeldung F. 18 414, 19 071.)

Die roten A z o f a r b s t o f f e vertragen diese energische Behandlung nicht ohne Zersetzung. Hier könnte man das gewünschte Ziel nur erreichen, wenn man zur Darstellung der Azofarbstoffe bereits schwefelhaltige Verbindungen, Amido- oder Oxymerkaptane, als Komponenten verwendet. (P. F r i e d l ä n d e r und S. M a u t h n e r, Z. f. Farb.- und Textilchem. **3**, 333 [1904]; Gesellschaft für chemische Industrie D. R. P. 161 462.)

Diese Versuche haben nun zwar gezeigt, daß die obigen Voraussetzungen richtig sind; man kann in der Tat typische Schwefelfarbstoffe mit den charakteristischen Färbeverhalten darstellen, die zu den Azin- resp. den Azofarbstoffen gehören. Aber die praktischen Ergebnisse waren bisher leider sehr gering. Der einzige rote Schwefelfarbstoff, der bisher in den Handel kam, Thiogenpurpur der Farbwerke Höchst, läßt sowohl hinsichtlich Nuance, wie namentlich an Chlor- und Lichtechtheit, viel zu wünschen übrig. Liegt der letztgenannte, sehr empfindliche Mangel vielleicht an dem Umstande, daß der Farbstoff den Schwefel nur in Form von SH- resp. Disulfidgruppen enthält und nicht zyklisch gebunden, wie die Schwefelfarbstoffe der Thiazin- und Thiazolreihe? Dieser Frage ließ sich experimentell näher treten. Ich untersuchte, welche Veränderungen mit dem Molekül des I n d i g b l a u s vor sich gehen, wenn man in demselben die Imidgruppen durch Schwefel substituiert. Derartige Probleme sind schon öfter in Angriff genommen worden. B ü n z l y und D e c k e r verglichen Akridinium-, Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen und fanden, daß bei analogem Aufbau die Intensität der Salze von der Stickstoff- zur Sauerstoff- zur Schwefelverbindung zunimmt. Die gleiche Beobachtung macht man hinsichtlich der Nuance beim Vergleich analoger Oxazin- und Thiazinfarbstoffe

Digitized by Google

Beim Indigo liegt der Fall anders. Man erhält den geschwefelten Indigo

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

leicht nach verschiedenen Methoden, die im Prinzip zum Teil den Indigosynthesen entsprechen. Die schön kristallisierende, sublimierbare Verbindung ist intensiv rot und färbt in dieser Nuance auch Baumwolle aus der alkalischen Lösung ihres Reduktionsproduktes (z. B. mit Schwefelnatrium oder Hydrosulfit). Von Interesse ist nun, daß der Ersatz des Stickstoffs durch zyklisch gebundenen Schwefel dem Farbstoff im Vergleich zum Indigblau eine sehr größere Widerstandsfähigkeit gegen Licht und (was häufig damit Hand in Hand geht) gegen Oxydationsmittel verliehen hat. Violette Mischtöne aus Indigblau und Thioindigo hergestellt, werden bei mehrmonatlicher Belichtung rot, indem das Indigblau verschwindet. Die bekannten Oxydationsätzen für Indigblau (Chromsäure, Chlorat-Ferricyankalium) sind fast ohne Wirkung, und man kann mit Schwefelindigo gefärbte Baumwolle durch Erhitzen mit starker Chlorsodalösung vollständig zerstören, ohne den Farbstoff wesentlich zu alterieren. Wir haben also hier einen Echtheitsgrad, der den der besten Thiazinschwefelfarbstoffe noch übertrifft, und wenn der Farbstoff auch nach den früheren Ausführungen wegen des Fehlens von SH-Gruppen nicht als typischer Schwefelfarbstoff bezeichnet werden kann, so verhält er sich doch färberisch wie ein solcher, und die Echtheitseigenschaft ist vermutlich auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

Nach den bisherigen Erfahrungen bildet sich der schwefelhaltige Ring des geschwefelten Indigos ebenso leicht wie der ringförmige Komplex der Thiazin- und Thiazolverbindungen, und anscheinend leichter als der analoge stickstoffhaltige Ring der Indol- und Indigoderivate. Im Hinblick auf das verhältnismäßig häufige Vorkommen letzterer Körper im Tier- und Pflanzenorganismus dürfte es a priori nicht aussichtslos erscheinen, hier auch auf schwefelhaltige Analoga zu fahnden, wenn ja auch die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, die bis jetzt beobachteten schwefelhaltigen, an Mannigfaltigkeit und Quantität ganz außerordentlich übertreffen. Es liegt nahe, hier an einen natürlichen Farbstoff zu denken, der im letzten Jahrtausend aus der Färberei allmählich vollständig verschwunden ist, an den antiken Purpur der Purpurschnecken. Neben zweifellos konstatiertem Indigblau läßt sich aus demselben bekanntlich noch ein roter Farbstoff gewinnen, der nach Schunk mit ersterem eine gewisse Analogie besitzt. Verschieden vom Indigblau wie vom Indigrot, teilt er mit diesem die Sublimierbarkeit, die Fähigkeit, eine Küpe zu geben, und zeichnet sich durch eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel aus. Das farbstoffliefernde Organ der Schnecke produziert gleichzeitig auffallende Mengen organischer Schwefelverbindungen.

Es scheint mir von Interesse, zu untersuchen, ob sich nicht der wertvollste und berühmteste Farbstoff der alten Welt bei näherer Prüfung als moderner „Schwefelfarbstoff" und mit dem „Thioindigo" als verwandt oder gar identisch erweist.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905.

Von O. Mohr.

(Schluß von S. 569.)

IV. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

Ganz außerordentlich zahlreich sind im Berichtsjahr wieder die Arbeiten über die Gärungsorganismen, über die in ihnen wirksamen Enzyme und die Stoffe ihrer Tätigkeit, Gärungshaupt- und Nebenprodukte, so daß sich ein kurz zusammenfassender Bericht wie der vorliegende darauf beschränken muß, hier kurz über eine Auswahl dieser Arbeiten zu referieren. Zunächst über Arbeiten, welche die Gärungsorganismen selbst betreffen.

Eine neue Hefe mit merkwürdigen Eigenschaften haben G. Johnson und P. R. Hare[33]) von Eukalyptusblättern isoliert. Diese Hefe, denen Verf. den Namen Saccharomyces Thermantitonum gaben, ist durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ausgezeichnet, sie ist imstande, zuckerhaltige Flüssigkeiten bei Temperaturen zwischen 30 und 80° zu vergären. T. Takahashi[34]) hat aus Sake, Koji und Sakemaischen einige Varietäten von sporenbildenden Kahmhefen isoliert, von deren Eigenschaften wohl die interessanteste diejenige ist, daß die meisten dieser Organismen aus Kojiextrakt neben Äthylalkohol auch merkbare Mengen Methylalkohol bilden. Eingehende Versuche über den Einfluß verschiedener Zuckerlösungen auf die Tötungstemperatur verschiedener Heferassen hat F. W. Tullo[35]) angestellt. Ein wesentlicher Unterschied in der Tötungstemperatur bei 5 Minuten langem Erhitzen konnte nicht beobachtet werden, gleichgültig, ob sich die Hefen in Wasser oder in irgendwelchen Zuckerlösungen befanden. Dagegen zeigten die Hefen beim Erhitzen bis unterhalb obiger Tötungstemperatur verschiedene große Widerstandsfähigkeit nach der Richtung hin, daß bei Gegenwart gärfähiger Zuckerarten die Lebensdauer im allgemeinen eine längere war. Die auch früher schon von Lintner[36]) gemachte Beobachtung, daß Brennereihefe bei höheren Temperaturen der Brauereihefe an Triebkraft ganz außerordentlich überlegen ist, ist nach H. Lange und E. Lühder[37]) auf verschiedene Widerstandsfähigkeit der Zymase in beiden Hefearten gegen höhere Temperaturen zurückzuführen. Es geht dies daraus hervor, daß bei ca. 30° die Bierhefe sehr starke Gär- und Triebkraft zeigt, z. T. stärkere wie die Brennereihefe. Bei höheren Temperaturen dagegen, bei 43 und 52° zeigt die Brennereihefe viel stärkere Gär- und Triebkraft.

Die Anpassung der Hefe an Antiseptika scheint nach J. Effront[38]) darin

[33]) D. R. P. 161 089.
[34]) Bull. of the Coll. of Agricult. Tokyo **6**, 387 (1905).
[35]) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 155 (1905).
[36]) Z. f. Spiritusind. **24**, 359 (1901).
[37]) Jahrb. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei. Berlin 1905, 34.
[38]) Moniteur Scient. **19**, 19 (1905).

Digitized by Google

zu bestehen, daß die Zelle eine spezifische Funktion zur Entgiftung der Antiseptika ausbildet, z. B. gegen Fluoride durch verstärkte Aufnahme von Mineralsubstanz, wobei Kalk wahrscheinlich die Rolle eines Antitoxins spielt, bei Formaldehyd durch stärkere Entwicklung der oxydierenden Kräfte des Protoplasmas. Derselbe Verf.[39]) hat versucht, den Verlauf der Selbstverdauung der Hefe durch Änderung des „Milieus" zu variieren. Bei Gegenwart von Wasser erstreckt sich die Selbstverdauung hauptsächlich auf die Kohlehydrate der Zelle, findet ein geringer Alkoholzusatz zu dem Wasser statt, so werden die Eiweißstoffe vornehmlich angegriffen. Diese letztere Verdauung kann viel weiter gehen, ohne daß die Zellen das Gärvermögen verlieren als die Kohlehydratverdauung, die rasch den Tod der Zellen herbeiführt.

Die bislang nur mit untergäriger Hefe bis zu Ende des Vorgangs durchgeführten Selbstverdauungsversuche hat M. Schenck[40]) auch auf obergärige Hefe, Brennerei- und Kahmhefe ausgedehnt. Es stehen sich ober- und untergärige Hefe einerseits und Brennerei- und Kahmhefe andererseits bezüglich der Verdauungsprodukte ziemlich nahe, bei den letzteren fehlt das Arginin. Mit Ausnahme der Brennereihefe färben sich bei den genannten Hefen die ausgelaugten Zellhüllen braun bis schwarz. Die Verdauungsflüssigkeiten von obergäriger und Brennereihefe geben starke Tryptophanreaktion, die bei reiner Kahmhefe fehlt. Die entstandenen Verdauungsprodukte sind für die meisten Hefen wieder assimilierbar. Über entsprechende Versuche, die von C. Rülke und H. Hoffmann ausgeführt worden sind, berichtet P. Lindner[41]). Die in den Kreis der Untersuchung gezogenen Verdauungsprodukte waren folgende: Tyrosin, Leucin, Adenin, Hypoxanthin, Histidin, Uracil, Asparaginsäure, Arginin, Guanidin, Lysin, Cholin, Thymin, vergleichsweise ferner noch Asparagin, Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat. Am besten assimilierten die luftliebenden, keine Gärung erregenden Pilze, demnächst die Nachgärungshefen und weiter die Kulturhefen. Sehr geringes resp. kein Assimilationsvermögen zeigten die Pombehefe, Saccharomyces exiguus, S. Ludwigii und Hansenia apiculata.

H. v. Laer[42]) hat die Koagulationserscheinungen (Agglutination) der Hefe durch Borate untersucht. Die Wirkung tritt auch bei toter Hefe ein, ist also chemischer, nicht physiologischer Natur. Zur Koagulation einer bestimmten Hefenmenge ist eine bestimmte Menge Borax nötig, Die Menge hängt unter anderem von der Hefenrasse ab, Bierhefe erfordert mehr wie Preßhefe. Infolge von lebhafter Säurebildung dekoaguliert ein Koagulum von lebender Hefe nach einiger Zeit wieder, nicht dagegen ein solches von abgetöteter Hefe. Andere Stoffe, wie Metallsalze und dgl. unterstützen oder hemmen die agglutinierende Wirkung des Borax.

Über bakteriologische Untersuchungen an säuernden und gärenden Hefenmaischen berichtet W. Henneberg[43]). Die Arbeit behandelt vor allem das Verhalten des Kulturmilchsäurebazillus, Bacillus Delbrücki, bei verschiedenen Temperaturen. Der Pilz säuert bei Temperaturen von 50° sehr schnell, sein Optimum liegt bei 46—47°, er wird dabei aber sehr stark geschwächt infolge der eintretenden starken Säuerung. Die Säuerung in den bislang untersuchten Hefenmaischen wurde ausschließlich durch diesen Bazillus verursacht, der häufig vom Rand der Säuerungsgefäße lebend in die Hefe kommt und dort weiter säuert. E. Pozzi-Escot[44]) gibt ein dem bekannten Amyloverfahren nahestehendes Verfahren zur Vergärung stärkehaltiger Materialien an, das sich der Tätigkeit von diastatisch wirkenden Schimmelpilzen bedient, mit Hilfe deren aseptisch verzuckerte Maischen gewonnen wurden, die dann durch Hefereinkulturen vergoren wurden. Ausführliche Arbeiten über Mucorineengärung hat C. Wehmer[45]) veröffentlicht.

W. Henneberg[46]) ist es gelungen, zwei Weinessigbakterien reinzuzüchten, die sich zur Einführung von Reinkulturen in der Essigfabrikation eignen. In ausführlicher Arbeit berichtet derselbe Verf.[47]) über Untersuchungen betreffend die Mikroorganismenflora in Gärungsessigen und Holzspänen aus Bildnern der Schnellessigfabrik sowie über Anreicherungs- und Säuerungsversuche mit den Schnellessigbakterien. A. Schwärtzlin[48]) gibt in tabellarischer Übersicht Unterscheidungsmerkmale und hauptsächlichste Eigenschaften der wichtigsten Essigbakterien. Um die im Essig vorkommenden Organismen: Essigale, Kahmhefe und Essigbakterien abzutöten, welche die Haltbarkeit und die Qualität des Essigs beeinträchtigen können, genügt nach W. Henneberg[49]) ein ganz kurzes Pasteurisieren des Essigs bei 48—50°. Am empfindlichsten gegen Pilze sind die Schnellessigbakterien, am widerstandsfähigsten Bacterium xylinum. Je säurereicher der Essig ist, desto leichter sind die Organismen abzutöten.

Von wichtigen Hefeenzymarbeiten mag zunächst eine solche von E. Buchner und W. Antoni[50]) über zellenfreie Gärung erwähnt werden. Verff. zeigen, daß der, wie jetzt allgemein anerkannt, durch die proteolytisch wirkende Endotryptase verursachte Rückgang der Gärwirkung der Preßsäfte nicht durch den Einfluß von Sauerstoff bedingt sein kann, da die Gärkraft von Säften in Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre keinen Unterschied aufweist. Versuche, die Zymase zu isolieren, blieben erfolglos. Eine Beschleunigung der Gärwirkung beim Zerreiben der Zellmembranen von Acetondauerhefe trat nicht ein. Hemmenden

[39]) Moniteur Scient. **19**, 485 (1905).
[40]) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 221 (1905).
[41]) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 528 (1905).
[42]) Bll. Ass. Belg. **19**, 31 (1905).
[43]) Z. f. Spiritusind. **28**, 253 ff. (1905).
[44]) Bll. de l'Assoc. des Chim. de Suc. et Dist. **22**, 765 (1905).
[45]) Berichte d. deutsch. botan. Ges. **23**, 122 (1905); Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, **14**, 556; II, **15**, 8.
[46]) Essig-Ind. **9**, 161 (1905).
[47]) Essig-Ind. **9**, 393 ff. (1905).
[48]) Essig-Ind. **9**, 20 (1905).
[49]) Essig-Ind. **9**, 369 (1905).
[50]) Z. physiol. Chem. **44**, 206 (1905).

Digitized by

Substanzen gegenüber zeigt lebende Hefe und Zymase ganz verschiedenes Verhalten, gegen Formaldehyd ist die lebende Hefe außerordentlich viel empfindlicher wie die Zymase. Das Umgekehrte gilt bezüglich des Fluornatriums. Nach A. Harden[51]) ist bei der Zymasewirkung ein Koenzym beteiligt, und zwar in der Weise, daß bei völliger Abwesenheit desselben die Zymase ihre zuckerspaltende Kraft gänzlich verliert. Das Koenzym, das natürlich einen Bestandteil des Preßsaftes bilden muß, ist kochbeständig, sehr widerstandsfähig oder unangreifbar für die Endotryptase und dialysierbar, so daß es dem Verf. möglich war, Zymase und Koenzym durch Dialyse so völlig zu trennen, daß weder Dialysat, noch Dialysierrückstand für sich allein Gärwirkung hervorbrachte, dieselbe trat aber beim Mischen beider Flüssigkeiten in der ursprünglichen Stärke wieder ein. E. Buchner und W. Antoni[52]) wollen diesen die Zymasewirkung begünstigenden Einfluß eines Zusatzes von gekochtem Hefensaft auf die Wirkung der Phosphate und eventuell der organischen Phosphorverbindungen des Saftes zurückführen, so daß die Annahme der Existenz eines Koenzyms nicht erforderlich sei. Demgegenüber behaupten A. Harden und W. Young[53]), daß zwischen der begünstigenden Wirkung durch Phosphate und derjenigen durch gekochten Preßsaft insofern ein Unterschied besteht, als letztere von längerer Dauer ist. Übrigens scheint der Phosphor der Phosphate dabei in eine durch Magnesialösung nicht mehr fällbare Form übergeführt zu werden.

Die bei der zymatischen Zuckerspaltung als Intermediärprodukt auftretende Milchsäure ist nach E. Buchner und J. Meisenheimer[54]) optisch inaktiv, Verff. nehmen an, daß Methylglyoxal $CH_3.CO.CHO$, als Zwischenprodukt zur Milchsäure sich bildet. Das milchsäurebildende Enzym bezeichnen Verff. als Laktacidase, dasjenige, welches diese Säure weiter zu Alkohol und Kohlensäure spaltet, als Zymase. Die regelmäßig bei der Preßsaftgärung auftretende Essigsäure soll durch ein Enzym, Glukoacetase, gebildet werden. Verff. haben aus Glukose durch Spaltung mit Ätzkali Milchsäure, durch Destillation von Invertzucker mit Ätznatron Alkohol erhalten. Calciumlaktat liefert bei der Destillation mit Ätzkalk neben Äthylalkohol auch Isopropylalkohol. Auch E. Erlenmeyer jun.[55]) ist der Ansicht, daß die Milchsäurebildung über Methylglyoxal geht, er gibt folgendes Zerfallsschema:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH - 2\,H_2O$$
$$\rightarrow CH_2{:}COH \cdot CHOH \cdot CH{:}COH \cdot CHO$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO$$
$$\rightarrow 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CHO + 2\,H_2O$$
$$\rightarrow 2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot CO_2H\ .$$

Einen Beitrag zur Kenntnis der Dynamik der Zymasegärung gibt H. Euler[56]). Er findet Buchners Angaben bestätigt, daß die Geschwindigkeit der Zuckerzersetzung mit steigender Zuckerkonzentration abnimmt. Bei stark gärkräftigen Säften scheint die Gärgeschwindigkeit der Preßsaftkonzentration proportional zu sein, demnach hat die Schütz-Borissowsche Regel für Zymase keine Gültigkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist der Quadratwurzel aus der Enzymkonzentration.

W. J. Palladin[57]) hat den Gaswechselkoeffizienten

$$\frac{CO_2}{O_2}$$

bei Saccharomyces cerevisiae, S. membranaefaciens, Schizosaccharomyces Pombe und käuflichem Zymin (Acetondauerhefe) bestimmt auf Glukose, Fruktose, Maltose und Saccharose — auf diesen Stoffen beträgt er 60—78 —, ferner auf Wasser, Glycerin, Mannit, Laktose — infolge eintretender Selbstgärung ist er auch auf diesen Stoffen größer als eins, Acetonpräparate von S. cerevisiae und Pombe geben, wenn die Hefen auf gärfähigen Zuckern gezüchtet wurden, sehr hohe Koeffizienten; dagegen, wenn sie auf gärunfähigen Stoffen gezüchtet wurden, infolge fehlender Zymase selbst auf Glukose Koeffizienten kleiner als 1.

W. Issajew[58]) hat seine Arbeiten über die Hefenkatalase fortgesetzt und den Einfluß, hemmenden oder günstigen, einer Reihe verschiedener Stoffe, Salze, Basen, Säuren, Jod, auf dieses Enzym untersucht. Neu aufgefunden wurde von Th. A. Henry und S. J. M. Auld[59]) ein dem Emulsin entsprechendes Enzym in der Hefe, wenigstens spaltet Hefe sowohl wie Hefepreßsaft eine Anzahl Glukoside, und zwar dieselben, welche auch Emulsin zu spalten vermag.

Erfolgreiche Versuche über enzymatische Essigsäurebildung mit Daueressigbakterien sind von F. Rothenbach und L. Eberlein[60]) einerseits und E. Buchner und R. Gaunt[61]) andererseits angestellt worden. Aus der ersteren Arbeit interessiert die Beobachtung, daß die Essigbakterien bereits beim Zerreiben mit Sand und Kieselgur eine gewisse Menge Essigsäure in Freiheit setzen, in der letzteren Arbeit ist besonders die Beobachtung wichtig, daß das oxydierende Enzym auch auf Propylalkohol wirken kann, daraus Propionsäure bildend.

Die Essigsäurebildung bei der alkoholischen Gärung ist nach R. Reisch[62]) ein mit dem Lebensprozeß der Hefe in Zusammenhang stehender Prozeß. Nur gärende Hefe erzeugt Essigsäure, die Bildung hört auf, sobald die Hälfte des vorhandenen Zuckers vergoren ist. Zusatz von Alkohol vor der Gärung ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Essigsäurebildung, dagegen schädigt vorheriger Essigsäurezusatz. Die

[51]) Journ. of the Inst. of Brew. 1905 (nach Wochenschr. f. Brauerei 22, 712 [1905]).
[52]) Z. physiol. Chem. 46, 136 (1905).
[53]) Proc. Chem. Soc. 21, 189 (1905).
[54]) Berl. Berichte 38, 620 (1905).
[55]) J. prakt. Chem. 71, 382 (1905).
[56]) Z. physikal. Chem. 44, 53 (1905).
[57]) Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, 13, 353 (1904).
[58]) Z. physiol. Chem. 44, 546 (1905).
[59]) Proc. royal. Soc. 76, 568 (1905).
[60]) Essig-Ind. 9, 233 (1905).
[61]) Wochenschr. f. Brauerei 22, 709 (1905).
[62]) Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, 14, 572 (1905).

Digitized by Google

Beobachtung von E. Buchner und J. Meisenheimer[63]), daß die Essigsäurebildung durch Preßsaft eine stärkere sei wie durch lebende Hefe, deutet Verf. so, daß bei Preßsaft die regulatorische Tätigkeit des Organismus fehle.

Einige erwähnenswerte Arbeiten betreffen den industriellen Gärungsvorgang. So haben Untersuchungen von W. Henneberg und H. Stiegeler[64]) ergeben, daß sich Ameisensäure mit Vorteil als Antiseptikum in der Brennerei verwerten läßt. Von besonderem Wert ist dabei, daß die Säure außer ihren antiseptischen Eigenschaften auch anregende auf die Hefetätigkeit und konservierende auf die Malzdiastase besitzt. J. Effront[65]) benutzt den Zusatz von Kolophonlösungen zu den Maischen, um reine Gärungen zu erzielen. Das Kolophon scheidet sich in feinen Flocken aus und reißt dabei die in der Maische schwebenden Bakterien zu Boden, sie dadurch unschädlich machend. Nach E. Pozzi-Escot[66]) lassen sich auch Kupfersalze, speziell Kupfersulfat, als Brennereiantiseptika benutzen, da sie für Hefe noch in Dosen unschädlich sind, in denen sie für andere Organismen, z. B. Milch- und Buttersäurepilze, starke Gifte sind. Über den Einfluß von Formaldehyd auf die Vermehrungs- und Gärungsenergie sowie auf das Inversionsvermögen verschiedener Heferassen handelt eine Arbeit von J. Hirsch[67]). Sehr geringe Formalinmengen wirken auf die Vermehrungsenergie anregend, durch größere Mengen Aldehyd wurde zuerst Hefe Saaz und Saccharomyces ellipsoideus abgetötet, dann folgen S. pastorianus III, weiter Hefe Frohberg und Logos. Das Gärungsmaximum wurde erst bei Aldehydmengen erreicht, welche die Vermehrungsenergie bereits stark geschwächt hatten. Rohrzuckerinversion trat auch nach dem Abtöten der Zellen noch ein.

H. Lange und E. Lühder[68]) haben die Stickstoffbilanz in der Preßhefefabrikation durch Versuche im Großen ermittelt. Zur Hefebildung wird ausschließlich löslicher Stickstoff der Maische nutzbar gemacht, die Ausnutzung ist aber eine sehr mangelhafte, sie betrug in einem Fall 32,4%, im anderen 37,8% des vorhanden gewesenen löslichen Stickstoffs.

Über die Vorgänge in den Schnellessigbildnern berichtet eine Arbeit von F. Rothenbach[69]). Die Aldehydbildung ist nur sehr gering, in etwas größeren Mengen entsteht ein nicht näher charakterisierter Ester. Zur Vermeidung von zu weitgehender Oxydation darf die Luftzufuhr nicht zu groß und der Alkoholgehalt der Maischen nicht zu gering sein. Die Extraktkonzentration des ablaufenden Essigs wird durch Absorptionserscheinungen durch die Essigspäne beeinflußt in der Weise, daß der anfänglich ablaufende Essig extraktärmer ist wie die späteren Partien.

Was Gärungsnebenprodukte anbelangt, so ist über wichtige Fuselölarbeiten zu berichten. Zunächst vervollständigt O. Emmerling[70]) seine früheren Angaben[71]) über die Zusammensetzung des aus Melasse erhaltenen Öles, das übrigens auch erhebliche Mengen Äthylalkohol enthielt, und über die Eigenschaften des Fuselölbildners. H. Pringsheim[72]) hat aus amerikanischen Kartoffeln einen Stäbchenbazillus isoliert, der sterilisierte Kartoffeln unter Entwicklung von Kohlensäure, Wasser und Bildung von Amylalkohol vergärt. Wenn nach diesen und auch früheren Arbeiten nun unzweifelhaft feststeht, daß Bakterien imstande sind, Fuselalkohole zu bilden, so bieten diese Arbeiten doch noch keine Erklärung für die Bildung des Fuselöls bei der alkoholischen Gärung, bei der ja auch bei völliger Reinheit der Hefe Fuselöl entsteht. Diese Frage scheint durch eine sehr interessante Arbeit von F. Ehrlich[73]) nun endlich befriedigend beantwortet zu sein, der gezeigt hat, daß das Ausgangsmaterial für die Bildung der höheren Alkohole nicht die Kohlehydrate, sondern die Aminosäuren sind, aus denen Kohlensäure abgespalten und die Amidgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. So entsteht der Isoamylalkohol aus Leucin, der d-Amylalkohol aus Isoleucin, während die Glutaminsäure n-Propylalkohol liefern kann.

Die häufig beobachtete Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe ist nach H. Will[74]) eine normale Begleiterscheinung bei der Vergärung von Bierwürze. Die Steigerung in der Bildung zu so großen Mengen, daß sie unangenehm empfunden werden, kann infolge von Schwächung der Hefe, Änderung ihres Charakters, Eintritt eines krankhaften Zustandes, eintreten. Anscheinend wirkt Gipszusatz zu den Würzen anregend auf die Schwefelwasserstoffbildung.

V. Gärungserzeugnisse: Bier, Alkohol, Essig.

In ausführlichem Gutachten berichtet M. Delbrück[75]) in Gemeinschaft mit F. Schoenfeld und K. Fehrmann über die Prüfung des Nathanschen Bierherstellungsverfahrens[76]). Danach kann die Aufgabe des Verfahrens, durch Schnellgärung unter Vermeidung der Lagerung ein konkurrenz- und verkaufsfähiges Bier vom norddeutschen Lagerbiertypus zu erzeugen, als in der Hauptsache gelöst betrachtet werden.

Beiträge zu der bereits im Vorjahr lebhaft erörterten Frage des Einflusses von Metallen auf Bier[77]) geben Arbeiten von F. Schoenfeld[78]), nach dessen Beobachtungen Aluminium für sich allein sehr indifferent gegen Bier ist, dagegen in Berührung mit anderen Metallen, z. B. Kupfer, Veranlassung zu starken Metall-

[63]) Berl. Berichte **37**, 417 (1904) und **38**, 620 (1905).
[64]) Z. f. Spiritusind. **28**, 341 (1905).
[65]) Moniteur Scient. **19**, 721 (1905).
[66]) Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**, 662 (1905).
[67]) Allg. Z. f. Bierbrauerei 1905, Augustheft.
[68]) Brennereiztg. **22**, 3797 (1905).
[69]) Essig-Ind. **9**, 217 (1905).
[70]) Berl. Berichte **38**, 953 (1905).
[71]) Diese Z. **18**, 613 (1905).
[72]) Berl. Berichte **38**, 486 (1905).
[73]) Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 539.
[74]) Z. ges. Brauwes. **28**, 285 (1905).
[75]) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 589 (1905).
[76]) Diese Z. **17**, 49 (1904).
[77]) Diese Z. **18**, 613 (1905).
[78]) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 79 (1905).

Digitized by Google

trübungen gibt, und von J. Brand[79]), der über die große Angreifbarkeit von Zink und Eisen durch Bier berichtet.

Die in der Fachliteratur enthaltenen Angaben für Bierschwand bei der Gärung und Lagerung sind nach Messungen von F. Schoenfeld[80]) erheblich zu hoch, der Verlust bei der Gärung betrug im Durchschnitt 1,05%, bei der Lagerung 1,6%. Eine vergleichende, mit zahlreichen Tabellen versehene Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse einer großen Anzahl Biere hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Vergärung, beobachteten Trübungen, Haltbarkeit, Zusatz von künstlichen Süßstoffen und Konservierungsmitteln gibt H. Keil[81]).

Das bereits bekannte und auch gelegentlich angewendete Verfahren, Bier oder Wein durch Ausfrieren zu konzentrieren, hat E. Monti[82]) dahin abgeändert, daß er die zwischen den ausgeschiedenen Eiskristallen haftende, nicht freiwillig abfließende konz. Lösung durch noch nicht ausgefrorene Lösung der gleichen Art, die nahe an den Gefrierpunkt abgekühlt ist, verdrängt und die abfließenden Flüssigkeiten fraktioniert auffängt.

Nach W. Windisch[83]) werden die Werte für Schwefelsäure in den Aschen von Malz, Würze, Bier erheblich zu niedrig gefunden, wenn die Veraschung ohne Zusatz einer Base wie Soda oder Baryumhydrat vorgenommen wird, weil bei den in diesen Aschen stets vorhandenen sauren Phosphaten ein Verlust an Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff eintritt, verursacht durch Einwirkung der Phosphate auf die aus den Sulfaten durch Reduktion entstandenen Sulfide.

Zur refraktometrischen Bieranalyse gibt G. Barth[84]) Formeln zur Berechnung des Extrakt- und Alkoholgehaltes aus spez. Gew. und Refraktion des Bieres, E. Ackermann und A. Steinmann[85]) eine Tabelle zur Ermittlung des Alkoholgehaltes. Für die Bestimmung von Fluor im Bier ist nach F. P. Treadwell und A. A. Koch[86]) das Verfahren von Penfield geeignet, nach welchem das Fluor als Siliciumfluorid ausgetrieben und in mit Chlorkalium gesättigtem 50%igem Alkohol aufgefangen wird. Man titriert den in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoff. Der Nachweis von Saccharin im Bier läßt sich nach E. v. Mahler[87]) dadurch führen, daß man den Rückstand vom Ätherauszug mit Natrium schmilzt und das bei Gegenwart von Saccharin entstandene Sulfid mit Nitroprussidnatrium nachweist.

Für Herstellung alkoholfreier Biere sind eine Reihe von Patenten erteilt worden, Wahl und Henius[88]) und H. Linzel und C. Bischoff[89]) vergären mit Hefe und vertreiben durch Abdestillieren den entstandenen Alkohol, C. Brünnecke[90]) und K. Scholvien[91]) benutzen Organismen, welche keinen Alkohol bilden oder entstandenen wieder verzehren, zur Vergärung, ersterer Saccharomyces membranaefaciens und Mycoderma cerevisiae, letzterer Pilze der Gattung Citromyces.

Über Leistungen, beobachtet an neueren Maischedestillierapparaten, berichtet W. Goslich[92]). Auf 100 kg Maische werden verbraucht zwischen 19,4 und 23,71 kg Dampf und 50,53—72,73 kg Kühlwasser. Der erhaltene Spiritus zeigte einen Alkoholgehalt zwischen 87,67 und 91,70 Gew.-%, und die stündliche Leistungsfähigkeit betrug 1045,44—1404,0 kg Maische.

Behufs Verwertung der Nebenprodukte der Brennerei auf feuchtem Wege will L. Rivière[93]) das Kali der Schlempe durch Kieselfluorwasserstoffsäure ausfällen, nachdem vorher das Ammoniak durch Ätzkalk oder Magnesia ausgetrieben und gewonnen worden ist. Die mit Kieselfluorwasserstoffsäure behandelte Schlempe kann durch Alkohol vom größten Teil der organischen Bestandteile befreit und auf Rohglycerin verarbeitet werden. Das gewonnene Kieselfluorkalium soll durch weitere Verarbeitung in Kaliumcarbonat unter Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt werden. Die Wirtschaftlichkeit all dieser Prozesse erscheint zum mindesten recht fraglich.

Völlig reinen Alkohol stellt L. W. Winkler[94]) dar, indem er aus hochprozentigem Weingeist vorhandenen Aldehyd durch Behandeln mit Silberoxyd und Alkali entfernt und die völlige Entwässerung durch metallisches Calcium bewirkt. G. Heinzelmann[95]) hat in Fortsetzung seiner Versuche[96]) über die Korrosion von Metallen durch denaturierten Spiritus feststellen können, daß diese unerwünschte Wirkung in Hauptsache dem Denaturierungsholzgeist zuzuschreiben ist infolge eines Gehaltes desselben an Säuren und Estern. Durch geeignete Behandlung mit Natronlauge lassen sich diese Stoffe entfernen, und damit verliert der Holzgeist seine korrodierenden Eigenschaften. Nach L. Mathieu[97]) findet in alkoholhaltigen Flüssigkeiten bei einfacher Berührung mit Luft eine partielle Aldehydbildung statt, die erheblich beschleunigt wird, wenn die Flüssigkeit oxydable Stoffe, wie schweflige Säure, Ferro- oder Manganoverbindungen enthält. Ebenso begünstigt Sonnenlicht die Oxydation. Diese Beobachtungen haben Bedeutung bei der gesetzlichen Festlegung von Grenzzahlen für den Aldehydgehalt bei Weinen und Spirituosen. Zur Gewinnung guten Trink-

---

79) Z. ges. Brauwes. **28**, 237 (1905).
80) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 407 (1905).
81) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 343 (1905).
82) D. R. P. 163 101.
83) Wochenschr. f. Brauerei **22**, 17 (1905).
84) Z. ges. Brauwes. **28**, 303 (1905).
85) Z. ges. Brauwes. **28**, 259 (1905).
86) Z. anal. Chem. **43**, 469 (1904).
87) Chem.-Ztg. **29**, 32 (1905).
88) D. R. P. 160 496
89) D. R. P. 160 497.
90) D. R. P. 162 486.
91) D. R. P. 162 622.
92) Z. f. Spiritusind. **28**, 181 (1905).
93) Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**, 248 (1905).
94) Berl. Berichte **38**, 3612 (1905).
95) Z. f. Spiritusind. **28**, 368 (1905).
96) Diese Z. **18**, 614 (1905).
97) Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**, 1283 (1905).

Digitized by Google

branntweins aus Birnen macht K. Windisch[98]) entsprechende Vorschläge.

X. Rocques[99]) gibt die Analysen von 22 Proben Branntwein aus Charenteweinen des Jahres 1904. Die von ihm gefundenen extremen Werte, bezogen auf 100 l reinen Alkohol sind: Säuren 10,0—27,7 g, Aldehyde 3,8—33,5 g, Ester 65,9—213,0 g, höhere Alkohole 115,0—292,4 g, Furfurol 0,3—4,4 g. E. Beckmann[100]) gibt vereinfachte Vorschriften zur Ausführung seiner Nitritmethode zur Bestimmung des Fuselgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in wässerigen Lösungen kann man nach R. Gaunt[101]) die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung benutzen. Da diese Erniedrigung aber nur bis ca. 7 Gew.-% Alkohol annähernd einfach der Konzentration proportional ist, besitzt die Methode eine beschränkte Anwendungsfähigkeit.

S. F. Ball[102]) und R. Peters[103]) geben Methoden an zur Bestimmung des Äthylalkoholgehaltes in Fuselölen.

In Tresteressigen findet sich nach Pastureau[104]) Acetylmethylcarbinol. Die Verbindung wird durch Bakterien der Gattung Tartricus aus den Kohlehydraten gebildet.

Bei der Extraktbestimmung in Weinessig ist es nach P. Köpke[105]) nötig, nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen im Trockenschrank den Rückstand zur völligen Entfernung der Essigsäure nochmals mit Wasser anzufeuchten und nochmals zu trocknen. A. Froehner[106]) teilt die Analysen von Wein und daraus erhaltenem Essig mit. Infolge von Verdunstung haben Extrakt und Asche etwas zugenommen, indes nicht so erheblich, daß man nicht zur Beurteilung des Weinessigs die für Wein geltenden Werte zugrunde legen könnte. Milchsäure scheint ein normaler Bestandteil von Weinessig zu sein. Den Glyceringehalt des Weinessigs als Unterscheidungsmerkmal von Spritessig zu betrachten, ist nach W. Fresenius[107]) nicht zulässig, da die Frage der Erhaltung des Glycerins, das in den Maischen in die Essig-Fabrikation eingeführt wird, noch keineswegs völlig geklärt ist. Auch für den Gehalt an Weinsäure oder Phosphorsäure lassen sich nach Möslinger[108]) keine bestimmten ziffermäßigen Mindestanforderungen stellen.

---

[98]) Z. f. Spiritusind. **28**, 87 (1905).
[99]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 511 (1905).
[100]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 143 (1905).
[101]) Z. anal. Chem. **44**, 106 (1905).
[102]) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 18 (1905).
[103]) Pharm. Centralh. **46**, 563 (1905).
[104]) J. Pharm. Chim. **21**, 593 (1905).
[105]) Pharm. Centralh. **46**, 84 (1905).
[106]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 361 (1905).
[107]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 121 (1905).
[108]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 125 (1905).

Anwendung von elektrolytischem Chlor bei der Textilbleiche.[1])

Nach H. S. Duckworth.

(J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1157—1160.)

Man unterscheidet zwei Systeme bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösung zwecks Bereitung von Chlor, die von der Benutzung oder Nichtverwendung eines Diaphragmas zwischen den Elektroden abhängig sind. Mit Diaphragma erreicht man eine Trennung von NaOH und Cl, im anderen Falle findet Vereinigung zu NaOCl statt. Die Kostspieligkeit der Anlagen hat bis jetzt eine erfolgreiche Anwendung in der Praxis kaum ermöglicht. Von amerikanischen Chemikern wurden hauptsächlich Versuche gemacht, eine Diaphragmazelle herzustellen, aus welcher das Chlor in Kalkmilch übergeführt wird, um eine mit der gewöhnlichen Chlorkalklösung konkurrenzfähige Bleichflüssigkeit zu erhalten. Dem in der letzteren enthaltenen Chlor wird eine größere Wirksamkeit als Vorteil, im Gegensatz zu dem der Chlorkalklösung, zugeschrieben.

Der Haas-Öttelsche Apparat, welcher im nachfolgenden beschrieben werden soll, bewährte sich bis jetzt in 3 Jahren in der Druckerei der Cocheko Manufacturing Co., ohne daß Reparaturen erforderlich waren. Derselbe besteht aus einem aus Asphalt hergestellten Zersetzungsgefäß, welches in einem wasserdichten Bassin aufgestellt ist. Dieses ist isoliert, um Verluste an Strom zu vermeiden. Die Elektrodeneinrichtung beruht auf dem sogenannten Doppelpolsystem. An jedem Ende des Apparats befindet sich ein Pol, zwischen beiden liegt eine Anzahl Zwischenelektroden, welche nur beim Passieren des Stromes miteinander in Verbindung stehen. Die Endelektroden sind aus Kohle gefertigt und reichen bis auf den Boden der Zelle. Die Zwischenelektroden besitzen nur etwa die Hälfte der Stärke und teilen den Apparat in zahlreiche Zellen. Diese Elektroden ruhen auf einer nichtleitenden Platte und tragen eine solche, welche die Flüssigkeit überragt, auch oberhalb. Die Elektroden sind mit Kochsalzlösung bedeckt, ein Chlorgeruch ist nicht bemerkbar bei der Arbeit des Apparats. Die separaten Zellen haben keine Verbindung miteinander, sie stehen jedoch durch eine obere und untere Öffnung mit der Salzlösung des Bassins in Kommunikation. Dieses ist so weit angefüllt, daß die Salzlösung mit der oberen Öffnung jeder Zelle gleichsteht. Sobald der Strom geschlossen ist, entsteht eine kräftige Wasserstoffentwicklung, welche einen Druck veranlaßt, der den Ausfluß von Kochsalzlösung in das Bassin durch die obere Öffnung bewerkstelligt, während durch die untere Öffnung Kochsalzlösung nachdringt. Unter diesen Umständen entsteht eine fortgesetzte Zirkulation. Für den Gebrauch wird der Apparat mit Salzlösung gefüllt und der Kontakt hergestellt. Ein Thermometer zeigt die Temperatur an, welche 28° nicht übersteigen soll. Dieselbe läßt sich zweckmäßig mit Bleischlangen regulieren, die von Bleichhauswasser durchflossen werden. Nach jeder Füllung wird der Strom in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat geschickt, um die Kohleplatten

---

[1]) Nach dem englischen Original übersetzt.

Digitized

von dem Schlamm der Calcium- und Magnesiumsalze, welche daran sitzen, zu reinigen. Um bei Unfall den Strom selbsttätig auszuschalten, ist eine Sicherung vorgesehen. Die ganze Handhabung des Apparats ist so einfach, daß ein Arbeiter zur Bedienung ausreicht. Am Ende der Operation läßt man die Bleichlauge in ein Bassin ab, reinigt den Apparat und füllt ihn aufs neue. Man benutzt Gleichstrom von 110 Volt, wie er auch für Beleuchtungszwecke gebräuchlich ist. Der Apparat der Cocheko Manufacturing Co. steht in einem Bassin von 45 Zoll Breite, 30 Zoll Länge auf inneren Durchmesser bezogen. Als besondere Vorteile kommen in Betracht:

1. Die Anfangskosten sind niedrig.
2. Die Instandhaltung des Apparats kostet wenig, da nur die Kohleelektroden, welche billig sind, leiden können.
3. Bewegliche Teile, welche Aufmerksamkeit erfordern, sind nicht vorhanden.
4. Einfachheit der Handhabung.
5. Keine Vergeudung von Chlor und daher kein lästiger Geruch. Der Apparat kann überall aufgestellt werden.

In $5^1/_2$ Stunden produziert der Apparat etwa 567 l Chlorlauge (NaOCl) mit einem Gehalt von 14,4 g Chlor im Liter, ca. 6,86 kg Chlor im ganzen. Chlorkalk enthält gewöhnlich 35% wirksames Chlor, und wenn man etwa 8% Verlust beim Auflösen in Betracht zieht, dann würden 6,8 kg Chlor etwa 20,57 kg Chlorkalk entsprechen. Jedoch erweist sich das elektrolytische Chlor wirksamer als das Chlorkalkchlor. Mit 3 Pfund elektrolytischem Chlor soll man so viel erreichen als mit 4 Pfund Chlorkalkchlor.

Nach der Kostenaufstellung kostet das in $5^1/_2$ Stunden produzierte Chlor an Material und Kraftaufwand 79,38 Cents und auf die entsprechende Menge Chlorkalk bezogen, 82,60 Cents unter Zugrundelegung von 15 Dollar für die Pferdekraft in einem Jahre. Dabei ist Wasserkraft angenommen. Legt man Dampfkraft zugrunde und 25 Dollar für die Pferdekraft pro Jahr, so stellen sich die Kosten etwas höher, sie betragen dann für den ersten Fall 97,94 Cents.

Die Vorteile der Verwendung von unterchlorigsaurem Natrium an Stelle von Chlorkalklösung liegen in folgendem:

1. Außerordentliche Wirksamkeit der frischen Lauge und große Dauerhaftigkeit des damit erhaltenen Weiß. 3 Pfund elektrolytisches Chlor sollen so viel leisten wie 4 Pfund Chlorkalkchlor, es wird sogar behauptet, daß das Verhältnis von 1 : 2 den Tatsachen noch näher kommt.
2. Größere Haltbarkeit, besseres Aussehen und besserer Griff des Bleichguts.

Den Grund sucht man in der Abwesenheit von Calciumsalzen in der Faser, obwohl diese Umstände auch auf die gleichmäßigere Durchtränkung der Faser bei der großen Löslichkeit des Natronsalzes zurückgeführt werden können.

3. Man braucht weniger Säure nach dem Bleichen. In manchen Fällen ist nur Waschen nötig.
4. Bei der Reinigung des weißen Grundes auf bedruckten Stücken machen sich Vorteile geltend.
5. Der Prozeß ist viel reinlicher auszuführen wie der mit Chlorkalk.

Besonders geeignet erscheint die Verwendung elektrolytischer Lauge für die Flachsbleiche, da der Flachs mehr unter der Wirkung des Chlorkalks als unter der von Natriumhypochlorit zu leiden hat, ferner aber auch beim Bleichen von Papierfasern, für Jute, Öl, Kunstseide und Viskose. In bezug auf Leinen soll die elektrolytische Bleiche der Rasenbleiche ebenbürtig sein.

An die in Form eines Vortrags von dem Verf. dargelegten Mitteilungen schloß sich eine Diskussion, in welcher geltend gemacht wurde, daß ein tatsächlicher Grund für die größere Wirksamkeit des Natriumhypochlorits nicht vorhanden sei. Diese Behauptung wurde von anderer Seite bestritten. Erstens sei das Calciumoxydhydrat des Chlorkalks nachteilig, die elektrolytische Lauge sei frei von NaOH. Unter diesen Umständen könne die Kohlensäure die Bildung von freier unterchloriger Säure bewirken, die als höchst unbeständige Verbindung das wirksamste Bleichmittel sei. Der Bleichprozeß, in der Oxydation organischer Körper bestehend, führe zur Bildung von Kohlendioxyd, das von dem überschüssigen Calciumoxydhydrat gebunden und damit unwirksam werde.

Versuche mit einer kolloidalen Masse von Agar-Agar zeigten ferner, daß die Durchdringungsgeschwindigkeit von Natriumhypochlorit größer ist als die von Calciumhypochlorit. Unterchlorigsaures Natrium veranlasse in der Praxis eine gleichmäßigere und dauerndere Bleichung ohne Oxyzellulosebildung oder Überbleichung. Ein spröder Griff gebleichter Waren sei vielfach zurückzuführen auf die Anwesenheit von Calciumcarbonat.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Berichtigung. Auf S. 489 l. Sp. Z. 25 v. o. muß es heißen: „5 ccm rauch. Salzsäure" statt 50 ccm.

W. A. Siebenthal. Eisenerzanalyse bei den Lake Superior-Minen. (The Iron Age **76**, 1242. 9./11. [1905].)

Verf. hat die bei den Eisenminen des Lake Superiordistriktes beschäftigten Chemiker durch ein Rundschreiben um Mitteilung der von ihnen angewendeten Bestimmungsmethoden ersucht. Insgesamt sind 24 Antwortschreiben eingegangen. Für die E i s e n bestimmung sind zwei Methoden in allgemeinem Gebrauch: die Permanganatmethode, und die Bichromatmethode. Bei der Bestimmung von P h o s p h o r werden drei Methoden angewendet: die alkalimetrische von H a n d y, bei welcher der Phosphor als gelbes Ammoniumphosphormolybdat gefällt, in Normal-

Digitized by Google

natronlauge gelöst und mit Normalsalpetersäure titriert wird; die Emmertonsche bei welcher das gelbe Präzipitat in wässr. Ammoniak geltös, mit Zink und Schwefelsäure reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert wird; und eine Abänderung der in Blairs, „Chemische Analyse des Eisens“ beschriebenen Methode, bei welcher der Phosphor durch Wägen des Niederschlages bestimmt wird. Außerdem kommen noch zwei Abänderungen der Handyschen Methode, die ein ungewöhnlich schnelles Arbeiten ermöglichen, zur Verwendung. — Kieselerde wird nach der Natriumcarbonatschmelzmethode und der Fluorwasserstoffsäuremethode bestimmt. — Für Mangan wenden 14 Chemiker die Volhardsche Methode mit verschiedenen Abänderungen an, Juliens Methode wird nur von 1 Chemiker benutzt, und 1 anderer beschreibt eine Gewichtsanalyse. — Die Bestimmung von Calcium wird durch eine Gewichtsanalyse ausgeführt, bei welcher das Calcium als Calciumoxalat gefällt, geglüht und als Calciumoxyd (CaO) gewogen wird; 1 Chemiker wendet Maßanalyse an, indem er mit Kaliumpermanganat titriert. — Magnesia wird mittels Gewichtsanalyse als Magnesiumpyrophosphat und Aluminium als Aluminiumphosphat bestimmt. Schwefel wird von den Chemikern, welche darüber berichten, als Baryumsulfat bestimmt. — Ein Chemiker beschreibt eine Methode für die Bestimmung von Titan, 4 machen Angaben über Bestimmung von Feuchtigkeit und 3 über organische und flüchtige Stoffe. *D.*

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Gustav Köller. Das Kupferschmelzen zu Kedabeg. (Eng. Min. Journ. **80**, 201—203. 5./8. 1905.) Die Heizung der Schmelzöfen erfolgt mit Petroleum, welches durch eine Rohrleitung von der Station Dalliar zugeführt wird. Das angewendete Petroleum kostet per 100 kg ca. 3 M mit den Transportspesen, hat ein spez. Gew. 0,882, enthält 87,4% C, 12,5% H, 0,1% O und hat einen Heizeffekt von 11 700 Kal.; 54 Gew.-T. Petroleum entsprechen 100 T. Kohle bezw. 250 T. Holz. Das Petroleum wird zum Heizen von Flammöfen, für Röst-, Schmelz- und Raffinierzwecke, für Kesselheizung, Kalk- und Ziegelbrennen usw. verwendet. Die meist pyritischen Erze enthalten Schwerspat und Blende in beträchtlichen Quantitäten. Die Erze mit über 5% Cu werden verschmolzen, ärmere Erze werden auf nassem Wege verarbeitet, Erze mit nur 2% Cu an die Schwefelsäurefabriken in Baku verkauft. Das großstückige Erz wird in Kilns bis auf 8 bis 10% S abgeröstet, kleinere Erze in Flammöfen; Feinerze werden in Gerstenhöferöfen bis zu 3% S abgeröstet. Die Einrichtung und die Art der Heizung bei den Flammöfen wird näher beschrieben. Der Rohstein enthält 25—30% Cu, die Schlacke 0,4—0,8% Cu und bis 5% ZnO; die Schlacke ist basisch. Der Stein wird in Kilns oder Haufen geröstet; die Verschmelzung auf Schwarzkupfer erfolgt mit Anthracit in Schachtöfen. Das erzeugte Handelskupfer enthält 99,57% Cu, 0,08—0,1% Ag und Au, 0,027% Pb, 0,038% As, 0,06% Sb, 0,031% Ni und Co, 0,009% Fe, Spuren von Bi und S. *Ditz.*

N. S. Keith. Neue Methoden für die metallurgische Behandlung von Kupfererzen. (Journal Franklin Institute **160**, 147—155. Aug. 1905.) Zur Verhüttung der in dem östlichen Teile der Vereinigten Staaten, namentlich in dem appalachischen Distrikt von Maine bis nach Vermont, vorkommenden armen Kupfererze werden, da sich die Heranschaffung von Brennmaterial und Zuschlägen nicht lohnen würde, Laugverfahren angewendet. Verf. beschreibt: 1. die Behandlung des feinvermahlenen Erzes mit Ferrisalzlösungen mit darauf folgender elektrolytischer Reinigung, unter Benutzung einer Bleianode und einer Kupferkathode, und 2. ein Verfahren, bei welchem das Gut geröstet und sodann in Salz- oder Schwefelsäure gelöst wird. Auch für dieses Verfahren empfiehlt Verf. ein elektrolytisches Reinigungsverfahren. — Um die bei der elektrischen Ausfällung des Kupfers durch die Notwendigkeit, die Stromdichte gegen Ende des Verfahrens verringern zu müssen, verursachte unökonomische Ausnutzung des Dynamos zu beseitigen, schlägt Verf. eine von ihm erfundene Methode vor, die der Hauptsache nach darin besteht, daß die Lauge durch eine Reihe von Bottichen nacheinander hindurchfließt, durch welche auch ein elektrischer Strom von gleicher Ampère-Stärke hindurchgeleitet wird. Durch fortgesetzte Vergrößerung der Kathodenoberfläche in jedem folgenden Bottich wird die Stromdichte nach und nach verringert, bis die Lösung aus dem letzten Bottich in erschöpftem Zustande ausläuft und zur Auflösung einer neuen Charge verwendet wird. — Der letzte Teil des Aufsatzes enthält eine Beschreibung eines vom Verf. ausgearbeiteten Verfahrens zur Verhüttung der oben erwähnten armen Kupfererze (3% Kupfer dem Gewichte nach). Das Gut wird gebrochen und pulverisiert, wobei gleichzeitig ungefähr 3% fein zermahlene Kohle zugesetzt werden. Der Ofen besteht aus einem vertikalen Schacht, der oben mehrere Öffnungen für die Beschickung und das Heizgas hat. Die Sohle des Schachtes, die eine Neigung von 45° hat, führt in eine Staubkammer, an deren anderen Seite sich ein zweiter Schacht, gleichfalls mit geneigter Sohle, anschließt. Das Innere dieses Schachtes ist mit Koks oder kleinen Steinen angefüllt. An seinem oberen Ende ist eine Wassersprengvorrichtung angebracht. Für den Zug, der von oben nach unten im ersten und von unten nach oben in dem zweiten Schacht geht, sorgt ein Ventilator. Sobald letzterer in Tätigkeit gesetzt und das Gas entzündet ist, wird die vorerwähnte Mischung durch einen über dem ersten Schacht befindlichen Fülltrichter eingetragen. Dabei spielt sich nach dem Verf. folgender Vorgang ab. Die sofort entzündeten Kohlenstoff- und Kupferpartikeln werden durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Die Oberfläche der Kohlepartikeln wird zunächst zu Kohlendioxyd oxydiert, während sie aber tiefer in den Schacht hinuntergleiten, hört die Zufuhr des Luftsauerstoffes auf, und das Kohlendioxyd gibt die Hälfte seines Sauerstoffes an den unverbrannten Kohlenstoff ab. Das so gebildete Kohlenstoffmonoxyd bringt dann die Kupfer- und Silberoxyde in die metallische Form. Beide Metalle, wie auch

Digitized by Google

Gold werden geschmolzen. Da die Hitze jedoch zum Schmelzen der Kieselerde oder des Kalkes nicht hinreicht, so wird als Produkt ein Sand gewonnen, in welchem die 3 Metalle in winzigen Kügelchen enthalten sind. Der Staub wie die kondensierbaren Gase werden an den naßgemachten Oberflächen des in dem Kondensierschacht befindlichen Koks aufgefangen und durch das herabfließende Wasser nach unten und weiter aus dem Ofen hinaus auf Concentratoren geführt, welche die Metallpartikeln ausscheiden. Verf. bezeichnet das Verfahren als kontinuierlich, automatisch und billig. In den östlichen Staaten betragen die Arbeitskosten nicht mehr als 1 Doll. für 1 t (=1016,05 kg), bei einer Durchsetzung von 100—200 t (101 605—203 210 kg) innerhalb 24 Stunden. *D.*

Alfred Lotti. Abänderung der Verfahren zur Röstung und Schmelzung von Blei- und Kupfererzen. (Metallurgie **2**, 353—357. 8./8.)

Bei dem üblichen Verfahren der Verschmelzung von Blei- und Kupfererzen geht die gesamte, in den flüssigen Schlacken enthalten gewesene Wärme (ca. 400 cal. für 1 kg Schlacke) verloren, und es läßt sich keine innige Mischung zwischen diesem Zuschlag und dem Erz für die Schmelzung herstellen. Man hat daher versucht, eine Mischung des Blei- oder Kupfererzes mit der flüssigen Schlacke herzustellen, wobei die Menge der verwendeten Schlacke sich je nach der Art des Erzes ändert. Saugt oder preßt man nun durch die erhaltene Mischung Luft durch, so entwickeln sich starke Dämpfe von SO_2 und SO_3. Das beschriebene Verfahren bedeutet eine doppelte Ersparnis: 1. bei der Röstung, weil fast immer die Wärme der Schlacke und diejenige, welche sich durch Verbrennung des S des Erzes entwickelt, hinreichend ist zur Sinterung und teilweisen Entschweflung; 2. beim Verschmelzen, weil man ein Gemenge bekommt, dessen Zustand sehr günstig in physikalischer und chemischer Hinsicht ist. Das Verfahren ist vor allem für diejenigen Hütten von Vorteil, welche mit silberhaltigem Blei oder Silbererzen arbeiten. Nach der angegebenen Kostenberechnung im Vergleich zum gewöhnlichen Verfahren (Röst- und Reduktionsarbeit) ist der Unterschied zugunsten des neuen Verfahrens von Lotti-Bormette (bestehend in Mengung des Erzes mit Schlacke, Durchblasen von Luft behufs Entschweflung, Schmelzen im Wassermantelofen) 11,30 Lire auf 1 t Erz. *Ditz.*

P. Brandt. Das Verblasen von Kupferstein mittels mit Sauerstoff angereicherten Windes. (Metallurgie **2**, 311—319, 331—336, 345—349. 8./7., 22./7., 8./8.)

Auf Veranlassung von Borchers untersuchte Verf. den Einfluß der Anwendung von an Sauerstoff reicherer Luft beim Kupferkonverterprozeß. Der verwendete Versuchskonverter wird näher beschrieben. Die beiden Perioden des Prozesses — das Verblasen des Rohsteins auf einen Konzentrationsstein und das Verblasen dieses Konzentrationssteines auf Kupfer — werden in gesonderten Versuchen ausgeführt. Es wurden Versuche unter Anwendung gewöhnlicher Luft und mit sauerstoffreicherer Luft angestellt. Die Erhöhung der Temperatur bei Verwendung eines Luft-Sauerstoffgemisches von 29,0 Vol.-% O an Stelle von Luft beträgt 135° in der ersten Periode, 50° in der zweiten Periode; die betreffenden Verblasezeiten betrugen 35—39 Minuten bezw. 35—38 Min. bei gewöhnlicher Luft, 25 Minuten bei einem Gehalt von 25% O, 17—21 Minuten bei 28,5—29% O. Weitere Angaben betreffen die beim Verblasen aufgewendeten Luft- und Sauerstoffmengen und die Zusammensetzung der Abgase. Die Anwendung einer an sauerstoffreicheren Luft von 25 Vol.-% erhöhte während des ersten Teils des Prozesses den SO_2-Gehalt der Abgase auf 12,3—16,0 einer solchen von 28—29% auf 12,6—18,6 Vol.-% SO_2 gegenüber 7,0—11,8% beim Verblasen mit gewöhnlicher Luft. Es werden nun die Vorteile, welche sich aus den drei Änderungen bei Verwendung eins sauerstoffreicheren Gebläsewindes ergeben, näher erläutert, ferner werden vergleichsweise die Zusammensetzung der Schlacken und die Metallverluste angeführt. Der Schluß der interessanten Abhandlung enthält eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Anwendung eines sauerstoffreicheren Gebläsewindes. *Ditz.*

H. A. Tobelmann. Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Kupfer in abgeschreckter Schlacke. (Mining and Scientific Press **91**, 328. 11./11. [1905].)

2 g der feingemahlenen Schlackenprobe werden in einen Griffinbecher Nr. 1 gebürstet, worauf 15 ccm kochendes destilliertes Wasser und, indem man dem Becher eine rotierende Bewegung gibt, 15 ccm heißer konzentrierter Salzsäure zugesetzt werden. Das Drehen des Bechers ist fortzusetzen, um Kuchenbildung zu verhindern. Ist die Schlacke vollständig oder nahezu vollständig aufgelöst, so wird der Becher alsbald mit kochendem Wasser aufgefüllt und sodann ein Strom Schwefelwasserstoff (H_2S) durch die Lösung geleitet, bis alles Kupfer als Schwefelkupfer (CuS) gefällt ist. Der Becher wird nunmehr vom Feuer genommen, worauf man den Niederschlag absitzen läßt und sodann auf einem Asbestfilm über einem Platinkegel fitriert. Der Niederschlag wird dreimal mit siedendem Wasser gewaschen, worauf der Trichter über dem ersten Becher umgestürzt wird, indem man den Platinkegel mit dem Asbestfilm hineinfallen läßt. Der Trichter wird noch mit 5 ccm konz. Salpetersäure ausgespült, worauf der Becher mit einem Uhrglas bedeckt und auf eine heiße Platte gesetzt wird. In einigen Minuten löst sich das Schwefelkupfer auf, und der Asbest wird weiß. Nachdem das Uhrglas und die Becherwände mit Wasser abgespült worden sind, werden 15 ccm konz. Ammoniak sorgfältig zugesetzt, worauf das Ganze in einen Kolben filtriert, gewaschen, abgekühlt und schließlich mit einer bekannten Kaliumcyanidlösung titriert wird. Bei sorgfältiger Arbeit läßt sich die Bestimmung in weniger als 10 Minuten ausführen. *D.*

Vallety. Bestimmung von Kupfer in Schlacken. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 193. 15./5. 1905.)

Das Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen: 1. Kupfer verdrängt Silber vollständig als Lösungen von Salzen desselben. 2. Kupferoxyd gibt mit einer Lösung von Silbernitrat einen Niederschlag von basischem Nitrat, welcher in 5%iger

Digitized by Google

Salpetersäure löslich ist. 3. Silbernitrat reagiert mit Kupfersulfür unter Bildung von Silber, Silbersulfür und Kupfernitrat. 4. Kupfersilikat reagiert nicht mit Silbernitrat. — Man behandelt 5 g Schlacke (ca. 0,75% Kupfer enthaltend) mit 100 ccm einer 5%iger Silbernitratlösung und 5 ccm Salpetersäure. Nach 24 Stunden filtriert man, wäscht den Niederschlag mit 3%iger Salpetersäure aus und bestimmt im Filtrat das Kupfer nach einer der üblichen Methoden. *V.*

Ernst Murmann. Zur quantitativen Analyse des Werkkupfers. (Z. anal. Chem. **44**, 269—285. Mai. 1905. Pilsen.)

Der Verf. erwidert auf eine Kritik Hampes (Berg- u. Hüttenm. Ztg. **18**, 25 u. 36 [1897]) und bespricht die Zerkleinerung und Reinigung des Werkkupfers, die Bestimmung des Kupferoxyduls, die elektrolytische Kupferfällung, die Sulfürmethode und die Bestimmung von Arsen und Antimon. *V.*

Erwin S. Sperry. Die Herstellung von gesunden Kupferherdgüssen durch Verwendung von Magnesium. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 43—46. Febr. 1905.)

Eins der Hindernisse, welche sich der Erzielung von gesunden Kupfergüssen entgegenstellen, besteht in der großen Oxydierbarkeit von geschmolzenem Kupfer. Für die Ausscheidung des Sauerstoffs wird die Verwendung von Magnesium, das eine größere Affinität zu dem Gase besitzt als irgend ein anderes bekanntes hier verwendbares Element, empfohlen. Das Verfahren ist näher beschrieben. *D.*

Erwin S. Sperry. Die Theorie und Verwendung von Flußmitteln beim Schmelzen von Kupferlegierungen. (The Brass World and Platers' Guide **1**, 291—299. September 1905.)

Nach einer kurzen allgemeinen Einleitung über die Verwendung von Flußmitteln bespricht Verf. nacheinander die folgenden: Borax, Salmiak, Gips (plaster of paris), Kaliumcyanid, Kochsalz, kohlensaures und doppeltkohlensaures Natrium, Glas, Borsäure, Quecksilberchlorid, Kalk (Austerschalen, Marmor), gelbes Blutlaugensalz, Kaliumbisulfat (sal-exitum), Salpeter, Kryolit, Glasrückstände („sandiver", Natrium-Calciumsilikat), Flußspat und Flußspat in Verbindung mit Kalk. Besonders bewährt haben sich folgende Flußmittel: für reines Kupfer gelbes Blutlaugensalz, für reines Nickel, Kalk und Flußspat, für neues Messing Natriumchlorid, für Zinnbronze gelbes Blutlaugensalz, für Neusilber Kalk und Flußspat und darauf Mangan, für Messingwäschen, -späne und -schlacken Kalk und Flußspat und für Zink Salmiak. *D.*

O. Sackur. Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen. Vorl. Mitt. aus d. chem. Labor. d. Kaiserlichen Gesundheitsamtes auf Grund von gemeinsam mit P. Mauz u. A. Siemens ausgeführten Versuchen. (Berl. Berichte **38**, 2186 bis 2196, 17./6. [25./5.] 1905. Berlin.)

Der Verf. hatte bei der Untersuchung der Blei-Zinnlegierungen (Z. f. Elektrochem. **10**, 522 1904, Ref. diese Z. **18**, 140 (1905) die Angreifbarkeit der Legierungen und die Ausfällung der beiden Metalle aus ihren Salzlösungen durch die Legierungen zur Konstitutionsbestimmung benutzt. Bei den in der Spannungsreihe weit voneinander entfernten Metallen Kupfer und Zink konnte die zweite Methode nur mit einem Kunstgriff angewendet werden, weil sonst überall vollständige Ausfällung des edleren Metalles stattfand. Es wurde deshalb die Ionenkonzentration des edleren Metalles durch Anwendung schwer löslicher oder komplexer Kupfersalze klein gemacht. Verwendet wurden das Rhodanür, Jodür, Bromür und Chlorür, sowie die Cyanid- und Ammoniakkomplexe. Legierungen mit 0 bis 41% Cu fällen Kupfer aus allen seinen Lösungen, Legierungen mit 45—60% Cu fällen das Metall nicht aus dem Rhodanür und dem Cyanidkomplex, aber aus dem Jodür und Ammoniakkomplex, noch kupferreichere Legierungen endlich versagen auch bei diesen beiden Salzen, fällen das Kupfer aber aus dem Bromür und Chlorür. Auch die Kurve für die Geschwindigkeit der Ausfällung aus einer Kupfersalzlösung fällt stark zwischen 40 und 45% Cu und zwischen 60 und 62% Cu. Die Unstetigkeiten des Lösungsdruckes entsprechen nicht Legierungen mit einfachen stöchiometrischen Verhältnissen. Aus der Versuchsreihe über die Angreifbarkeit der Kupfer-Zinklegierungen ist ihr Verhalten gegen $^1/_{20}$-n. Schwefelsäure wiedergegeben. Aus Legierungen mit weniger als 45% Cu wird gar kein Kupfer gelöst, aus denen mit mehr als 62% Cu vorwiegend Kupfer. Mit Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure und Ammoniak wurden ähnliche Resultate erhalten. Die Geschwindigkeit der Auflösung wächst mit der Stärke und Konzentration der Säure und ist außerdem abhängig von deren Anion der Säure. Endlich wurde die Schmelzkurve der Kupfer-Zinklegierungen aufgenommen. Sämtliche Schmelzpunkte liegen zwischen denen der reinen Metalle. Auf die Diskussion der Kurve kann hier nur verwiesen werden. Der Verf. schließt auf das Vorhandensein zweier chemischer Verbindungen: $CuZn_2$ (32,7% Cu) und CuZn (49,3% Cu). Die Schmelzen mit 32,7% und 49,3% Cu erstarren aber nicht bei konstanter Temperatur. Beide Verbindungen stehen beim Schmelzpunkt im Dissoziationsgleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten. Die Verbindung $CuZn_2$ zerfällt in die kupferreichere Verbindung und freies Zn, dieses wird erst bei einem Überschuß von Kupfer ganz zurückgedrängt, nach den Versuchen über die Ausfällung und Angreifbarkeit tritt das bei einem Gehalt von etwa 43% ein. Für die Verbindung CuZn gilt dieselbe Überlegung. Die Legierungen sind bis zu einem Kupfergehalt von 40% grau, von 40—60% Cu rötlichgelb, erst bei mehr als 60% Cu tritt die Farbe des Messings auf. Die Resultate des Verf. weichen in manchem von früheren Ergebnissen ab. Der Verf. will darauf in einer ausführlichen Abhandlung zurückkommen, die in den „Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt" veröffentlicht werden soll. *Sieverts.*

Jesse Jones. Korrosion von Messing und Bronze durch Minenwasser. (Chem. Eng. **2**, 358 bis 361. Oktober 1905.)

Einer vielfach verbreiteten Ansicht nach ist für ein säurewiderstandsfähiges Metall ein hoher Bleigehalt notwendig. Wie die von dem Verf. unter Beihilfe von George B. Hadesty, Divisionssuperintendenten der Lehigh und Wilker-Barre Coal Co., an den Minen der genannten Gesellschaft in der Nähe von Andenried in der Carbon County von Pennsylvanien ausgeführten Proben dar-

Digitized by Google

getan haben, ist diese Ansicht nicht richtig, und manche sogenannte „nicht-korrodierbare" Bronzen sind der Korrosion mehr unterworfen als manche der alten gewöhnlichen Messingarten. Das in den erwähnten Minen vorkommende Wasser gilt für das korrosivste in den Vereinigten Staaten (ausgenommen vielleicht das Wasser aus den Kupferminen zu Butte, Montana). Die von Hadesty ausgeführten Analysen des Wassers von zwei verschiedenen Stellen lieferten folgende Resultate: 1. Eisen- und Aluminiumoxyd 29,15%, gebundene Schwefelsäure 49,90%, freie Schwefelsäure 12,58%, gesamte Schwefelsäure 62,48%; 2. Eisen- und Aluminiumoxyd 6,70 grains in 1 Gall., gebundene Schwefelsäure 11,60, freie Schwefelsäure 21,25, gesamte Schwefelsäure 32,85. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Manganbronze, gegossene und gewalzte, gewalztes Münzmetall, Kupfer und Zinn, (5 : 1) rotes Messing (100 T. Kupfer, 10 T. Zinn, 10 T. Blei und 4 T. Zink) und hydraulisches Metall (Kupfer 100 T., Zinn 10 T., gelbes Messing 25 T.). Die Manganbronzen wurden in das Wasser 1. und die anderen Legierungen in dasjenige zu 2. gebracht und ein Jahr lang darin belassen; die Gewichtsverluste stellten sich wie folgt: hydraulisches Metall 0,58%, rotes Messing (bleihaltig) 0,70%, Münzmetall, gewalzt, 1,83%, Kupfer und Zinn 2%, Manganbronze, geschreckt, 3,37%, dsgl. gewalzt 4,36%, dgl. gegossen 6,37%. *D.*

K. Friedrich. Kupfer und Arsen. (Metallurgie **2**, 477—495. 22./10. 1905.)

Einleitend werden zunächst allgemeine Bemerkungen gemacht über den einzuschlagenden Weg, wie man zu einem Schmelzdiagramm gelangt, auf welche Weise dasselbe zur Entscheidung der Frage bezüglich der Existenz von Verbindungen herangezogen werden kann, und wie sich die so erhaltenen Resultate durch das Mikroskop auf ihre Richtigkeit prüfen lassen. Daran schließen sich dann die Untersuchungen über Kupfer und Arsen an, deren Resultate in Tabellen, Kurvenbildern und zahlreichen mikrographischen Bildern dargestellt sind. Am Schlusse der Arbeit sind die Ergebnisse, wie folgt, zusammengefaßt: 1. Es wurde für Legierungen von Kupfer und Arsen mit Gehalten von 100—56% Kupfer herab das Schmelzdiagramm entworfen. Dieses zeigt neben einer Schmelzkurve vier Horizontale, von welchen drei als eutektische Gerade anzusprechen sind. Sie liegen bei 683, 711 bzw. 603°; für die vierte Horizontale mangelt es zurzeit noch an einer Erklärung. Die Schmelzkurve besitzt ein sichtbares und ein verdecktes Maximum. Bei dem ersteren scheidet sich die Verbindung Cu_3As aus; der dem letzteren entsprechenden Verbindung wurde die Formel Cu_5As_2 zugesprochen. Die Existenz dieser Verbindungen ist als gesichert zu betrachten. Dagegen muß die Bildung von Cu_6As (in der Natur als Algodonit vorkommend) sowie von Cu_2As beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente bestritten werden. Ebensowenig kann sich beim Schmelzen die in der Natur als Whitneyit vorkommende Verbindung Cu_9As ausscheiden. Die Untersuchungen reichen nicht aus, um über die Existenz der Verbindung Cu_3As_2 zu entscheiden. 2. In Kupfer-Arsenlegierungen ist das Arsen verhältnismäßig locker gebunden. Arsenreiche Legierungen verlieren den weitaus größten Teil ihres Arsengehaltes schon bei mehrstündigem Erhitzen der gepulverten Legierung auf ca. 300°. Die Angabe von Lippert (J. prakt. Chem. **24**, 244), daß die Verbindung Cu_5As_2 beim Glühen im Wasserstoffstrome nur so viel Arsen abgibt, daß die Verbindung Cu_3As zurückbleibt, erscheint durch die Untersuchungen widerlegt. Sie bestätigen vielmehr von neuem die dem Probierer schon lange bekannte Tatsache, daß die bei der trockenen Kobalt-Nickelprobe zurückbleibende Arsenverbindung des Kupfers in der Hitze mehr Arsen abgibt, als der Verbindung Cu_3As entspricht. Beim Abschrecken arsenreicher Legierungen (bis zu 73% Cu) in Wasser oder Öl scheidet sich nahezu reines Arsen als ein brauner Schlamm aus. 3. Legierungen mit weniger als 70—88% Cu färben sich beim Behandeln mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferammoniumchlorid in kurzer Zeit rot, während die kupferreicheren Legierungen ungefärbt bleiben. *Ditz.*

G. A. und H. S. Denny. Der gegenwärtige Stand der Metallurgie auf dem Witwatersrand. (Mining Magazine **12**, 173—190. Sept. 1905.)

Verff. sind der Ansicht, daß die gegenwärtige metallurgische Praxis auf dem Witwatersrand infolge Einführung neuer Methoden und Apparate einer großen Veränderung entgegengeht, und begründen dieselbe durch die Gegenüberstellung der bei den bisherigen Verfahren erzielten und der von der Durchführung neuer Methoden zu erwartenden Resultate. Für erstere enthält der Aufsatz genaue Tabellen. Die Verbesserungen der einzelnen Verhüttungsoperationen sind ausführlich besprochen und als Beispiel für die neue Praxis ist die neue Anlage der Meyer & Charlton Gold Mining Co. Ltd. näher beschrieben: „Der prinzipielle Unterschied zwischen der alten und der projektierten neuen Methode liegt in der Einführung feiner Vermahlung aller groben Produkte. Dies macht eine erhebliche Veränderung in der Anordnung der Anlage für die Behandlung der feinvermahlenen Produkte notwendig. Es ist eine allgemein bekannte und von allen Ingenieuren bestätigte Tatsache, daß das Gold der Witwatersranderze mit dem Muttergestein mechanisch und nicht chemisch verbunden ist. Das Gold findet sich aber in einem sehr feinen Zustand vor und kann nur durch feines Vermahlen freigemacht werden. Ist dies einmal geschehen, so bietet das Erz für irgend eine einfache metallurgische Behandlung keine Schwierigkeit mehr dar". *D.*

George E. Walsh. Der sibirische Goldbergbau. (Mines and Minerals **25**, 71—72. 1905.)

Wie der Verf. ausführt, wird eine der ersten Reformen, welche die russische Regierung nach dem nunmehr erfolgten Friedensschluß mit Japan einführen wird, darin bestehen, ausländische Bergbau-Gesellschaften zur Erschließung der bekanntermaßen in verschiedenen Teilen Sibiriens vorhandenen reichen Goldablagerungen zu veranlassen. Der Anbau, soweit überhaupt von einem solchen die Rede sein kann, erfolgt bis jetzt nur in sehr beschränkter und primitiver Weise. Die sibirische Eisenbahn wird in Zukunft die Heranschaffung moderner Maschinen sehr erleichtern. Verf. gibt eine kurze Übersicht der verschiedenen bekannten Golddistrikte. Unter den 4 großen Bergbaudistrikten in dem Yeni-

Digitized by Google

sei-Bassin ist derjenige von Yenizeish bei weitem der reichste; im südlichen Teile haben die Ablagerungen eine Mächtigkeit von 2—8 Fuß (0,6096—2,4384 m), im südlichen eine solche von 2—12 Fuß (0,6096 bis 3,6576 m). Der Quarz ist sehr goldhaltig. *D.*

A. M. Henderson. Untersuchung von Cyanidlösungen (Eng. Min. Journ. **80**, 207. 5./8. 1905.)

Man elektrolysiert zur Bestimmung des Goldgehaltes die Lösung 4 Stunden lang, wobei das Gold auf Bleifolie niedergeschlagen wird. Die Bildung von Berlinerblau wird durch Zusatz von überschüssigem NH_3 vermieden. Die Kathode bildet ein Zylinder aus Bleifolie von 6,25 cm Höhe und 2,5 cm Durchmesser, als Anode wird ein dicker Eisennagel verwendet. Der an der Kathode erhaltene, gelbe Goldniederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, zusammengerollt, angesotten und abgetrieben. *Ditz.*

W. J. Sharwood. Die Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen. (Eng. Min. Journ. **79**, 752 bis 754. 20./4. 1905.)

Bei der außerordentlich großen Verdünnung der das Gold enthaltenden Cyanidlösungen (1 : 1 000 000) ist die Fällung des Goldes insofern schwierig, als nach der Gewinnung der Hauptmenge, die noch gelösten wenigen Prozente des Goldes sehr schwer fällbar sind, und es fast unmöglich ist, die letzten Spuren zu gewinnen. Die Fällungsmittel, welche in Verwendung kommen, sind die folgenden: 1. Salze, Säuren oder Gase, bei deren Verwendung die Lauge nicht weiter benutzt werden kann. 2. Die in manchen Gegenden Australiens angewendete Holzkohle. 3. Der elektrische Strom. 4. Die elektropositiveren Metalle oder ihre Legierungen, wie Aluminium, Natriumamalgam und Zink. Verf. bespricht kurz einige der üblichen Verfahren, besonders die Fällung durch Zink, welches in Form von Spänen seltener als Zinkstaub angewendet wird. Eine Anreicherung des Zinks in den Laugen findet auch nach längerer Zeit nicht statt. Verf. stellte Versuche an, bei welchen er eine Gold, Silber, Kupfer und freies KCN enthaltende Lösung mit verschiedenen Fällungsmitteln bei verschieden langer Einwirkung behandelte und die Menge der dabei gefällten Metalle feststellte. Die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben:

Fällungsmethode	Gef. wurden Proz. von		
	Au	Ag	Cu
Sättigung mit H_2S	2	97	3
Behandlung mit Säure	65	90	75
Elektrolyse durch 24 Stunden	100	100	100
Bewegung durch 15 Min. mit Zinkstaub	25	60	3
Bewegung mit Zinkstaub und Filterpresse	94	97	4

Zum Schlusse werden einige Betriebsergebnisse vergleichsweise gegenübergestellt, woraus hervorgeht, daß die Zinkspäneentgoldung billiger ist, wie der Zinkstaubprozeß und die Elektrolyse. *Ditz.*

T. H. Oxnam. Cyanidlaugerei goldhaltiger Silbererze der Palmarejogrube in Chihuahua, Mexiko. (Transact. Amer. Inst. Eng. 1905, 805—858, Juli.)

Das Erz besteht aus einer sauren Gangart mit geringen Mengen fein eingesprengten Pyrits, etwas Braunstein, As, Sb, Spuren von Cu, Bi, Zn. Das Silber findet sich hauptsächlich als Argentit, außerdem als Stephanit, Chlorobromid und in metallischer Form in dem Erze vor. Die Zerkleinerung des Erzes erfolgt mit Blake-Steinbrechern mit Manganstahlbrechbacken, die sich bei vergleichsweise durchgeführten Versuchen weit besser als Gußeisenbacken bewährten. Das zerkleinerte Erz gelangt durch Challenge-Beschickungsvorrichtungen auf die Pochwerksbatterie mit 50 Stempeln und einer Leistung von 2,75—3,25 t Erz in 24 Stunden. Der Pochschlamm fließt über 10 Wilfley-Stoßherde, welche 0,76% des Erzgewichtes an Konzentraten mit 18,28% des Goldgehaltes und 17,98% des Silbergehaltes abscheiden. Die Gesamtanlage und die Arbeitsweise sind an der Hand von Abbildungen näher beschrieben. In die Rührbottiche bringt man ungefähr 35 t einer 0,12—0,15%igen KCN-Lösung, hierauf 34—45 kg gelöschten Kalk und stürzt nun die Schlämme mit 30—35% Feuchtigkeit ein. Man erhöht durch Zusatz von KCN den Gehalt in der Lösung auf 0,2%, läßt nun die Schlämme 40—44 Stunden durchrühren und hierauf in die Dekantiergefäße fließen. Nach 2 Tagen wird die klare Lösung abgezogen und noch eine wiederholte Behandlung mit 0,1% KCN unter Kalkzusatz vorgenommen. In der Regel lassen sich vier Dekantationen innerhalb 48 Stunden ausführen. Der ausgewaschene Schlamm wird durch Gerinne abgeführt und enthält noch 50% Flüssigkeit mit 0,07% KCN, 42,5 g Ag und 1,68 Mark Goldwert per Tonne. Die Lösungsgeschwindigkeit des Goldes ist weit größer, als die des Silbers. Die Fällung der Lösungen erfolgt durch Zink. Die Ausbeute beträgt 74,9% des Gold- und 49,2% des Silberwertes der Trockensubstanz. *Ditz.*

R. B. Nicolson und **H. J. Brett. Rohrmühlen und Mahlpfannen.** (Nach Mining Magazine **12**, 416—419. November 1905.)

Die Frage, ob sich zum Vermahlen von Golderzen die Verwendung von Mahlpfannen mehr empfiehlt als diejenige von Rohrmühlen, ist in letzter Zeit der Gegenstand lebhafter Erörterungen gewesen. Verff. berichten über experimentelle Untersuchungen, welche von ihnen (N i c o l s o n ist Betriebsleiter und B r e t t Metallurg der Ivanhoe Gold Corporation Ltd. zu Kalgoorlie, Australien) in dieser Richtung ausgeführt worden sind. Die Versuche erstreckten sich 1. auf Vermahlen von grobem Sand (bei einmaliger Durchführung durch Rohrmühlen bzw. Pfannen); 2. Vermahlen von Sand zu Schlamm und 3. Vermahlen zu Schlamm mit Pfannen und Rohrmühlen in Tandem. Letzteres System wird auf den Lake View Consols und Oroya-Brownhillminen angewendet. Der Aufsatz beschreibt die Arbeiten und Ergebnisse in ausführlicher Weise, unter Beifügung der Kostenberechnungen, und schließt mit folgenden Bemerkungen: Die beste Leistung in der Rohrmühle wurde erzielt, wenn täglich 140—160 t durchgesetzt wurden. In bezug auf die Konsistenz des Mahlbreies empfiehlt es sich, 1—1½ T. Wasser zu 1 T. Sand zuzusetzen. Sowohl die Pfannen wie die Rohrmühle verschlämmten mehr Gut, wenn dasselbe in feinem Zustande eingetragen wurde, d. h. durch einen Sieb von 60 Maschen auf 1 Linearzoll (= 2½ cm) ging.

Digitized by Google

1 Pfanne schlämmt 11 t Grobes und 14 t Feines an 1 Tage, für die Rohrmühle stellt sich das Verhältnis auf ungefähr 19 t und über 24 t. Grober Sand beeinträchtigt die Arbeit der Rohrmühle mehr als diejenige der Pfanne. Auf Grund ihrer Beobachtungen sind die Verff. zu dem Schluß gekommen, daß der Vorzug der Pfannen darin liegt, daß ihre schwere mahlende Tätigkeit für grobe und feine Sande wirkungsvoller ist als die schlagende Tätigkeit der Steine in der Rohrmühle. *D.*

G. H. und H. S. Denny. Die Thomson-Filterpresse auf dem Witwatersrand. (Mining Magazine **12**, 269—272. Oktober 1905.)

Verff. beschreiben eine auf dem Van Ryn Gold Mines Estate Ltd. auf dem Witwatersrand zurzeit probeweise eingeführte Filtrierpresse neuer Konstruktion. Sie besteht in einem rechtwinkligen Kasten aus Gußeisen, in welchem 9 Platten von 1,20 m Breite und 1,88 m Höhe angebracht sind, sie sind oben 5,08 cm dick und verjüngen sich nach unten zu 1,27 cm Dicke. Das Filtriertuch wird durch eine einfache Anordnung über diesen Platten befestigt. Der Unterschied dieser Presse von anderen besteht darin, daß sie einen Schwingeboden besitzt, welcher eine bequeme Entleerung des Apparates ermöglicht und eine Herausnahme der Platten unnötig macht. Um die Entleerung zu befördern, ist ferner den Platten die vorerwähnte sich verjüngende Form gegeben, und weiter wird ein Wasserstrom in entgegengesetzter Richtung durch die Presse gesandt. *D.*

Kirk Rose. Raffinieren von Barrengold und Cyanidausfällungen mittels Sauerstoffgas. (Transactions Institution of Mining and Metallurgy, advance sheet, 13./4. 1905; nach Mines and Minerals **25**, 558. Juni 1905.)

Verf. beschreibt eine große Anzahl von Laboratoriumsexperimenten, die sich mit der Wirkung von Sauerstoff und derjenigen von Stickstoff auf geschmolzene Metalle, der Wirkung von Sauerstoff auf eine Mischung geschmolzener Metalle, der Verflüchtigung von Gold, Silber, Zink und Tellur, dem Garmachen von hochwertigem Barrenmetall, den Schlacken, der Behandlung von südafrikanischen Zinkkästenausfällungen und dem Raffinieren von geringwertigem Barrenmetall beschäftigen. Aus den im einzelnen angegebenen Ergebnissen der Experimente zieht Verf. folgende Schlüsse: 1. Unedle Metalle lassen sich aus Gold- und Silberbarren ausscheiden, indem man einen Sauerstoffstrom hindurchleitet. 2. Die durch Verflüchtigung und Projektion verursachten Verluste sind unbedeutend, und diese Schlackenverluste sind mäßig und lassen sich durch Einstellung des Verfahrens, bevor die Raffinierung vollkommen ist, niedrig halten; die Anfangsverluste in der Schlacke usw. hielten sich zwischen 0,03—1,7% der Werte, der Durchschnittsverlust stellte sich auf 0,73%, wovon der größte Teil durch Verbrechen und Sieben ausgebracht werden konnte. 3. Die verschiedenen Metalle sind gleich unschädlich, vorausgesetzt, daß ein leicht oxydierbares Metall in den Barren zum Schutz des Silbers zurückgeblieben ist. Es ist wahrscheinlich, daß Kupfer, Tellur und Wismut nur geringen Schutz gegen die Oxydation von Silber bieten. 4. Reines Sauerstoffgas und Luft haben die gleiche Wirkung. 5. Die zum Schmelzen erforderlichen Flußmittel sind Borax und Kieselerde. Die Schlackenformel

$$^2/_3\,(Na_2OB_2O_3) + 6\,MeO\ ^2/_3\,(B_2O_3)\,3\,SiO_2$$

scheint allen Anforderungen, mit Ausnahme der Billigkeit, zu genügen. Die Kosten der Flußmittel bei einer derartigen Schlacke würden sich ungefähr auf $^1/_2$ d. für 1 Unze (= 28,3496 g) ausgebrachtes Gold stellen. Die in der Formel enthaltenen Proportionen lassen sich ohne jeden Nachteil erheblich abändern. Werden indessen 20% sowohl von dem Borax wie von der Kieselerde fortgelassen, so wird die Schlacke sehr teigig. Der Ersatz von selbst 90% des Borax durch Sand scheint mehr als möglich und würden die Kosten der Flußmittel bedeutend erniedrigen. Zusatz von Eisenoxyd oder Kalk an Stelle von Borax mag förderlich sein. 6. Das Gold läßt sich zum großen Teil aus der Schlacke durch Konzentrierung ausbringen, nicht das Silber. Nahezu die ganzen Werte lassen sich durch Schmelzen mit Kohle und Eisen ausbringen, wobei Blei und Kupfer reduziert werden und die Edelmetalle mit sich führen. 7. Bei der Behandlung der Zinkkästenausfällungen des Cyanidverfahrens empfiehlt es sich, einen Teil des Zinkes durch Verflüchtigung auszutreiben, um Flußmittel zu sparen und ein Teigigwerden der Schlacke zu verhindern. 8. Die Metalle werden nacheinander oxydiert, wobei jedes Metall die anderen weniger leicht oxydierbaren schützt. Silber wird nicht leicht oxydiert, und Gold wird durch alle anderen gewöhnlich vorkommenden Metalle geschützt. 9. Allem Anscheine nach stellen sich die Kosten für die Luftbehandlung niedriger als diejenigen für irgend ein anderes Reinigungsverfahren. Die relativen Verluste lassen sich im Laboratorium nicht bestimmen. Die bei den Experimenten beobachteten Gesamtverluste, einschließlich der in den Schlacken-Tailings belassenen Werte, hielten sich zwischen 0,008 d. und 2,4 d. für 1 Unze (= 28,3496 g) ausgebrachtes Feingold und betrugen im Durchschnitt 1,36 d. Im Großbetriebe sollten sich die Verluste erheblich niedriger stellen. *D.*

F. D. Esterbrooks. Elektrolytische kontra Schwefelsäurescheidung von Edelmetallen. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)

Verf. bespricht die Vorzüge bzw. Nachteile der beiden Methoden. Das Säureverfahren hat insbesondere den Mangel, daß dabei Tellur nicht aus Silber ausgeschieden wird. Zu diesem Zweck muß das Metall längere Zeit hindurch in der Kapelle dem Einfluß von Luft und Stickstoff ausgesetzt werden, wie durch nachstehende experimentelle Ergebnisse illustriert wird:

Zeit der Probenahme				Gehalt an Te	Se	Ag	Au
Probe A	April 8	5.00	Vorm.	34.30	13.45	903,72	15,98
„ B	„	9.00	„	23.40	0,81	930,47	16,53
„ C	„	1.00	Nachm.	5.36		968,61	17,19
„ D	„	3.00	„	2,41		973,35	17,25
„ E	„	5.30	„	1,31		973.46	17,04

Das durch Probe E repräsentierte Metall wurde mittels Schwefelsäure geschieden, und das raffinierte Silber enthielt 0,6 T. Tellur. — Der 2. Teil des Aufsatzes enthält eine illustrierte Beschreibung der beiden Methoden von Balbach und Möbius. *D.*

Digitized by Google

Hugh G. Elwes. Cyanidlaugerei silberhaltiger Konzentrate. (Eng. Min. Journ. **80**, 109—110. 22./7. 1905.)

Durch Versuche hat Verf. festgestellt, daß man auch reiche Silber-Golderze nach vorhergehender chlorierender Röstung mit KCN extrahieren kann. Die Resultate der durchgeführten Versuche mit silberhaltigem Pyrit, einem antimonhaltigen Pyrit und Arsenikalkies ergaben sehr günstige Resultate. Z. B. wurde ein silberhaltiger Pyrit (mit 40% S, 0,5% Cu, über 0,3% Sb und etwas Zinkblende) $^1/_2$ Stunde mit 8% Salz geröstet, dann mit 0,6%iger Cyanidlösung und etwas NaOH gelaugt; es wurden 89% des Silbers ausgebracht, die Gesamtkosten betrugen 13,5 M per t. *Ditz.*

James W. Malcomison. Guanajuato. (Eng. Min. Journ. **80**, 529. 23./9. 1905.)

Diese berühmten alten Silberminen sind seit dem Jahre 1548 ununterbrochen abgebaut worden. Bis vor einigen Jahren wurden die Erze noch nach dem Patioverfahren behandelt, wobei 70—90% der Silber-, aber nur 20—35% der Goldwerte ausgebracht wurden, und da die Erze sehr goldhaltig sind, war der Verlust ein entsprechend großer. In neueren Jahren hat sich das amerikanische Kapital diesem Distrikte in bedeutendem Umfange zugewandt, mit dessen Hilfe eine elektrische Kraftanlage errichtet worden ist, die 8000 P. S. aus einer Entfernung von 110 engl. Meilen liefert, auch ist das alte Verhüttungsverfahren durch den Cyanidprozeß ersetzt worden. Gegenwärtig wird das Erz verbrochen und auf Wilfley- und anderen Herden auf ein Eisensulfid, welches über 40% der Werte enthält, konzentriert. Die Sande und Schlämme werden cyanidiert, wodurch sich das Ausbringen auf 87% erhöht. Die Gesamtkosten stellen sich bei einer monatlichen Durchsetzung von 4000 t auf 5 Doll. (Ver. Staaten-Münze) für 1 t, während der Wert des Erzes ungefährt 14 Doll. für 1 t beträgt. Das Silber kommt gewöhnlich als fein eingesprengtes schwarzes amorphes Sulfid vor. Das Gold ist teilweise Freigold, teils mit dem Silber innig assoziiert.

Anzon G. Betts. Ein elektrolytisches Verfahren für das Raffinieren von Silber. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9 1905, advance sheet.)

Das bereits anderweitig beschriebene Verfahren besteht im wesentlichen in der Verwendung der Salze zu starken, nichtoxydierenden Säuren, die lösliche Silbersalze bilden. Dithionsäure liefert ziemlich gute Resultate, am besten eignet sich Methyl-Schwefelsäure. Von Dr. E. F. K e r n ausgeführte Versuche haben untenstehende Ergebnisse gehabt. Weitere Versuche mit der Dithionatlösung und organischen und anorganischen Reduktionsmitteln ergaben, daß Gummi arabicum und Dextrose die besten Resultate liefern. Durch Zusatz von geringen Mengen Carbonbisulfid wird die Absetzung am günstigsten befördert. *D.*

Waldon Fawcett. Konzentrierpavillon. (Mines and Minerals **26**, 52. Sept. 1905.)

Verf. beschreibt die von dem „United States Geological Survey" auf der „Lewis and Clark Exposition zu Portland, Oregon, errichtete Anlage, um den an der Küste des Stillen Ozeans und sonst im Westen der Vereinigten Staaten vorkommenden schwarzen Sand insbesondere auf seinen Gehalt an Platin zu untersuchen. Die Arbeiten werden unter Leitung von D r. D a v i d F. D a y, Chef der „Division of Mines", ausgeführt. Zum Konzentrieren der Sande dienen 4 Herde verschiedener Konstruktion, nämlich je 1 Wilfley-, Woodbury-, Pinder- und Christonzen-Concentrator. Die Resultate werden später bekannt gegeben werden. *D.*

M. von Pirani. Tantal und Wasserstoff. (Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 555—558. 25./8. [4./8.] 1905. Charlottenburg.)

Reines Tantal nimmt beim Erhitzen das 740fache seines Volumens an Wasserstoff auf. Hiervon ist der größere Teil (das 550fache des Volumens) durch Glühen im Vakuum wieder zu entfernen, besteht also wohl nur aus okkludiertem Wasserstoff; der Rest kann nur durch Schmelzen ausgetrieben werden und ist offenbar chemisch an das Tantal gebunden. Die Eigenschaften des Tantals werden durch seine Verbindung mit Wasserstoff außerordentlich verändert: es wird kristallinisch und so spröde, daß es leicht pulverisiert werden kann, und sein elektrischer Wiederstand steigt auf das 2,1-fache. *Dr—*

Verfahren zur Überführung feinkörniger oder bei dem Erhitzen feinkörnig werdender Erze u. dgl. in Stückform durch Sinterung im Drehrohrofen unter Zuhilfenahme von Schlacke als Bindemittel. (Nr. 165 810. Kl. 18*a*. Vom 25./3. 1904 ab. E d. P o h l in Honnef a. Rh.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Überführung feinkörniger oder bei dem Erhitzen feinkörnig werdender Erze u. dgl. in Stückform durch Sinterung in einem Drehrohrofen unter Zuhilfenahme von Schlacke als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß dem den Ofen selbsttätig durchwandernden Erz o. dgl. oder dem Gemisch von Erz o. dgl. und Zuschlägen schmelzflüssige Schlacke oder eine ähnliche Schmelze in zerstäubtem Zustande vom Austrittsende des Ofens her entgegengeführt wird. —

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Ofen austretenden zusammengeballten Stücke in Pressen bekannter Art noch eine Formgebung erfahren. —

Die in Form eines feinen Regens auf die Erzkörner niederfallende Schlacke verkittet diese miteinander. Infolge der feinen Verteilung ist es möglich, das Bindemittel in ganz minimaler Menge anzuwenden. Durch Drehung des Ofens einerseits und den niederfallenden Schlackenregen andererseits kommen immer neue Erzkörner mit dem Bindemittel in Berührung; es bilden sich mehr

Nr.	Lösung	Gehalt in 100 cc	Stromdichte für 1 Qudratfuß (= 0,092903 qm)	Zeit Stunden	abgesetztes Silber g	Bemerkungen
1	$AgNO_3 . HNO_3$	4,3 g Ag, 1 g HNO_3	2,2	50	17,917	schlechte schwammige Absetzung
2	$AgKC_2N_2 . KCN$	4,3 g Ag, Spur KCN	2,2	50	18,292	sehr gute, feste Absetzung
3	$Ag_2S_2O_6 . H_2S_2O_6$	4,3 g Ag, 1,5 g H_2S_2O	2,2	50	18,626	ziemlich dicht und glatt, aber nicht fest

Digitized by Google

oder weniger große Klumpen, die aus dem Drehrohrofen fallen. Will man diesen Klumpen eine größere Festigkeit erteilen, so läßt man sie auf eine Luppenwalze oder ähnliche Quetschvorrichtung fallen, in welcher sie zusammengepreßt werden. Infolge der geringen Mengen des Bindemittels, die notwendig zur Verkittung sind, bleibt der Prozentgehalt an Eisen in dem erzeugten Produkt sehr hoch, was besonders der Fall ist, wenn stark eisenhaltige Schlacke benutzt wird. *Wiegand.*

Cowper-Winderhitzer. (Nr. 165 939. Kl. 18*a*. Vom 25./5. 1904 ab. M. Charles Louis Pérard in Droujkaska [Rußl.]. Priorität vom 1./10. 1903 [Frankreich].)

Patentanspruch: Cowper-Winderhitzer, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum unterhalb des das Gitterwerk tragenden Rostes durch mehrere regelbare Öffnungen mit einem als Sammelrohr für die abziehenden Heizgase bzw. als Verteilungsrohr für den eintretenden Wind dienenden Kanal, welcher mit Schiebern o. dgl. zur Regelung des Zuges versehen ist, in Verbindung steht, zu dem Zwecke, eine gleichmäßige Ausnutzung des Wärmespeichers zu ermöglichen. —

Es ergibt sich durch die vorliegende Erfindung eine gleichmäßigere Ausnutzung des Wärmespeichers dadurch, daß die Gase und der Wind nicht wie bisher an einer Stelle, sondern gleichzeitig an mehreren Stellen ab- bzw. eingeführt werden. Hierdurch erzielt man auch eine höhere Leistung des Winderhitzers; man kann mit einem wesentlich geringeren Gasverbrauch den Wind auf dieselbe Temperatur bringen, als ohne Verwendung der vorliegenden Einrichtung. Die Einrichtung ist für alle vorkommenden Cowper-Winderhitzer verwendbar *Wiegand.*

Verfahren zur Entphosphorung von Roheisen. (Nr. 165 492. Kl. 18*b*. Vom 15./11. 1903 ab. Walther Mathesius in Berlin.)

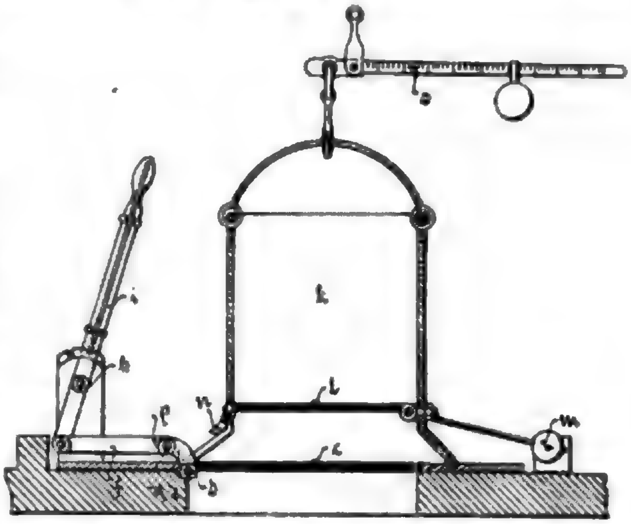
Patentansprüche: 1. Verfahren der Entphosphorung von Roheisen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Eisenbade die Metalle der alkalischen Erden oder ihrer Legierungen zugesetzt werden, die sich mit dem Phosphor oder den Phosphiden des Eisens zu Phosphiden der alkalischen Erden umsetzen und als solche sich vom Eisen mechanisch scheiden und in Form eines Steines an der Oberfläche eines ruhenden Eisenbades erscheinen.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks gleichzeitiger Gewinnung der Erdalkalimetalle mit dem Eisen im Hochofen eine Elektrolyse der gegebenenfalls durch geeignete Zuschläge an Verbindungen der alkalischen Erden angereicherten Schlacke derart erfolgt, daß das im Gestell des Hochofens angesammelte Eisen die Kathode bildet, während die Anoden innerhalb oder oberhalb der Schlackenschicht an einer Stelle angeordnet sind, wo sich die Beschickung des Ofens in elektrisch leitfähigem Zustande befindet. —

Die dem Eisenbade zuzusetzenden Metalle müssen unter den gegebenen Verhältnissen in Beziehung zu Phosphor elektropositivere Eigenschaften haben als Eisen und gleichzeitig Phosphide bilden, welche bei längerem Stehen des Eisenbades an der Oberfläche sich abscheiden. Man kann die in Betracht kommenden Metalle dem Eisenbade im Eisenmischer oder schon im Hochofen zuführen, oder sie auch gleichzeitig mit dem Eisen im Hochofen erzeugen. Dies geschieht zweckmäßig durch Elektrolyse des im Gestell des Hochofens bestehenden Metallschlackenbades. Das entphosphorte Eisen kann mittels der bekannten Frischverfahren in schmiedbares Eisen übergeführt werden. *Wiegand.*

Vorrichtung zum Einführen von Schrott in Puddelöfen. (Nr. 164 758. Kl. 18*b*. Vom 25./3. 1903 ab. James Walter Arnold in Covington [V. St. A.].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Einführen von Schrott in Puddelöfen, bei welcher der an einer Wage aufgehängte Einsatzbehälter und die Einfüllöffnung des Ofens mit Verschlußklappen ver-



sehen sind, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Bewegung der Ofenklappe (c) dienende Hebel (i) bei seiner die Öffnung der Ofenklappe (c) bewirkenden Bewegung durch Anstoßen des Gelenkgliedes (f) an die Sperrklinke (n) die Behälterklappe (l) auslöst und dadurch öffnet. *Wiegand.*

Verfahren zum Härten von Scherenklingen. (Nr. 165 940. Kl. 18*c*. Vom 10./3. 1905 ab. Gottlieb Hammesfahr in Solingen-Foche.)

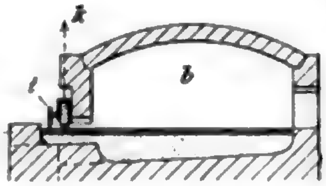
Patentanspruch: Verfahren zum Härten von Scherenklingen, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück nach dem Anwärmen mit der äußeren Seite voraus der Härteflüssigkeit in etwa wagerechter Lage genähert und dann bei dem Eintauchen in die Flüssigkeit durch rasche Wendung in eine fast senkrechte Lage gebracht wird, in welcher es mit festem Druck (ähnlich dem Druck eines stark arbeitenden Ruders) durch die Härteflüssigkeit geführt wird. —

Es muß die Seite der Scherenklinge, die bei einer fertigen Schere nach außen liegt, zuerst mit der Härteflüssigkeit in Berührung kommen. Durch das energische Umherführen des Werkstücks in der Härteflüssigkeit wird die Außenseite der Scherenklinge rascher abgekühlt als die innere Seite, und hierdurch behält der nach der Spitze zu liegende Teil des Werkstücks die sanfte Schweifung, die zum Gegeneinanderfedern der Scherenklingen erforderlich ist. *Wiegand.*

Herdofen mit mehreren in verschiedenen Höhen angeordneten Abstichen. (Nr. 164 616. Kl. 18*b*. Vom 18./3. 1902 ab. Otto Thiel in Landstuhl [Rheinpfalz].)

Digitized by Google

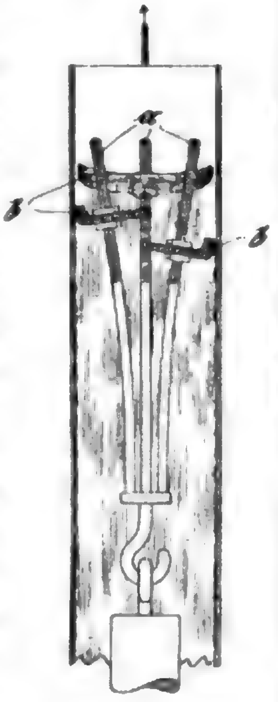
Patentanspruch: Herdofen mit mehreren in verschiedenen Höhen angeordneten Abstichen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstiche in Ausbuchtungen (m) der Ofenrückenwand liegen, deren Durchtrittsöffnungen für Schlakke und Eisen durch heb- und senkbare Türen (s t) verschließbar sind. —



Bei den vorliegenden Öfen wird die Rückwand in der Röhe, wo bestimmte Mengen des flüssigen Ofeninhaltes abgezapft werden sollen, durchbrochen, und es wird nach außen eine Ausbuchtung hergestellt, die den Abstich enthält. Diese Ausbuchtung wird etwas höher als der höchste Schlackestand gehalten. Die untere Fläche des in der Rückwand entstandenen Loches bildet eine unveränderliche Grenze für die abzustechenden Mengen flüssigen Metalls. Nach oben ist die Rückwand geschlossen. *Wiegand.*

Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zinkes aus verzinkten Röhren. (Nr. 165 249. Kl. 48*b*. Vom 19./8. 1904. Hugo Krieger in Düsseldorf. Zusatz zum Patente 163 544 vom 11./6. 1904, s. diese Z. **19**, 251 [1906].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zinkes aus verzinkten Röhren gemäß Patent 163 544, dadurch gekennzeichnet, daß der geteilte Abstreifstopfen (b) auf federnden Armen (a) verstellbar ist, zu dem Zwecke, den Stopfen für mehrere Rohrweiten gebrauchen zu können. —



Der Gegenstand der Erfindung betrifft die Verbesserung des Abstreifstopfens nach dem Hauptpatent, derart, daß sich die Asbeststücke, die auf den federnden Armen sitzen, fest an die Wandung des Rohrs anlegen und das Zink abstreifen. *Wiegand.*

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke. (Nr. 165 823. Kl. 22*f*. Vom 20./8. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung roter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus der Diazoverbindung der Dichloranilinsulfosäure (gebildet durch Nitrierung des monosulfurierten o-Dichlorbenzols und nachherige Reduktion oder durch Sulfurierung des 3.4-Dichloranilins) durch Kupplung mit β-Naphtoldisulfosäure R (3.2.6) darstellbaren Monoazofarbstoff nach den üblichen Methoden auf Farblacke verarbeitet. —

Die erhaltenen Lacke, die sich für den Tapetendruck, Buntpapierdruck, Steindruck und als Anstrichfarben eignen, besitzen eine außergewöhnlich gute Lichtechtheit, die weit größer ist als die der entsprechenden Ponceaux, und einen reinen, gelbstichig roten Farbton. Die Lacke sind trotz der vorhandenen drei Sulfogruppen gut fällbar. Diese Eigenschaften waren nicht vorauszusehen, da Farbstoffe ähnlicher Zusammensetzung sich oft gänzlich verschieden verhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe. (Nr. 165 743. Kl. 22*a*. Vom 9./7. 1904 ab. Anilinfarben und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man den Diazokörper aus der 1-Amido-2-naphtol-4-sulfosäure nach der französischen Patentschrift 349 989 und dessen Nitroverbindung (Patent 164 665) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kombiniert. —

Die Farbstoffe unterscheiden sich von denen aus 2-Diazo-3-naphtol-6-sulfosäure, die bisher als einziges o-Diazonaphtolderivat mit 1-Phenyl-5-pyrazolonen mit freier 4-Stellung gekuppelt worden waren, durch die lebhaft rote Nuance der nachchromierten Färbungen, während jene nur braungelbe Nunacen liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus 1.5-Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (Nr. 166 768. Kl. 22*a*. Vom 8./8. 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1.5-Dioxynaphtalinmonosulfosäuren kuppelt. —

Die Farbstoffe unterscheiden sich von den bisher bekanntgewordenen o-Oxyazofarbstoffen aus isomeren Dioxynaphtalinsulfosäuren durch die hervorragende Echtheit der beim Nachchromieren erhaltenen schwarzen Färbungen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. (Nr. 166 903. Kl. 22*a*. Vom 2./6. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die nach dem Patent 165 126 (siehe diese Z. **19**, 399 [1906]) durch Einwirkung von Alkalipolysulfiden auf die Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und Amidonaphtolsulfosäuren erhältlichen Oxysulfosäuren der Thiazolreihe mit Diazoverbindungen kuppelt. —

Die Farbstoffe besitzen eine besondere Affinität zur Baumwollfaser und sind durch Schönheit und Echtheit der Nuancen ausgezeichnet. Die Färbungen auf Baumwolle sind gelbstichig rot bis bordeaux; soweit diazotierbare Amidogruppen vorhanden sind, können die Färbungen diazotiert und mit β-Naphtol entwickelt werden, wobei sich die Nuance etwas vertieft und meist gelbstichiger wird. Näher beschrieben sind Kombinationen der Thi-

Digitize

azolsulfosäuren aus der Benzylidenverbindung der der 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, sowie der m-Amidobenzylidenverbindung der 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes. (Nr. 166 980. Kl. 22*a*. Vom 11./8. 1904 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes, darin bestehend, daß man das Zwischenprodukt aus tetrazotiertem Nitrobenzidin und Salicylsäure mit 1-Naphtol-2-sulfosäure kombiniert. —

Der Farbstoff ergibt auf Wolle im schwefelsauren Bade rotbraune Färbungen, die durch Nachbehandlung mit Bichromat in ein sehr echtes Orangebraun übergehen. Dies war nicht zu erwarten, da mit anderen Naphtolsulfosäuren stets nur rote Farbstoffe erhalten werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung neuer blauer beizenziehender Oxazinfarbstoffe. (Nr. 166 679. Kl. 22*c*. Vom 7./10. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer beizenziehender Farbstoffe durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit o-, m- und p-Amidobenzoesäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken läßt und das bei der Reaktion entstandene neue Produkt isoliert. —

Die Kondensation von Gallocyaninen mit Aminen ist an sich bekannt; neu ist aber, daß auch bei den Amidobenzoesäuren die Kondensation glatt verläuft, und die Kondensationsprodukte bedeutend blauer sind als die Ausgangsfarbstoffe. Man erhält wasserlösliche und daher direkt zum Färben verwendbare Produkte, während die Kondensationsprodukte mit Aminen oder Phenolen erst sulfoniert werden müssen. Die Farbstoffe können zum Färben und Drucken verwendet werden und liefern auf Chrombeizen auf vegetabilischer und animalischer Faser echte Lacke. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Diaminodinaphtazinen. (Nr. 166 363. Kl. 12*p*. Vom 8./2. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diaminodinaphtazinen, darin bestehend, daß man Dinaphtazine in konzentriert shwefelsaurer Lösung mit 2 Mol. Salpetersäure nitriert und die so erhältlichen Dinitroverbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt. —

Die Produkte sind von den bisher bekannten Aminoazinen, welche die Aminogruppe in 4-Stellung enthalten, dadurch verschieden, daß sie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck keine Oxyverbindungen ergeben. Die durch Diazotieren und Kombinieren mit den üblichen Komponenten erhaltenen Baumwollazofarbstoffe sind durch vorzügliche Waschechtheit ausgezeichnet. Von ähnlichen Nitroderivaten waren bisher nur ein Mononitroderivat des Phenazins und ein nicht einheitliches Dinitroderivat des asymmetrischen Dinaphtazins bekannt, welches technisch nicht in Betracht kommt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen. (Nr. 166 447. Kl. 12*p*. Vom 25./2. 1903 ab. Dr. Leon Lilienfeld in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Kondensation von aromatischen Glycinen oder deren Derivaten mit Ätzalkalien eventuell unter Zusatz anderer Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Kondensation außerhalb der Reaktionsmischung erzeugtes Ammoniakgas über oder durch das Reaktionsgemisch leitet. —

Die Anwesenheit von Ammoniakgas erhöht die Ausbeute beträchtlich. Der Kondensationsprozeß verläuft sowohl bei normalem, wie erhöhtem oder vermindertem Druck. Von anderen Verfahren, bei denen Ammoniakgas sich in der Reaktionsmasse selbst entwickelt, unterscheidet sich das Verfahren dadurch, daß das Ammoniak gesondert hergestellt wird. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen. (Nr. 166 213. Kl. 12*p*. Vom 27./8. 1901 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Erdalkalinitride, zweckmäßig bei Gegenwart von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe

$$\begin{array}{l} R-N-CH_2-CO \\ \quad\;\; | \end{array}$$

(worin „R" bedeutet Phenyl oder dessen Homologen) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die orthocarboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen, bei höherer Temperatur einwirken läßt. —

Das Verfahren gestattet die Ausdehnung des Schmelzverfahrens auf andere Derivate der bezeichneten Gruppe, während bisher nur bei den organischen Carbonsäuren der Phenylglycine befriedigende Ausbeuten erhalten wurden. Der Zusatz von Fluß- und Verdünnungsmitteln ist erforderlich, um die Erdalkalinitride zum Schmelzen zu bringen. Besonders geeignet sind Ätzalkalien und Alkalicyanide, besonders das niedrig schmelzende molekulare Gemenge von Ätzkali und Ätznatron. *Karsten.*

Dasselbe. (Nr. 166 214. Kl. 12*p*. Vom 27./8. 1901 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallcarbide, zweckmäßig in Gegenwart von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe

$$\begin{array}{l} R-N-CH_2-CO \\ \quad\;\; | \end{array}$$

(worin „R" bedeutet Phenyl oder dessen Homologen) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die in Orthostellung carboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen, bei höherer Temperatur einwirken läßt. —

Digitized by Google

Das Verfahren entspricht in Wirkung und Ausführung dem des Patents 166 213 (s. vorst. Ref.). *Karsten.*

Dasselbe. (Nr. 166 974. Kl. 12*p*. Vom 20./8. 1903 ab. Dieselben. Zusatz zum Patente 163 039 vom 27./8. 1901, s. diese Z. **19**, 68 [1906].)

Patentanspruch: Das Verfahren gemäß Patent 163 039 dahin abgeändert, daß man Stelle der dort verwendeten Alkali- oder Erdalkalimetalle die Wasserstoffverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle zur Anwendung bringt. —

Da Verfahren ermöglicht, wie das des Hauptpatents, die glatte Überführung der aromatischen Verbindungen, die die Gruppe

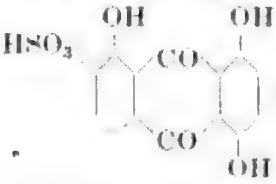
$$R—N—CH_2—CO—$$

(R = Phenyl, Tolyl, Xylyl usw.) enthalten, in Indoxyl. Die Hydride haben vor den Metallen selbst den Vorzug, daß sie sich in der alkalischen Schmelze auflösen, wodurch die Reaktion gleichmäßiger und glatter wird. *Karsten.*

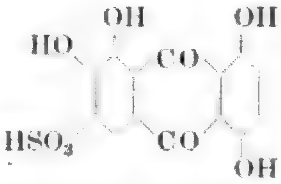
Verfahren zur Darstellung neuer Polyoxyanthrachinonsulfosäuren. (Nr. 165 860. Kl. 22*b*. Vom 24./9. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des 1.4.5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux, welche sich mit primären Arylaminen zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen, darin bestehend, daß man die genannten Oxyanthrachinone unter Zusatz von Borsäure sulfiert. —

Während bei der Sulfonierung nach üblichen Methoden Gemenge verschiedener Sulfosäuren entstehen und gleichzeitig, weitere Hydroxylgruppen eingeführt werden, liefert das vorliegende Verfahren glatt einheitliche Sulfosäuren, denen wahrscheinlich die Formeln



und



zukommen. Sie färben chromierte Wolle in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Nuancen. Mit primären Arylaminen lassen sie sich glatt zu grünen Farbstoffen kondensieren, wobei die Sulfogruppe erhalten bleibt, so daß die Produkte wasserlöslich sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffs. (Nr. 166 680. Kl. 22*d*. Vom 18./11. 1904 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffs, darin bestehend, daß der bei der Einwirkung von Phosgen auf 1-Acetamino-2.4-diaminobenzol entstehende wasserunlösliche mit Harnstoff mit Schwefel geschmolzen wird. —

Der erhaltene Farbstoff löst sich in Schwefelalkalien und kann unmittelbar verwendet werden. Von den aus m-Phenylen- und m-Toluylendiaminharnstoff erhältlichen grauen bis braunen Farbstoffen (Patent 146 914) unterscheidet er sich durch die leuchtend gelbe Farbe. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs. (Nr. 166 864. Kl. 22*d*. Vom 7./10. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines klar gelben Schwefelfarbstoffs, darin bestehend, daß man das Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluylendiamin mit Schwefel unter Zusatz von Benzidin auf höhere Temperatur erhitzt und das so erhaltene Schwefelungsprodukt mit Schwefelalkalien verschmilzt. —

Das Benzidin wirkt nicht nur als Verdünnungsmittel, sondern nimmt an der Reaktion teil, da die gleiche Wirkung durch Anilin und Glycerin nicht erreicht werden kann. Die Nuance der sehr reinen gelben Färbung kann durch Änderung der Temperatur und der Dauer der Schwefelschmelze mehr oder weniger nach Rot verschoben werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs. (Nr. 166 865. Kl. 22*d*. Vom 13./12 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Acet-p-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird. —

Das Benzidin nimmt an der Reaktion teil, denn aus Acet-p-toluidin allein entsteht beim Erhitzen mit Schwefel kein Farbstoff. Das Produkt gibt auf ungebeizter Baumwolle goldgelbe waschechte Färbungen, die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in Reingelb übergehen. *Karsten.*

Desgl. (Nr. 166 981. Kl. 22*d*. Vom 17./3. 1905 ab. Dieselbe. Zus. zu vorsteh. Patent.)

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents 166 865, darin bestehend, daß man das bei diesem Verfahren zur Verwendung gelangende Acet-p-toluidin durch Acet-o-toluidin ersetzt. —

Der beim Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel erhaltene Farbstoff ist in allen wesentlichen Eigenschaften dem des Hauptpatents gleich. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer molybdänhaltiger Farbstoffe. (Nr. 167 122. Kl. 22*f*. Vom 3./4. 1904 ab. Otto Wichardt in Meine [Hannover].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von grünen und blauen Farbkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man molybdänsaures Ammonium auf Schlempe, Melasse oder Rübensäfte unter Erwärmen zur Einwirkung bringt, alsdann Säure zusetzt und die Ausfällung der Farbkörper event. durch Zusatz von Alkohol vervollständigt. —

Bei Zusatz von wenig Säure erhält man hellere, bei starkem Ansäuern tiefblaue Farbstoffe. Das Mengenverhältnis der Säfte zur Molybdänsalzlösung kann wechseln, nur soll ein Überschuß an Melasse vermieden werden. Die Farbkörper eignen sich sowohl zum Färben von tierischen und pflanzlichen Fasern, als zur Darstellung von Anstrichfarben, da sie große Deckkraft besitzen und gegen äußere Einflüsse sehr widerstandsfähig sind. *Karsten.*

Digitized by Google

II. 20. Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung.

J. Gordon Parker. Die Fälschung von Gerbmaterialien. Valonea und Sumach. (Collegium 1904, 174—178. 4./4. 1904. London.)

Valonea. Die bei Valonea beobachteten Fälschungsmittel sind hauptsächlich Sand, Kies, Eicheln, Zweige und andere Pflanzenteile. Die Fälschungen werden im großen Umfange betrieben und sind nicht, wie das vom Sand behauptet wird, durch das Einsammeln der Valoneen bedingt. Man soll nur einen Gehalt von 1% an Mineralbestandteilen erlauben. Weitere Fälschungsmittel sind die unreifen, vom Winde abgewehten Früchte (= Cammatina) und die aus Gebirgsgegenden stammenden Früchte (= Caramania), die noch weniger wert sind, als die gerbstoffärmsten griechischen Valoneen. Letztere werden neuerdings auch nach Smyrna eingeführt, um unter anderen Namen wieder exportiert zu werden.

Sumach. Als Material zur Fälschung kommen in Betracht: Die Blätter von ähnlichen Pflanzen, Stengel und verregnete Blätter von Sumach sowie Sand. Als obere Grenze für die mineralischen Bestandteile soll man 2% annehmen. Durch die mikroskopische Analyse lassen sich häufig Pistacia Lentiscus und Tamarix Africana nachweisen. Beide enthalten viel weniger Gerbstoff als Sumach. Die Bestimmung der italienischen Behörden, daß alle Mischungen von Sumach mit anderen Stoffen als solche gekennzeichnet sein müssen, wird häufig umgangen. *Schröder.*

Berth. Weiß. Zur Gerbstoffbestimmung. (Gerber 1905, Nr. 745 u. 746.)

Der Verf., von dem der Vorschlag zur Einführung des „chromierten Hautpulvers" in die Gerbmaterialanalyse herrührt, hat vergleichende Untersuchungen über die neueren Vorschläge zur Gerbstoffbestimmung von H. Wislicenus und von Parker und Payne angestellt.

Das Aluminiumoxydverfahren ergibt ihm bei Rohrzucker, Traubenzucker, Gallussäure, Dextrin, Gerbstofflösungen im wesentlichen dasselbe, was vom Referenten schon festgestellt ist:

Die Zuckerarten werden nicht adsorbiert. Es fehlt hier aber zunächst jede Angabe über die Reinheit des Traubenzuckers und über den Einfluß von Arbeitsfehlern, die bei einer Nachprüfung mit so kleinen Ansatzmengen schon eine beträchtliche Rolle spielen. Die Adsorption bei Traubenzucker ist sicher auf Verunreinigungen zurückzuführen. Gallussäure und Dextrin werden in geringem Maße, aber nicht fest aufgenommen, in Gegenwart von Tannin noch ganz erheblich weniger. Die Auswaschbarkeit ist hier nicht untersucht. Die Gerbstoffaufnahme findet Verf. größer, als bei chromiertem und selbst gewöhnlichem Hautpulver, wie das ja auch schon aus den vom Ref. in dieser Z. veröffentlichten Zahlen hervorgeht. Daß chromiertes Hautpulver weniger aufnimmt, als gewöhnliches und dieses weniger als die gewachsene Tonerde, ist bekannt. Deshalb ist auch der Versuch, bei welchem aus der mit gewöhnlichem Hautpulver vorbehandelten Gerbstofflösung mit Tonerde noch eine Aufnahme festgestellt wurde, nicht im Sinne des Verf. beweisend und das umso weniger, als wiederum nichts über die Qualität des Hautpulvers (über die bekanntlich noch heute geklagt wird), d. h. über dessen Löslichkeit angegeben wird. Sollte auch nur wenig von löslichen Stoffen darin gewesen sein, so wäre dennoch die zweite Adsorption nicht entscheidend, denn Verf. würde mit einer zweiten Portion frischen Hautpulvers wohl auch eine Adsorption von Nichtgerbstoffen gefunden haben. Dieser Gegenversuch fehlt ganz.

Bei verdünnten Säuren findet Verf. eigentümlicherweise gar keine Aufnahme, bei Milchsäure nach dem Ausschütteln sogar mehr Säure als vorher. Diese Beobachtungen sind unverständlich, Ref. fand bei Essigsäure und Milchsäure eine geringe, bei Zitronensäure eine ziemlich bedeutende Aufnahme.

Die vom Verf. verwendete Tonerde gibt sich übrigens als ein ungeeignetes Material ohne weiteres daraus zu erkennen, daß 12 g statt 3 g angewendet werden mußten.

Es fehlen also alle für eine kritische Nachprüfung erforderlichen Voraussetzungen: geeignetes Tonerdematerial; Angaben über die Reinheit, die bei Traubenzucker und beim gewöhnlichen Hautpulver als ungenügend angenommen werden muß; Angaben über Arbeitsfehler, die bei dem üblichen Verfahren wegen der geringen Substanzmengen, wegen unkontrollierbarer Zusammensetzung der Gerblösungen und wegen der technischen Einrichtungen des Verfahrens kaum unter $^1/_2$—1% herabgesetzt werden können; schließlich fehlen die notwendigsten Gegenproben bei den entscheidenden Versuchen.

Die Überlegenheit des chromierten Hautpulvers ist keineswegs erwiesen.

Des weiteren hält Verf. dem Parker-Payneschen Verfahren entgegen, daß die Titration der undefinierbaren Gerbstoffgemenge mit Kalk (ganz abgesehen von der unsicheren Beschaffenheit des „Collins") ebensowenig zutreffende Werte ergeben kann, wie dies seinerzeit von ihm für die Löwenthalsche Methode nachgewiesen ist. Ferner wendet sich Verf. nach Versuchen mit dem Pukallschen, dem Reichelschen und dem Parkerschen (Berkefeld-)Filter gegen alle diese Filterkerzen und tritt für das Papierfilter ein.

Schließlich schildert Verf. die Bereitung und Anwendung des chromierten Hautpulvers, welches feucht angewendet werden muß. Dieses Material gibt an 150 ccm Wasser 4—8 mg Lösliches ab, also eine für die Arbeitsfehler der Methode schon bedeutungsvolle Menge.

In Gegenwart von Tannin, oder Gerbstoffen überhaupt, nimmt es von Nichtgerbstoffen nur Gallussäure in größerer Menge auf, indes nicht, wie Verf. meint, weniger als gewachsene Tonerde, sondern, wie aus seinen Versuchen 19 und 20 hervorgeht, in wenigstens ebenso großer Menge. *H. Wislicenus.*

Johannes Paeßler. Die gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterialien und Gerbextrakten nach den auf den Konferenzen des „I. V. L. I. C." gefaßten Beschlüssen. (Collegium 1904, 81—95. 23./3. [17./12.]. Freiberg.)

Digitized by Google

Um auch dem mit der Gerbmaterialanalyse nicht vertrauten Chemiker eine vollständige Beschreibung der Gerbstoffbestimmungsmethode zu geben, schildert der Autor die offizielle Methode unter Berücksichtigung der auf den Kongressen gefaßten Beschlüsse. Er gliedert seine Arbeit in folgende Abschnitte: 1. Vorbereitung der Probe für die Analyse. a) Rinden und andere feste Gerbmaterialien, b) flüssige Extrakte, c) feste und teigförmige Extrakte. 2. Herstellung des Auszuges der Gerbmaterialien und der Auflösung der Extrakte für die Analyse. a) Stärke der Gerbstofflösung, b) die Extraktion der Gerbmaterialien, c) Auflösung der Extrakte, d) Filtration der Gerbstofflösung. 3. Bestimmung des Wassers, des Gesamtlöslichen, der Nichtgerbstoffe usw. 4. Analysenbericht. 5. Gebrauchte Gerbmaterialien und Gerbstofflösungen. Im Anschluß daran teilt er noch die Ergebnisse einer in Frankfurt gepflogenen Verhandlung, sowie eigene Vorschläge mit, welche eine größere Einheitlichkeit der Analysenresultate bezwecken. Diese Vorschläge betreffen: Die Filtration der Gerbstofflösungen, die Wasserbestimmung, Bestimmung des Gesamtlöslichen und der Nichtgerbstoffe.

Schröder.

J. Gordon Parker und **E. E. Munro Payne. Die Bestimmung der freien Schwefelsäure in Gerbstofflösungen oder Extrakten.** (Collegium 1904, 95—96. 26./3. 1904. London.)

Schwefelsäure wird jetzt vielfach von den Fabrikanten den Gerbeextrakten zugesetzt, um eine hellere Farbe und größere Löslichkeit der Extrakte zu erzielen. Da die Bestimmung dieser in den Extrakten vorhandenen Schwefelsäure von Wichtigkeit ist, haben die Verff. die bekannten Methoden durchgeprüft und gefunden, daß die folgende, deren Resultate bis auf 0,2% genau sind, die beste ist: Das Untersuchungsobjekt wird mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt und mit 90%igem Alkohol nachgewaschen. Die klaren Filtrate werden nach Zusatz von Salzsäure mit Baryumchlorid gefällt und das gefällte Baryumsulfat in der üblichen Weise gewogen. Die Methode gestattet auch die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von neutralen und sauren Sulfaten und Sulfiten, wie die Verff. an Stoffen mit bekanntem Gehalt an diesen Salzen nachgewiesen haben. Das Verfahren soll auch für die Bestimmung von Schwefelsäure in Leder ausgearbeitet werden. *Schröder.*

Ed. Nihoul und **L. van de Putte. Mitteilung über die Umwandlungen, die sich in Gerbstofflösungenvollziehen.** (Collegium 1904, 97—101, 105—109. 2./4. 1904. [12./11. 1903].)

Beim Extrahieren von Gerbmaterialien erleiden die gewonnenen Lösungen bisweilen Verluste, die sowohl auf die Bildung unlöslicher Tannate der alkalischen Erden, als auch auf die Umwandlung von Gerbstoff in Nichtgerbstoff zurückgeführt werden. Um diese Vorgänge aufzuklären, haben die Verff. Versuche mit Eichenrinde, Fichtenrinde und Sumach in folgender Weise angestellt. Die im K o c h schen Apparat mittels destillierten Wassers gewonnenen und durch Filtration geklärten Lösungen wurden untersucht: 1. nach der offiziellen Methode, 2. nach Verdünnen mit destilliertem Wasser, und zwar sofort untersucht, 3. nach Verdünnen mit destilliertem Wasser, erst nach 3tägigem Stehen untersucht, 4. nach Verdünnen und Zusatz von Thymol, nach 3tägigem Stehen untersucht, 5. nach Verdünnen und Sterilisation der Lösung durch Erhitzen. Aus den in übersichtlichen Tabellen zusammengestellten Analysenresultaten ziehen die Verff. die Schlußfolgerungen, daß verschiedene Analytiker mit Lösungen von gleicher Konzentration arbeiten müssen, um übereinstimmende Resultate zu erhalten; daß die Lösungen sofort, nachdem sie gewonnen sind, untersucht werden müssen; daß ein Erhitzen der Lösungen nicht stattfinden darf. Beim Eichenextrakt ist die beim Stehen eintretende Veränderung in erster Linie auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen, bei Fichtenextrakt hauptsächlich durch Enzymwirkung zu erklären. *Schröder.*

J. Gordon Parker und **F. Austyn Blockey. Die relativen Gerbstoffgehalte bei den verschiedenen Arten und Ernten von Myrobalanen.** (Collegium 1904, 102—104. 2./4. 1904. London.)

Von den 5 Hauptarten, die man bei Myrobalanen unterscheidet, sind 11 verschiedene Muster untersucht worden. Die Verff. haben den Gehalt an Gerbstoff, Nichtgerbstoff, Unlöslichem und Wasser, sowie die Färbung der Extrakte ermittelt. Ferner sind die Eigenschaften, die in dem Rendement des erzeugten Leders und der Bildung von Blume und Säure zum Ausdruck kommen, bestimmt worden. Es zeigt sich, wenn man auf die Preise keine Rücksicht nimmt, daß Bhimbleymyrobalanen die größte Menge Säure entwickeln, während Jubbleporemyrobalanen und Vingorlas die meiste Blume geben. Bhimbleymyrobalanen geben das schönst gefärbte Leder und haben den höchsten Gehalt an Gerbstoff.

Schröder.

Karl Schorlemmer. Beitrag zur Gerbstoffbestimmung. Über die Filtration der Lösungen „kalt- und klarlöslicher Extrakte". (Collegium 1904, 137—144. 7./5. 1904. Worms a. Rh.)

Der Autor hat eine Anzahl kalt- und klarlöslicher Extrakte in folgender Weise untersucht. 2 Liter Gerbstofflösung von der vorgeschriebenen Konzentration wurden durch ein Faltenfilter (Schleicher & Schüll Nr. 605, 18,5 cm Durchmesser) filtriert, die ersten 250 ccm verworfen, die nächsten 50 ccm eingedampft und gewogen und von den nächsten 500 ccm des Filtrats 50 ccm eingedampft. Die übrigen 450 ccm wurden durch ein neues Filter filtriert, 250 ccm verworfen und die nächsten 50 ccm eingedampft. Von der nichtfiltrierten Lösung wurden gleichfalls 50 ccm eingedampft und gewogen. Die zum Filtrieren erforderlichen Zeiten wurden aufgeschrieben und dabei wurde festgestellt, daß die gleichen Flüssigkeiten (bei Parallelversuchen) ganz wesentlich verschiedene Zeiten brauchen, was sich nur durch die Annahme erklären läßt, daß die Filter ungleichmäßig sind. Auch bei ganz klar löslichen Extrakten wurde nach dem Filtrieren ein geringerer Gehalt gefunden als vorher. Die Filtermasse wirkt also absorbierend auf die gelösten Stoffe ein, und zwar werden dabei die Filterporen verstopft. Eine zweite Filtration geht — nachdem die leicht absorbierbaren Stoffe schon entfernt sind — wesentlich rascher vor sich. Der Verf. ist der Meinung, daß man zur Filtration der Gerbstoff-

Digitized by Google

lösungen, an Stelle des Filtrierpapiers, ein Ersatzmaterial aufsuchen soll, welches in kurzer Zeit ein klares Filtrat liefern muß und nur wirklich Ungelöstes entfernen, nicht aber auch andere gelöste Stoffe aufnehmen darf. *Schröder.*

J. Gordon Parker und **E. P. Munro Payne. Eine neue Methode der Filtration von Gerbstofflösungen für die Analyse.** (Collegium 1904, 249—252. 6./8. [6./7.] 1904. London.)

Bei dem Filtrieren von Gerbstofflösungen durch Filtrierpapier werden infolge von Adsorption Fehler verursacht. Diese lassen sich durch Bestimmung eines Absorptionsfaktors nicht vermeiden, da die Filter der gleichen Qualität und aus dem gleichen Packet infolge wesentlich verschiedener Filtrationsgeschwindigkeit verschieden stark absorbieren. Die Verff. haben deshalb mit anderen Materialien Versuche angestellt. Kaolin, Kieselgur, Sand, Asbest, Glaswolle hatten nicht den gewünschten Erfolg. Auch Bakterienfilterkerzen nach Pasteur-Chamberland, Chamberland, Kitasato und Klein führten nicht zum Ziel. Dagegen sind Berkefeldkerzen brauchbar, nachdem sie durch Auskochen mit Salzsäure und Auswaschen von Eisen und löslichen Salzen befreit sind. Die mit den Extrakten von Eichenholz, Mimosen, gewöhnlichem und entfärbtem Quebracho, Kastanien, Sumach, Myrobalanen und Mangroven angestellten Versuche zeigen, daß selbst beim Filtrieren durch 12 verschiedene Kerzen nur Differenzen von 3 Milligrammen bei 50 ccm des Filtrates auftreten. Die Resultate zeichnen sich außerdem durch gute Übereinstimmung aus und sind dem mit Filtrierpapier von Schleicher & Schüll, Nr. 605, erhaltenen und korrigierten Werten entweder gleich oder etwas höher als diese. Die Kerze wird mit Hilfe von Schellack mit einem Glasrohr verbunden und dieses in einen Trichter eingesetzt, der sich auf einer Saugflasche befindet. Die Lösungen filtrieren, mit Ausnahme der Quebrachoextrakte, beim Saugen ziemlich rasch. Die Methode soll zur Annahme für die offizielle Gerbstoffuntersuchungsmethode empfohlen werden. *Schröder.*

Ferdinand Kopecky. Die Chromhautpulverfrage. (Collegium 1904, 211—214, 217—222. 9./7. 1904. Leeds.)

Der Autor hat vergleichende Versuche über die Gerbstoffbestimmung mit Chromhautpulver und mit gewöhnlichem Freiberger Hautpulver angestellt. Das Chromhautpulver gewinnt er aus entleimter Kalbshaut, indem er entweder eine Lösung von Chromalaun und Soda oder eine Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die zuvor durch Glykose in der Hitze reduziert worden ist, einwirken läßt. In beiden Fällen behandelt er das ausgewaschene Produkt mit einer Boraxlösung, wäscht aus, trocknet, mahlt zu Pulver und wäscht eventuell nochmals aus. Die unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen ausgeführten Untersuchungen zeigen: Ein brauchbares Chromhautpulver läßt sich sogar aus geringwertiger Haut herstellen, die zur Gewinnung des gewöhnlichen Hautpulvers nicht mehr geeignet wäre. Das Chromieren der Haut geschieht besser vor dem Mahlen als nachher. Die Absorptionswirkung des Chromhautpulvers ist geringer, aber gleichmäßiger als die des gewöhnlichen. Je feiner das Pulver ist, um so besser absorbiert es, aber gröberes Pulver ist bei der Schüttelmethode vorzuziehen, da leichter klare Filtrate erhalten werden. Die Absorptionskraft ist um so größer, je geringer der Gehalt an Chrom ist, aber das Pulver ist dann auch entsprechend löslicher. Das Chromieren mit Chromalaun ist dem mit Kaliumbichromat vorzuziehen. *Schröder.*

J. Gordon Parker und **E. E. Munro Payne. Eine neue Methode der Bestimmung von Tannin und Gerbmaterialien und die Ermittelung von Zusätzen zu Gerbextrakten und Gerbbrühen.** (Collegium 1904, 261—267, 275—277. 20./8. 1904. London.)

Die Verff. besprechen zunächst die Mängel der Hautpulvermethode, die darin bestehen, daß einerseits auch Nichtgerbstoffe wie Dextrin, durch dasselbe absorbiert werden, andererseits Stoffe, die bei dem Gerbprozeß von Wichtigkeit sind, nicht absorbiert werden. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, ein gutes, unlösliches Hautpulver von gleichmäßiger Absorptionskraft herzustellen. Die von den Verff. neu ausgearbeitete Methode ist gegründet auf die Fällung des Tannins durch überschüssiges Calciumhydroxyd als unlösliche Calciumverbindung von der Formel $Ca_4(OH)_8C_{14}H_{10}O_9$. Man gibt zu 300 ccm $^1/_5$-n. Kalkwasser 200 ccm Gerbstofflösung von der für die offizielle Methode vorgeschriebenen Konzentration. Nach 4stündigem Stehen wird filtriert und in 100 ccm des Filtrates das unverbrauchte Kalkwasser titriert unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator. In weiteren 200 ccm der Gerbstofflösung fällt man durch eine nach besonderer Vorschrift hergestellten Gelatinelösung bei Gegenwart von Essigsäure die Gerbstoffe aus, gibt zum Filtrat Kalkwasser, filtriert wiederum ab und ermittelt wie oben das nicht verbrauchte Kalkwasser durch Titration. Der Unterschied in dem Verbrauch an Kalkwasser vor und nach der Fällung mit Gelatine ist ein Maß für den Gehalt an Gerbstoff. Die Gelatinelösung erhält man durch Auflösen von 60 g guter Handelsgelatine in heißem Wasser, Versetzen mit n. Natronlauge, Erhitzen auf 90°, Filtrieren durch Leinwand zur Entfernung von gefällten Kalk- und anderen Salzen, Neutralisieren mit Essigsäure und Haltbarmachen der Lösung durch Chloroform. In dem bei 100° getrockneten und gewogenen Gelatineniederschlag bestimmt man den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl; diese für die Praxis sehr wichtige Zahl entspricht der Wirksamkeit des Gerbmaterials bei der Lederbildung. Da reines Tannin sich mit Gelatine im Verhältnis 12 : 13 verbindet, kann man aus der gefundenen Stickstoffmenge auch den Gehalt an Tannin berechnen. Die Differenz zwischen dieser Zahl und der mit Hilfe der Kalkfällung ermittelten Zahl für den Gerbstoffgehalt entspricht den vorhandenen Phlobaphenen. Da die Farbe der Gelatineniederschläge für die einzelnen Gerbmaterialien sehr charakteristisch ist, so lassen sich fremde Beimischungen auch leicht feststellen. Der Niederschlag sieht bei Mangrove dunkelrot, bei Mimosen lavendelfarbig, bei Kastanien mahagonifarbig, bei Myrobalanen braungelb und bei reinem Sumach kanariengelb aus und geht bei Sumach bald in ein intensives Grün über. Ein Zusatz von Pistazia und Tamarix zu Sumach hat

Digitized by Google

einen dunkelbraunen, nicht grün werdenden Niederschlag zur Folge. *Schröder.*

V. Boegh. Parkers und Paynes neue Gerbstoffbestimmungsmethode. (Collegium 1904, 301 bis 304. 10./9. [26./8.] 1904. Kopenhagen.) Das von Parker und Payne angegebene Titrierverfahren (Collegium 1904, s. vorst. Referat) zur Bestimmung von Gerbstoffen, hat der Verf. einer Nachprüfung unterzogen. Er kann die Resultate zum Teil bestätigen. Indessen ergaben seine Versuche, daß das von Parker und Payne angegebene Äquivalent zwischen Calciumhydroxyd und Gerbstoff nur für die Pyrogallolgerbstoffe Gültigkeit hat, für die Katecholgerbstoffe ist es mit $1^1/_2$ zu multiplizieren. *Schröder.*

Roberto Lepetit. Mitteilung über die Analyse von Gerbstoffen. (Collegium 1904, 305—311. 17./9.1904.) Auf Veranlassung von Paeßler sind von einer Anzahl Lederindustriechemikern vergleichende Versuche über die Genauigkeit der Gerbstoffanalyse unternommen worden. Die Ergebnisse der verschiedenen Analytiker wichen damals zum Teil nicht unbeträchtlich voneinander ab, was sich schließlich durch fehlerhafte Probeentnahme erklärte. Die Versuche sind jetzt unter Vermeidung der früheren Fehler und unter Einhalten einer genau vereinbarten Analysenmethode wiederholt worden, und die Übereinstimmung der Resultate ist eine bessere geworden (Maximaldifferenz im Gerbstoffgehalt bei flüssigen Extrakten 3,7%, bei festen Extrakten 6,7%). Entsprechende Versuche, die Paeßler mit fünf anderen Analytikern gemeinsam unternommen hat, weisen nur Differenzen von 1,5 bzw. 3% im Gerbstoffgehalt auf. Ob man mit Sicherheit eine so gute Übereinstimmung mit den jetzigen Vereinbarungen zu erzielen vermag, hält der Berichterstatter für fraglich und wünscht, daß die Vorschriften noch enger gefaßt werden auf dem Kongreß zu Turin. Er macht folgende Vorschläge: Die Gerbstofflösungen sollen nur dann filtriert werden, wenn durch eine 3 cm dicke Schicht von der üblichen Konzentration Druckschrift von bestimmtem Muster (dem des Collegiums) nicht mehr zu erkennen ist. Durch das Filtrieren werden Stoffe (die Phlobaphene), die lederbildend und rendementgebend wirken, der Lösung entzogen. Das Hautpulver soll der Kontrolle einer zu ernennenden Kommission unterliegen; bei jeder Sendung ist das Datum dieser Kontrolle anzugeben. Die Wasserbestimmung hat auf direktem Wege mit 3—4 g flüssiger und 1,5—2,5 g fester Substanz zu erfolgen. Es sind die Resultate zweier Analysen mitzuteilen. Die vergleichenden gemeinschaftlichen Versuche sind fortzusetzen, damit die Grenzen der Genauigkeit der Resultate möglichst sicher festgestellt werden. Die französischen Extraktfabrikanten fordern die Festsetzung einer Latitude für die Resultate; von der deutschen Vereinigung der Fabrikanten von Farb- und Gerbstoffextrakten sind 2% für flüssige Extrakte, 3% für feste Extrakte als Latitude angenommen, die Freiberger Versuchsstation nimmt 3 bzw. 4% an. *Schröder.*

Roberto Lepitet und **Carlo Carta Satta. Mitteilung über das Verhalten schwefligsaurer Salze in Gerbeextrakten bei Zutritt von Luft.** (Collegium 1904, 311—313, 317—324. 17./9. 1904.) Im Anschluß an eine frühere Arbeit, welche die Einwirkung von Sulfit und Bisulfit auf Quebrachoextrakt zum Gegenstand hat (Collegium 1903, 67) haben die Verff. das Verhalten von Sulfit- und Bisulfitlösungen beim Durchleiten von Luft studiert und zwar bei Gegenwart von Haut, bei Gegenwart von Haut und Gerbstoffen, als auch ohne diese Stoffe. Lepetit hat schon früher gezeigt, daß die bei der Einwirkung von neutralem Sulfit auf Quebrachoextrakt erhaltenen Produkte sehr unbeständig sind; die organisch gebundene schweflige Säure bleibt konstant, aber die nicht in organischer Bindung vorhandene schweflige Säure oxydiert sich zu Natriumsulfat, und die anfangs alkalische Lösung nimmt neutrale Reaktion an. Dagegen sind die mit Bisulfit erhaltenen sauer reagierenden Produkte der Einwirkung auf Quebracho beständig. Die neuen, auf jodometrischem Wege erhaltenen Resultate zeigen: Unter gleichen Versuchsbedingungen oxydieren sich Lösungen von Bisulfit viel langsamer als solche von neutralem Sulfit. Letztere werden auf Zusatz von Milchsäure infolge der Bildung von Bisulfit entsprechend beständiger. Lösungen von Bisulfit verhalten sich bei Gegenwart von Milchsäure noch etwas beständiger, als sie schon vorher sind. Bei Gegenwart von Hautsubstanz, die infolge ihrer porösen Beschaffenheit eine Kontaktwirkung ausüben könnte, zeigt sich, daß neutrales Sulfit in geringerem Grade oxydiert wird, als es bei Abwesenheit von Haut der Fall ist. Auch wenn der Lösung des Sulfites Milchsäure zugegeben ist, bewirkt die Haut eine geringe Verzögerung der Oxydationswirkung. Die Lösungen von Quebrachoextrakten, die durch gleichzeitige Einwirkung von Bisulfit und Sulfit erhalten sind, und in denen Hautsubstanz vorhanden ist, oxydieren sich bei Gegenwart von Milchsäure weniger rasch als ohne diese. Neutrales Sulfit geht dabei in neutrales Sulfat über, während aus Bisulfit saures Sulfat wird. Da alle Quebrachoextrakte, außer Bisulfit, auch neutrales Sulfit enthalten und die Oxydation nie vollständig wird, setzt sich in Wirklichkeit die gebildete freie Schwefelsäure bzw. das saure Sulfat mit noch vorhandenem Sulfit um, und eine Schädigung des mit solchen Extrakten hergestellten Leders durch Schwefelsäure tritt nicht ein. Die Unschädlichkeit der mit Bisulfit hergestellten Extrakte geht auch daraus hervor, daß die Gerber nie Klage führen über Brüchigkeit der mit bisulfithaltigen Extrakten erzeugten Leder. *Schröder.*

Leo Vignon und **Louis Meunier. Über die analytischen Konstanten des Eigelbes der Weißgerberei und über eine offizielle Analysenmethode desselben.** (Collegium 1904, 325—332, 335—337. 15./10. [1./9.] 1904. Lyon.)

Die Verff. haben bei der Untersuchung des Eigelbes von Hühner- und Enteneiern im Mittel folgende Werte erhalten: Wassergehalt 50,95 bzw. 44,87%, Fett 32,69 bzw. 38,87%, Jodzahl des Fettes 52,01 bzw. 37,36%, Phosphorsäuregehalt des Fettes 2,33 bzw. 1,91%, Gehalt des Fettes an Unverseifbarem 0,2 bzw. 2,7%, Verseifungszahl 188, Brechungsexponent des Öles 1,4647—1,4682. Auf Grund der bei ihren Untersuchungen gemachten Erfahrungen schlagen die Verff. dem Kongreß des internationalen Vereins der Lederindustriechemiker zu Turin

Digitized by Google

vor, die folgende Methode zur offiziellen zu machen. Zur Untersuchung wird eine Durchschnittsprobe von 200 g entnommen. Die Wasserbestimmung geschieht durch Erhitzen der Substanz in Schalen mit ebenem Boden im Trockenschrank bei 100 bis 105° zur Gewichtskonstanz. Das Fett wird durch Extraktion des Trockenrückstandes mit Chloroform im Soxhlet bestimmt. Die in Chloroform unlöslichen Anteile werden, nachdem die letzten Spuren von Chloroform entfernt sind, im Soxhlet mit Wasser ausgezogen, und darin werden Kochsalz, Borax und andere Konservierungsmittel bestimmt. Das Fett wird charakterisiert: 1. durch Bestimmung der Jodzahl nach der üblichen Methode, 2. durch Bestimmung des Nichtverseifbaren (Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Ausziehen mit Petroläther), 3. durch Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes (Schmelzen mit Soda und Salpeter und Titrieren mit Urannitrat). *Schröder.*

Lorenzo Dufour. Über die Absorption der Nichtgerbstoffe. (Collegium 1904, 337—340. 22./10. 1904.)

Karamel, gewonnen durch Erhitzen von Stärke, Sago, Zucker usw., zeigt die Reaktionen, die den Gerbstoffen eigen sind, nicht; auch durch Permanganat wird es kaum oxydiert, wohl aber wird es von Hautpulver absorbiert (17—60%). Verf. hat Lösungen von Karamel auf Hautpulver einwirken lassen und gefunden, daß in einem Falle 6,2%, im anderen Falle 13,2% absorbiert wurden. Wendete er Gemische von Karamel und Tannin an, so wurde nicht die aus den vorigen Versuchen und dem Tanningehalte berechnete Menge absorbiert, sondern weit mehr, und zwar 20,2% an Stelle der berechneten 10,10%, in einem anderen Falle 38,8% für 15,40%. Unter dem Einfluß von Tannin verhält sich also Karamel in erhöhtem Maße wie Gerbstoff. Andere Versuche zeigen, daß Quebracho viel weniger in diesem Sinne wirkt. *Schröder.*

M. F. Carini. Über die Verwendung der hydrostatischen Wage zur Kontrolle von Gerbstoffanalysen. (Collegium 1904, 340, 347—348. 22./10. 1904.)

Die jetzt übliche Methode der Gerbstoffbestimmung beruht darauf, daß man den Trockenrückstand der Gerbstofflösung vor und nach der Behandlung mit Hautpulver bestimmt. Das zeitraubende Eindampfen, Trocknen und Wägen der Lösungen will der Verf. durch die Bestimmung des spez. Gew. ersetzen. Die Differenz dieser beiden hydrostatischen Wägungen ist ein Maß für den Gerbstoffgehalt, wenn gleichzeitig das spez. Gew. des betreffenden Gerbstoffes bekannt ist. Letzteres ermittelt der Verf. aus der Gewichtszunahme, welche die Haut bei der Behandlung mit dem Gerbstoff erleidet. *Schröder.*

M. Nierenstein. Zur Konstitution der Gerbstoffe. (Collegium 1904, 397—399, 17./12. 1904. Leeds.)

Der Autor sieht die Einteilung der Gerbstoffe in Pyrogallol- und Pyrokatechingerbstoffe als die den technischen Anforderungen am nächsten stehende an. Nach seiner Meinung hat man die Gerbstoffe entweder als reduzierte Chalkone oder, was noch wahrscheinlicher ist, als Substanzen, die durch Veresterung zweier Oxysäuren entstanden sind, anzusehen. Er erläutert an einer Anzahl von Beispielen mit Hilfe von Formeln seine Ansicht. Für beide Gruppen nimmt er eine gemeinsame Muttersubstanz an von der Formel $C_6H_5—CO—O—C_6H_5$, die er „Tannon" nennt, und in bezug auf welche die Gerbstoffe als Polyoxycarbonsäuren anzusehen sind. *Schröder.*

Ed. Nihoul. Über den Einfluß von Salzen auf Lösungen und Extrakte von Gerbmaterialien. (Collegium 1905, 15—19, 23—36, 38—40, 14./1. 1905. Lüttich.)

Der Verf. hat in früheren Arbeiten (Collegium 1902, 89) gezeigt, daß Verluste an Gerbstoff verursacht werden, wenn man die Gerbmaterialien mit Wasser extrahiert, das Salze gelöst enthält. In der jetzigen Arbeit wird der Einfluß ermittelt, den ein Salzgehalt des Wassers auf fertige Extrakte ausübt, was insofern von Interesse ist, als die Verwendung von diesen Gerbextrakten immer mehr in Aufnahme kommt. Der Verf. hat sich aus Eichenrinde, Fichtenrinde und Sumach mit Hilfe von destilliertem Wasser Gerbstofflösungen hergestellt und zwar von der doppelten Stärke, als es die offizielle Analysenmethode verlangt. Aliquote Teile dieser Lösungen wurden mit gleichen Teilen Wasser bzw. Lösungen von Calciumchlorid, Natriumsulfat und Magnesiumbicarbonat versetzt; der Gehalt der Mischflüssigkeit an Salz betrug 0,5‰. Nach Zusatz von Thymol blieben diese bezüglich ihres Gerbstoffgehaltes den Vereinbarungen jetzt entsprechenden Lösungen 3 Tage in verschlossenen Flaschen im Licht stehen und wurden dann, nachdem sie filtriert waren, nach der offiziellen Methode analysiert. Analoge Versuche wurden mit käuflichem Quebrachoextrakt, Kastanienextrakt und Mimosaextrakt D ausgeführt. Analysenfehler, die dadurch bedingt sind, daß beim Veraschen der Abdampfrückstände Chlorcalcium zum Teil in Calciumoxyd übergehen kann, Natriumsulfat reduziert werden kann und Magnesiumoxyd noch etwas Kohlensäure enthalten kann, bzw. daß bei 105° noch etwas Bicarbonat vorhanden ist, wurden durch Ermittlung besonderer Korrektionswerte vermieden. Die in Tabellen zusammengestellten Resultate umfassen die Werte für das Gesamtlösliche und dessen Asche, das organische Gesamtlösliche, die Nichtgerbstoffe, deren Asche, die organischen Nichtgerbstoffe und die Gerbstoffe; die Ergebnisse sind eingehend diskutiert. Die Verluste an Gerbstoff, die durch Chlorcalcium, Natriumsulfat und Magnesiumcarbonat bedingt sind, betragen bei Eichenrinde 6,51 bzw. 4,79 bzw. 1,56%, bei Fichtenrinde 11,80 bzw. 3,90 bzw. 11,56%, bei Sumach 0,00 bzw. 1,65 bzw. 3,00%, bei Quebracho 3,97 bzw. 1,91 bzw. 5,64%, bei Kastanienextrakt 8,86 bzw. 8,31 bzw. 10,31 und bei Mimosenextrakt 9,74 bzw. 2,08 bzw. 4,46%. Die Verluste sind teils durch die Bildung von Niederschlägen, d. h. durch Ausfällung von Gerbstoff, teils auch durch Umwandlung von löslichen Gerbstoffen in lösliche Nichtgerbstoffe bedingt, aber sie sind geringer, als die früher bei der Darstellung von Extrakten aus Gerbmaterialien beobachteten Werte. *Schröder.*

G. Baldracco. Mitteilung über die Analyse des Degras. (Collegium 1904. 333—335. 22./10. 1904.)

Die Versuche erstrecken sich auf die Bestimmung

Digitized by Google

des Unverseifbaren und zeigen, daß man Zahlen von besserer Übereinstimmung erhält, wenn man die bei der Verseifung erhaltenen Produkte im festen Zustande mit Äther oder Petroläther auszieht. Die Lösung der Verseifungsprodukte in Wasser mit Äther oder Petroläther auszuschütteln, ist wenig zu empfehlen. Diese Resultate stimmen auch untereinander nicht überein. *Schröder.*

Tanogène. (Günthers Gerber-Ztg. 1905, Nr. 43.) Um den Kalk, den die Häute im Äscher aufgenommen haben, und der bei den folgenden Operationen der Lederbereitung störend und nachteilig wirken würde, wieder zu entfernen, sind bis jetzt Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure) und organische Säuren (Milchsäure und Essigsäure) verwendet worden. Diese Mittel üben aber auch gleichzeitig mehr oder weniger schädliche Wirkungen auf das Leder aus. Auch die zu dem gleichen Zweck angewandten Kotbeizen haben den Nachteil, daß die Bakterien bei ihrer Entwicklung einen Teil der Ledersubstanz zerstören. Von der Annahme ausgehend, daß die Wirkung der Kotbeizen nicht durch die Bakterien selbst, sondern durch deren Absonderungsprodukte hervorgerufen wird, hat das Haus Cordier-Souvestre diesen allein wirksamen Teil der Beize isoliert. Das unter dem Namen Tanogène im Handel zu habende Produkt ist frei von Bakterien sowie deren hautzerstörenden Eigenschaften und bewirkt die Entfernung des Kalkes überaus rasch (1/2 Stunde) und vollkommen. Gleichzeitig wirkt das Mittel antiseptisch, und da es auch nicht zerstörend auf die Haut einwirkt, wird ein 2—2,5% höheres Rendement erzielt. Das fertige Leder läßt an Festigkeit, Milde und Geschmeidigkeit nichts zu wünschen übrig. *Schröder.*

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Holz. (Nr. 165 582. Kl. 39*b*. Vom 27./11. 1903 ab. Emil Helbing in Wandsbek-Hamburg. Zusatz zum Patente 128 728 vom 31./10. 1900.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Holz gemäß dem durch Patent 128 728 geschützten Verfahren unter völligem oder teilweisem Ersatz des Kalkhydrats durch Baryum- oder Strontiumhydrat oder einer Mischung dieser Körper. —

Die im Torf enthaltenen Humussubstanzen verbinden sich mit dem Baryum- und Strontiumhydrat zu unlöslichen Körpern, die die Wasserbeständigkeit des Materials bedingen. Durch die Kohlensäure der Luft wird das überschüssige Kalk-, Baryum- und Strontiumhydrat in das entsprechende Carbonat umgewandelt. Strontium- und Baryumsulfat und -carbonat sind in Wasser unlöslich bzw. sehr schwer löslich. Die entsprechenden Kalksalze sind leichter löslich, so daß die Widerstandsfähigkeit des Produktes gegen Wasser mit dem Strontium- oder Baryumgehalt wächst. *Wiegand.*

Verfahren zur Haltbarmachung und Verschönerung der inneren und äußeren Färbung gebeizter oder gefärbter Hölzer. (Nr. 166 388. Kl. 38*h*. Vom 4./6. 1904 ab. Gottlieb Hammesfahr in Solingen-Foche.)

Patentanspruch: Verfahren zur Haltbarmachung und Verschönerung der inneren und äußeren Färbung gebeizter oder gefärbter Hölzer, dadurch gekennzeichnet, daß dieselben nach dem Schwarzkochen oder Schwarzbeizen mit einer Mischung von gelöschtem Kalk, Rüböl oder anderen Ölen bzw. Tierfetten und Wasser gekocht werden. —

Das Verfahren gibt eine dauernde schöne Färbung, während beim bloßen Einreiben mit Öl sich der Glanz beim Gebrauch wieder verliert und mit Kalkwasser abgespülte Holzwaren bei öfterer Reinigung eine graue Farbe annehmen. Bei vorliegendem Verfahren wird ein Teil des Kalks durch die in den Hölzern enthaltene Säure zu einer unlöslichen Masse gebunden und das beigemischte Öl vom Holz aufgesaugt und festgehalten. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Produktion von Phosphaten in den Vereinigten Staaten 1905. Das United States Geological Survey hat von E. O. Hovey den nachstehenden vorläufigen Bericht erhalten:

In allen 3 Staaten, in welchen Phosphatgestein abgebaut wird, war die Produktion im Jahre 1905 größer als diejenige des Jahres 1904, jedoch war die Zunahme in Florida und Tennessee bedeutender als in South Carolina. Während des Winters und Frühjahrs von 1905 war das Wetter in Florida für den Abbau ungewöhnlich günstig. Der Regenfall war geringer, als er seit Jahren gewesen war, und der Wasserstand niedriger als seit dem Jahre 1899. Dank diesen Verhältnissen gewann die Produktion von hochgrädigem Phosphatgestein während der Winter- und Frühjahrsmonate einen vorher noch nicht dagewesenen Umfang. Schwere Regenfälle während des Sommers und der darauf folgende hohe Wasserstand erschwerten den Abbau, und die Produktion in der zweiten Hälfte des Jahres sank daher unter den Durchschnitt für jene Monate. Die Ausbeute während der ersten Hälfte war in dessen so phänomenal, daß die Gesamtproduktion von 1905 höher geschätzt wird, als diejenige von 1904. Die Nachfrage nach hochgrädigem Gestein zu höheren Preisen ist gestiegen, und die Verkäufe während des vergangenen Jahres haben daher einen größeren Umfang als gewöhnlich gehabt. Wahrscheinlich ist nicht weniger als die Hälfte der gesteigerten Verschiffungen auf Kosten der aus dem Jahre 1904 übernommenen Lagervorräte gemacht worden, mit dem Ergebnis, daß die gegenwärtig in Florida vorhandenen und für den Versandt fertigen Vorräte den niedrigsten, in den letzten 6 Jahren zu verzeichnenen gewesenen Stand erreicht haben.

Die Preise sind während des Jahres 1905 gut gewesen, und in Hinsicht auf in rascher Weise steigende europäische Nachfrage versprechen sie sich noch besser zu gestalten. Die Käufer schließen bereits Lieferungskontrakte für 1907 ab, und einzelne gehen sogar so weit, sich bereits für 1908 zu

Digitized by Google

versorgen. Der Mangel an Arbeitern und die höheren Löhne, in Verbindung mit den höheren Kosten für den Abbau, verhindern eine Zunahme der Produktion, welche man sonst infolge der größeren Nachfrage und höhere Preisen erwarten dürfte. Die 1905 für hochgrädiges Phosphat erzielten Preise haben sich durchschnittlich um 25—50 Cents für 1 Tonne höher gestellt als 1904.

Die wertvollen Ablagerungen von hochgrädigem Gestein befinden sich in den Händen von verhältnismäßig wenigen Personen. Diese Besitzer repräsentieren kapitalskräftige Gesellschaften, welche mehr und mehr in Harmonie miteinander operieren, und von denen man voraussetzen darf, daß sie nicht mehr Gestein produzieren, als wie für die tatsächlichen Bedürfnisse ihres Geschäftsbetriebes erforderlich ist. Die Zunahme, welche sich 1906 von unabhängigen Bergleuten, die vielleicht neue Grundstücke erschließen mögen, erwarten läßt, wird wahrscheinlich nicht bedeutend genug sein, um die allgemeine Situation zu beeinflussen, da die Nachfrage so bedeutend schneller zunimmt als das Angebot.

Die Produzenten von Phosphatgestein in Tennessee haben ihren Anteil an der allgemeinen günstigen Lage dieses Industriezweiges gehabt. Die Quantität des 1905 abgebauten und verkauften Gesteins hat die Produktion des vorhergehenden Jahres überstiegen, welches bis dahin den Ruhm gehabt hatte, das ergiebigste gewesen zu sein. Die 1904 auf den Markt gebrachte Produktion hatte sich auf 530 571 long tons belaufen, dagegen hat diejenige des Jahres 1905 wahrscheinlich 600 000 long tons überstiegen. Der für das rohe Gestein erzielte durchschnittliche Preis ist höher gewesen als zuvor, und die Aussichten für das Tennesseephosphat sind gut.

In South Carolina hat die Lage der Phosphatindustrie während des vergangenen Jahres nur geringe Veränderung erfahren. Die Produktion zeigt eine geringe Zunahme dem vorhergehenden Jahre gegenüber auf. *D.*

Neu-York. Die Standard Oil-Magnaten haben sich die Kontrolle über einen weiteren amerikanischen Industriezweig zu verschaffen gewußt, und zwar ist es diesmal die Corn Products Co., die diesem schier unersättlichem Trust zum Opfer gefallen ist. Wie man sich vielleicht noch erinnern wird, war die Corn Products Co. selbst durch die Konsolidierung der Fabriken entstanden, die sich mit der Verarbeitung von Mais (corn) zu Stärke, Glykose, Maisöl usw. befaßten. Diesem „Glykose-Trust" erwuchsen indessen im Laufe der Zeit mehrere gefährliche Konkurrenten, namentlich die Neu-York Glucose Co., deren Aktien sich zum größeren Teile in den Händen der Standard Oilleute befanden. Daneben existierten noch die Warner Sugar Ref. Co. in Waubegan, Illinois, und die St. Louis Syrup and Preserving Co. in St. Louis. Infolge der Konkurrenz dieser Gesellschaften, deren Fabriken moderner eingerichtet waren, als die meisten des „Trusts", sind die Einnahmen des letzteren von ungefähr 5 Mill. Doll. im Jahre bis auf 100 000 Doll. gefallen. Dies hat nunmehr zu einer völligen Reorganisation des ganzen Industriezweiges geführt: die Corn Products Co. und die drei vorgenannten unabhängigen Gesellschaften sind unter dem Namen der Corn Products Refining Co. vereinigt worden, deren Kontrolle in Händen der Standard Oilleute liegt. Die neue Gesellschaft hat ein nominelles Aktienkapital von 80 Mill. Doll., u. zw. 30 Mill bevorzugte und 50 Mill. Doll. gewöhnliche Aktien. Sie gedenkt, täglich 95 000 bushels Mais an 310 Tagen des Jahres zu verarbeiten und an jedem verarbeiteten bushel 16 Cents Reingewinn zu erzielen, was im Jahre 4 710 000 Doll. ausmachen würde. *D.*

Nach dem Geschäftsbericht der **General Chemical Co.** ist das letzte Jahr ein außerordentlich günstiges gewesen, es heißt darin u. a.: „Das Geschäft in dem mit dem 30./12. 1905 abgeschlossenen Jahr hat einen allgemein zufriedenstellenden Charakter gehabt, und der Reingewinn weist eine erfreuliche Zunahme dem im vorhergehenden Jahre erzielten gegenüber auf. Bedeutende Verbesserungen und Neuanlagen, welche im letzten Jahr fertig gestellt worden sind, haben erhebliche Ersparnisse von großem augenblicklichen und zukünftigen Wert geschaffen". Tatsächlich ist mehr als 1 Mill. Doll. für letztere Zwecke verausgabt worden. Der Reingewinn für das Berichtsjahr belief sich im ganzen auf 1 740 410,01 Doll. Nach Abzug von 78 000 Doll. für Feuerversicherung verblieben noch 1 662 410,01 Doll. Hiervon wurden Dividenden für die bevorzugten Aktien im Gesamtbetrage von 600 000 Doll. ausgeschüttet, und für „plant account etc." kamen 320 425,17 Doll. zur Abschreibung, so daß ein Überschuß von 741 985 Doll. verbleibt. Die Bilanz des Berichtsjahres eröffnete mit 2 045 194,96 Doll., zu Beginn des neuen Jahres stellt sie sich somit auf 2 787 179,80 Doll. Dies günstige Geschäftsergebnis hat den Direktorenrat veranlaßt, in der am 26./1. 1906 abgehaltenen Sitzung die Wiederaufnahme der Ausschüttung einer Dividende von 2% für die gewöhnlichen Aktien zu beschließen.

Konsolidierungen und Trusts. In industrieller Hinsicht, schreibt das „Journal of Commerce", ist das Jahr 1905 wegen der großen Anzahl neu inkorporierter Gesellschaften und dem Fehlen sensationeller Konsolidierungen, wie sie in den Jahren 1901—1903 stattgefunden haben, bemerkenswert. Trusts von Weltbedeutung sind nicht gebildet worden, hauptsächlich, weil man früher hierin zuviel geleistet hatte, wenngleich einige Konsolidierungen von ziemlicher Bedeutung stattgefunden haben. Die bedeutendsten Gesellschaften wurden zu Anfang des Jahres gebildet, u. a. die Central Leather Co., kapitalisiert mit 80 Mill. Doll., die die Reorganisierung der ehemaligen U. S. Leather Co. darstellt; die Am. Smelters Securities Corporation wurde im März in Neu-Jersey mit einem Kapital von 28 Mill. Doll. organisiert, um die Guggenheiminteressen in Mexiko, Colorado und Missouri zu erwerben und die Am. Smelting Exploration Co., wurde gleichfalls in Neu-Jersey mit einem Kapital von 49 Mill. Doll. gebildet.

Insgesamt stellt sich die Kapitalisierung der in den Oststaaten (Neu-York, Neu-Jersey, Massachusetts, Maine, Connecticut, Delaware) mit einem Kapital von mindestens 1 Mill. Doll. gebildeten neuen Gesellschaften (zuzüglich einiger der bedeutendsten in anderen Staaten gegründeten) für das vergangene Jahr auf 1 694 187 211 Doll. im Ver-

Digitized by Google

gleich zu 1 003 242 200 Doll. im vorhergehenden Jahre, als um rund 691 Mill. Doll. höher. Diese Summen repräsentieren natürlich nicht etwa das wirklich eingezahlte Kapital, sondern die Beträge der Aktien, zu deren Verausgabung die Gesellschaften insgesamt gesetzlich autorisiert sind. Das Kapital der kleineren Gesellschaften, welche ein Kapital von mindestens 100 000 Doll., jedoch weniger als 1 Mill. Doll. haben, beträgt zusammen 479 229 600 Doll., so daß wir eine totale Kapitalisierung von 2 173 416 811 Doll. erhalten. Natürlich nehmen darunter, wie regelmäßig, die Bergbaugesellschaften die erste Stelle ein.

Am Schlusse des Jahres wurden die Vorarbeiten zur Verschmelzung der Tennessee Coal and Iron Co. und der Republic Iron and Steel Co. beendigt, ebenso für die Vereinigung der National Lead Co. mit der United Lead Co., die indessen noch immer nicht perfekt geworden ist, trotzdem eine diesbezügliche Nachricht schon wiederholt auch durch die Fachpresse gegangen ist. Über die Reorganisierung der Glykoseindustrie s. oben. *D.*

In den Weichkohlenbezirken der Vereinigten Staaten ist ein Grubenarbeiterausstand ausgebrochen, an dem sich vorläufig etwa $^1/_2$ Mill. Arbeiter beteiligen.

Die National Chemical and Drug Co., der kürzlich in **Kanada** gebildete Trust der Chemikalien- und Drogengroßhäuser, über den bereits kurz früher berichtet wurde, hat formellen Besitz von den verschiedenen ihr zugehörenden Etablissements ergriffen. Es gehören dazu Großhäuser in Montreal, Toronto, Winnipeg, Vancouver, Hamilton, St. John, Halifax und einigen anderen Städten, so daß sich das Syndikat also über das ganze mächtige Gebiet von Kanada erstreckt. Der Wert der Etablissements wird auf etwa 6 Mill. Doll. angegeben. D. W. Pole, M. P., hat die Präsidentschaft übernommen, sein Bureau befindet sich 32th. Gabriel Str., Montreal. In einem Zirkular, welches die Gründe für die Konsolidierung auseinandersetzt, heißt es u. a.: „Es kostet den Großdrogisten Kanadas mehr als 15% ihrer Umsätze, ihr Geschäft zu betreiben, und diese bedeutende Ausgabe ist größer als der Bruttogewinn von einem erheblichen Teil ihrer Verkäufe und muß reduziert werden. Die großen Ausgaben, welche die Unterhaltung von großen Stäben Reisender erfordert, und die nutzlose Verdopplung in jedem Zweige unseres Geschäfts, haben zu einer fortgesetzten Verringerung der Dividenden und in einigen Fällen selbst zu tatsächlichen Verlusten geführt, gleichzeitig ist dadurch unsere Fähigkeit, die Kleindrogisten in gehöriger Weise zu bedienen, beschränkt worden. Es ist daher klar, daß eine Reduktion unserer Betriebsausgaben und konzentrierte, an Stelle von getrennten, Anstrengungen beiden Zweigen unseres Geschäfts großen Vorteil bringen werden. Gegenwärtig werden 90% der in Kanada verbrauchten Chemikalien importiert, obwohl viele derselben im Lande selbst hergestellt werden könnten, wenn die Produktion groß genug wäre, um die Deckung der Fabrikationskosten zu gewährleisten. Die sämtlichen Verkäufe der jetzt in dieser Gesellschaft vereinigten Häuser zusammengenommen werden hinreichen, um in vielen Fällen diese Gewähr zu bieten. Es ist bereits eine lange Liste von Chemikalien zusammengestellt worden, welche unter den neuen Verhältnissen mit Nutzen hergestellt werden können, und man hegt die Hoffnung, daß binnen kurzer Zeit eine Fabrik zu ihrer Erzeugung errichtet werden wird. Dieser Zweig unseres Geschäftsbetriebs wird aufs äußerste angestrengt werden, wodurch die industrielle Bedeutung unseres Landes nicht wenig erhöht und besonders das Drogen-Groß- und -Kleingeschäft befördert werden wird." Die an den Kronanwalt Curry, welcher in letzter Zeit energisch gegen die kanadischen „Trusts" vorgegangen ist, gestellte Aufforderung, gegen die National Chemical and Drug Co. einzuschreiten, da sie eine Beschränkung des Handels und künstliches Hochhalten der Preise bezwecke, ist von ihm abgelehnt worden, da er ein gerichtliches Vorgehen für aussichtslos hält. *D.*

Wien. Am 1./5. 1906 wird hier vom Gewerbeförderungsdienst des Handelsministeriums (Wien, IX., Severinggasse 9) eine Ausstellung für die Härtetechnik eröffnet werden. Die wissenschaftliche Bearbeitung dieses Gebietes soll durch Versuchsanordnungen und Apparate zur Bestimmung der Härte, ferner durch die einschlägige Literatur dargestellt werden. Von den Einrichtungen zur Stahlhärtung sind besonders die zahlreichen Härteöfen für die Feuerung mit festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen zu erwähnen, sowie auch Öfen für elektrischen Betrieb. Während der Ausstellung werden hervorragende Fachkräfte Vorträge über Stahl und Stahlhärtung halten; ebenso ist die Durchführung von Härteübungen unter der Leitung erfahrener Praktiker gesichert.

In der Potokgasse in Boryslaw wurde ein neuer Schacht, Hekla Nr. 2, mit einer täglich 25 Zisternen betragenden Rohölproduktion erschlossen. Die Erbohrung dieses Schachtes bei 1153 m ist für die Boryslawer Produktionsverhältnisse von Wichtigkeit, da damit der 4. Ölhorizont erschlossen erscheint, während bisher alle Bohrversuche über 1000 m erfolglos geblieben sind.

Die Kreditanstalt wird die der Firma V. Mayer & Söhne gehörige Guntramsdorfer Kattun- und Schafwollwaren-Druckfabrik, Bleicherei, Färberei und Appretur in eine A.-G. mit 2 Mill. Kronen umwandeln.

Die Dachpappenfabriken Böhmens haben die Bildung einer Vereinigung beschlossen, welche ein gemeinsames Vorgehen sowohl für den Einkauf als auch für den Verkauf zum Zwecke hat. Mit der Führung des Bureaus wurde die Filiale der Länderbank in Prag betraut.

Die Wiener Handels- und Gewerbekammer hat vor längerer Zeit in einer Eingabe an das Finanzministerium die Vorteile auseinandergesetzt, welche aus der Verwendung von Petroleum als Denaturierungsmittel für Salz, das zur Häutekonservierung verwendet wird, erwachsen. Das genannte Ministerium hat nun bis auf weiteres gestattet, daß die bisher für das bei der Seifen- und Lederfabrikation zur Verwendung gelangende Salz zugelassene Denaturierung mit $1^1/_2$% Petroleum auch bei dem zur Reinigung und Konservierung roher Häute und Felle bestimmten Salze Anwendung finden kann. *N.*

Digitized by Google

Die österreichisch-ungarischen Raffinerien haben beschlossen, die Petroleumpreise in allen Relationen um 3 Kr. herabzusetzen.

Prag. Bei völliger Schiffbarkeit der Elbe nahmen die Braunkohlenverladungen nach Deutschland großen Umfang an.

Berlin. Auf der Generalversammlung des Verbands Deutscher Dachpappenfabrikanten stand zur Beratung die Kartellierung der Industrie und die Errichtung einer wirtschaftlichen Zentrale als G. m. b. H. Zur Durchführung wurde ein besonderer Ausschuß eingesetzt. Die Generalversammlung beschloß ferner, ihren Mitgliedern zu empfehlen, tunlichst nur nach Rohpappennummern zu verkaufen und bei den Behörden vorstellig zu werden, bei Arbeitsausführungen mit Dachpappen die Qualitäten nur durch Bezeichnung der Rohpappennummern zu bestimmen. Endlich wurde der Name „Goudron" für einen Gattungsnamen erklärt, der keine bestimmte Qualität bezeichne.

Essen. Die Kohlengewinnung im Deutschen Reiche betrug während Januar und Februar 1906 in t:

	Steinkohlenförderung 1905	Steinkohlenförderung 1906	Kokserzeugung 1905	Kokserzeugung 1906
Jan.	7 590 980	11 881 334	780 461	1 608 413
Febr.	7 795 013	10 919 482	655 549	1 533 100
zus.	15 385 993	22 800 816	1 436 009	3 141 513

	Braunkohlenförderung 1905	Braunkohlenförderung 1906	Briketts u. Naßpreßst. 1905	Briketts u. Naßpreßst. 1906
Jan.	4 462 998	5 116 227	957 592	1 266 794
Febr.	4 279 623	4 485 700	980 758	1 175 023
zus.	8 742 621	9 601 927	1 938 350	2 441 817

Es ist demnach eine ganz bedeutende Steigerung in den ersten zwei Monaten gegen das Vorjahr zu verzeichnen. Man darf jedoch dabei nicht vergessen, daß auch der Februar des vorigen Jahres noch unter dem Einfluß des Streiks stand. Die geringe Steigerung der Braunkohlenförderung ist darauf zurückzuführen, daß der Streik die Verwendung der Braunkohle im vorigen Jahre besonders begünstigte.

Die Gesamterzeugung von Flußeisen in Deutschland und Luxemburg betrug i. J. 1905 10 036 553 t gegen 8 930 291 t i. J. 1904 und 6 394 222 t i. J. 1901. Die Flußeisenerzeugung i. J. 1905 verteilt sich auf 101 Werke. Es wurden erzeugt nach dem sauren Verfahren 655 495 t, davon 424 196 t im Konverter, 165 930 t im Siemens-Martinofen und 65 369 t Stahlformguß. Nach dem basischen Verfahren wurden erzeugt: 6 627 902 t im Konverter, 3 252 520 t im Siemens-Martinofen und 186 131 t Stahlformguß.

Leipzig. Im Meuselwitzer und Zeitz-Weisenfelser Braunkohlenrevier ist ein Bergarbeiterausstand ausgebrochen, der etwa die Hälfte der Belegschaften umfaßt. In den Tagebauten wird, zum Teil mit neuen Arbeitskräften, eifrig gefördert, während der Betrieb unter Tag starke Einschränkungen erfahren muß. Die Einigungsverhandlungen sind vorläufig nicht erfolgreich gewesen, weil die Grubenvorstände nur mit den ständigen Arbeiterausschüssen und nicht mit der sozialdemokratisch beeinflußten Streikkommission verhandeln wollen.

Die Tätigkeit des Reichsversicherungsamtes im Jahre 1905. Der dem Reichskanzler alljährlich einzureichende Geschäftsbericht des Reichsversicherungsamts ist für das Jahr 1905 — das 21. Geschäftsjahr des Amtes — erstattet worden und dem Reichstage zugegangen.

Nach dem Berichte waren auf dem Gebiete der Unfallversicherung fast 19,9 Millionen Versicherte vorhanden. Die Zahl der angemeldeten Unfälle betrug nach einer vorläufigen Ermittlung 609 024, die der erstmalig entschädigten Unfälle 141 277. Die gezahlten Entschädigungen beliefen sich auf 136 206 112 M.

Die Arbeiterhilfsgesuche (2175) haben sich gegen das Vorjahr um 101 vermindert.

Gefahrentarife sind im Jahre 1905 für 5 gewerbliche Berufsgenossenschaften und 1 landwirtschaftliche Berufsgenossenschaft neu festgestellt.

Von den gewerblichen Berufsgenossenschaften hat eine im Jahre 1905 Unfallverhütungen neu erlassen und genehmigt erhalten. Außerdem sind für 2 Berufsgenossenschaften abgeänderte und für 3 Berufsgenossenschaften Nachträge zu den bereits bestehenden Vorschriften genehmigt worden.

An technischen Aufsichtsbeamten waren am Schlusse des Berichtsjahres von 60 gewerblichen Berufsgenossenschaften (59 i. V.) 268 (250) angestellt.

Schiedsgerichte für Arbeiterversicherung (Kaiserl. Verordnung vom 22./11. 1900) bestanden am Schlusse des Berichtsjahres 124.

Auf dem Gebiete der Invalidenversicherung waren bis zum Schlusse des Jahres 1905 insgesamt 1 785 305 Invaliden-, Kranken- und Altersrenten anerkannt, von denen am 1./1. 1906 noch 934 983 laufend waren. An die Rentenempfänger usw. wurden im Berichtsjahre (nach einer vorläufigen Schätzung) einschließlich des Reichszuschusses etwa 160 Mill. M verausgabt.

Die mit dem Jahre 1897 beginnende Statistik der Heilbehandlung ist auf das Jahr 1904 ergänzt worden und umfaßt nunmehr 233 531 Personen, deren Behandlung 56 252 921,32 M erforderte.

Die Errichtung von Invalidenhäusern hat weitere Fortschritte gemacht, am Schlusse des Jahres 1905 waren 10 derartige Häuser in Betrieb.

Handelsnotizen.

Aachen. Der Generalversammlung der A.-G. für Bergbau-, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg wird die Verteilung einer Dividende von 10% (i. V. 9%) vorgeschlagen bei Abschreibungen in Höhe von 1 100 000 M (1 Mill. M) auf die Immobilien und 61 544 M (59 073 M) auf Mobilien, Werkzeuge, Maschinen und Apparate.

Berlin. Der Aufsichtsrat der Rütgerswerke, A.-G., Berlin, beschloß, eine Dividende von $8^1/_2$% (i. V. 7%) vorzuschlagen. Ferner soll die Erhöhung des Aktienkapitals um 3 Mill. M zum Zwecke der Abtragung der für den Erwerb der Aktien der Chemischen Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co. aufgenommenen Bankschuld beantragt wer-

Digitized by Google

den. Die Bilanz weist nach Abschreibungen von 572 000 M (507 000 M) einen Reingewinn von 938 000 M (823 000 M) auf.

Bei der Deutschen Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Rixdorf hat die aufsteigende Geschäftslage angehalten. Nach Abschreibungen von 180 000 M (i. V. 180 085 Mark) verbleibt ein Reingewinn von 681 201 M (601 866 M), aus dem der Sonderrücklage 111 229 M (126 027 M) zugewiesen sowie 384 375 M (313 500 M) als $12^1/_2$% (11%) Dividende verteilt werden sollen.

Bochum. Die deutsche Ammoniak-Verkaufsvereinigung, G. m. b. H., lieferte i. J. 1905: 102 483 t (i. V. 82 702 t) schwefelsaures Ammon, 7703 t (5896 t) starkes und 21 950 t (18 993 t) schwaches Ammoniakwasser. Rund 25 000 t Ammoniumsulfat gingen ins Ausland, die Einfuhr betrug 48 005 t (35 165 t), während an Chilesalpeter 540 915 t (506 171 t) eingeführt wurden. Die Marktverhältnisse waren dem Absatze von schwefelsaurem Ammoniak ziemlich günstig; der Absatz wurde durch den hohen Preis des Chilesalpeters erleichtert. Es gelang bisher immer die wachsende Erzeugung abzusetzen; der Verbrauch an Ammoniumsulfat stieg in den letzten 10 Jahren in Deutschland bedeutend rascher (um 100%) als der von Chilesalpeter (20%). Die neuerdings in Angriff genommene Verwertung des Stickstoffs der Luft dürfte keine erhebliche Beeinflussung des Marktes herbeiführen.

Der Verein für den Verkauf von Siegerländer Eisenstein sieht auf ein Geschäftsjahr von befriedigendem Verlauf zurück. Nach Beendigung des im Januar 1905 ausgebrochenen Kohlenarbeiterstreikes, der auch die meisten Gruben des Siegerlandes in Mitleidenschaft zog, setzte eine überaus rege Beschäftigung in der Eisenindustrie ein, die nicht nur während des ganzen Jahres anhielt, sondern sich fortschreitend noch vermehrte. Die Förderung der Vereinsgruben stieg zusehends. Sie betrug im ersten Vierteljahr 1905: 378 245 t, im zweiten 411 571 t, im dritten 451 233 t und im vierten 484 342 t. Die Förderung erreichte im November mit 166 362 t eine Höhe, wie sie während des 11jährigen Bestehens des Vereins noch nicht vorgekommen ist. Die Gesamtförderung betrug: 1 725 391 t Rostspat in Rohspat umgerechnet. Die Förderung stellte sich um 264 673 t und der Versand um 417 441 t höher als i. J. 1904. Trotz der vermehrten Förderung konnte der Verein das 1. und 2. Vierteljahr 1906 nur etwa 80% des Bedarfs anbieten. Diese Geschäftslage ermöglichte Preiserhöhungen auf Lieferung

	III/05	IV/05	I/06	II/06
für Rohspat um	3 M	3 M	11 M	7 M
für Rostspat um	5 M	5 M	15 M	10 M

Dresden. Der Warenausgang der A.-G. Gehe & Co., hat im vergangenen Jahre wiederum um ca. 400 000 M zugenommen. Mit einigen befreundeten Firmen hat sie, vorbehaltlich der Genehmigung der Aktionäre, einen Vertrag auf engeren Zusammenschluß als bisher unter gegenseitiger Beteiligung am Gewinn und Verlust verabredet. Der Bruttogewinn beträgt 518 332 Mark. Hiervon sind Abschreibungen in Höhe von 67 086 M zu kürzen; 240 000 M sollen zur Ausschüttung einer 12%igen Dividende verwendet werden.

Essen. Die Concordia, Bergbau-A.-G., Oberhausen, beziffert den Verlust durch den Kohlenarbeiterstreik für die Gesellschaft auf mindestens 500 000 M. Es betrug die Kohlenförderung 1 139 495 t (i. V. 1 216 495 t), die Herstellung an Koks 180 828 t (183 450 t), an Teer 1 212 840 kg (1 281 160 kg), an Ammoniak 860 000 Kilo (924 000 kg). Nach Abschreibungen von 823 388 M (631 614 M) verbleibt ein Reingewinn von 1 604 589 M (1 405 383 M), aus dem eine Dividende von 12% (10%) zur Verteilung kommt.

Eisenach. Aus dem nach Abschreibungen von 50 625 M (i. V. 52 442 M) verbleibenden Reingewinn der A.-G. Saline und Soolbad Salzungen von 109 075 M (116 274 M), sollen wieder 5% Dividende verteilt werden. Die Sooleförderung betrug 36 120 cbm (36 386 cbm), die Produktion von Haupt- und Nebenprodukten 116 758 Doppelzentner (117 620 dz), von diesen wurden 117 398 dz (120 462 dz) abgesetzt. Die Verwaltung hat mit der A.-G. Heldburg, der Besitzerin des Schachtes Heldburg (Bernhardshall) einen entsprechenden Pachtvertrag auf 35 Jahre abgeschlossen. Über die Entwicklung des Salzhandelsgeschäfts im laufenden Jahre läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen. Vom 1./3. 1906 ab trat zwar der Zoll auf das seewärts eingehende Salz in Kraft, dafür hat die Gesellschaft aber in allernächster Zeit die Inbetriebsetzung einer neuen größeren Saline im Inlande zu erwarten.

Frankfurt a. M. Die Frankfurter Transport-Unfall- und Glasversicherungs-A.-G., die bekanntlich im Vertragsverhältnis zum Verein Deutscher Chemiker steht, erzielte einschließlich 133 485 M (i. V. 84 654 M) Vortrag einen Reingewinn von 1 104 767 M (805 935 Mark), der folgende Verwendung findet: 33% (30%) Dividende gleich 660 000 M, Abschreibung auf Hausrechnung 20 000 M (wie i. V.), Tantiemen 18 000 M (13 995 M), Pensions- und Unterstützungskasse 30 000 M (25 000 M) und Vortrag 206 356 M. Die Kapitalsanlagen sind von 12,787 Mill. M auf 14,627 Mill. M gestiegen, wovon 6,816 Mill. M in Wertpapieren und 8,811 Mill. M in Hypotheken angelegt sind. Das Geschäftshaus steht noch mit 1 080 000 M zu Buch. Die Aussichten für das kommende Jahr sind sehr gut.

Gegenüber den Gerüchten, nach denen eine noch engere Verschmelzung der in Interessengemeinschaft sich befindenden Werke: Elberfelder Farbenfabriken, Badische Anilin- und Soda-Fabrik und A.-G. für Anilinfabrikation geplant sei, teilt die Verwaltung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik uns mit, daß alle diese Gerüchte unzutreffend sind, daß Verhandlungen über eine Fusion der vereinigten Firmen niemals stattgefunden haben, und daß auch zurzeit der Gedanke einer Fusion überhaupt nicht erwogen wird.

Halle. Die Naumburger Braunkohlen-A.-G. beschloß in einer außerordentlichen Generalversammlung den Bau einer neuen Brikettfabrik für 280 000 M.

Hannover. In der Generalversammlung der Vereinigten Deutschen Petro-

Digitized by Google

leum-Werke, A.-G., bemängelte ein Aktionär die Heranziehung des aus dem Verkauf der Kalibohranteile Hänigsen erzielten Gewinnes zur Dividendenverteilung mit der Begründung, daß der Überschuß aus dem regulären Geschäft sich vermindert habe. Demgegenüber erklärte die Verwaltung, daß man im Hinblick auf den niedrigen Einstandspreis der Aktiva davon abgesehen habe, jenen Sondergewinn zu Abschreibungen und Rücklagen zu verwenden. Überdies verbleibe noch ein Gewinnvortrag von 61 000 M. Der Gewinn aus dem regelmäßigen Betriebe bleibe nur um 3000 M gegen den vorjährigen zurück. Der Abschluß wurde schließlich genehmigt; die Dividende auf 5% festgesetzt. Sodann wurde die Verwaltung zum Verkauf der 50 Kuxe der Kaligewerkschaft Riedel ermächtigt. Im laufenden Jahre hat sich das Geschäft etwas ungünstiger gestaltet als im Vorjahre, immerhin hofft man das vorjährige Ergebnis wieder zu erreichen.

Bei 299 000 M (i. V. 318 000 M) regulären Abschreibungen beträgt der Überschuß der Portland-Zementfabrik Hemmoor im abgelaufenen Geschäftsjahr 236 000 M (131 000 M). Eine Dividende wird wiederum nicht verteilt. Der Überschuß wird vorgetragen.

Die Alkaliwerke Ronnenberg, A.-Ges., beabsichtigen, die Erhöhung des jetzt 8 315 000 M betragenden Aktienkapitals um 1 Mill. Mark. Ferner soll in einer außerordentlichen Generalversammlung beantragt werden, die bereits früher genehmigte Anleihe von 3½ Mill. M auf 4½ Mill. M zu erhöhen.

Die A.-G. Thiederhall in Thiede hat i. J. 1905 ihren Lieferungsanteil in Kalirohsalzen der Gruppen IV und V gegen Erzeugnisse ausgetauscht und wie im Vorjahr die Herstellung von schwefelsaurem Kali für ein anderes Werk in Austausch gegen Chlorkalium übernommen. Das Geschäft in Nebenerzeugnissen hat sich gegenüber den Vorjahren wieder etwas gehoben. Die Beteiligung an den Kaliwerken Salzdetfurth und Asse erbrachte 50 570 M (37 156 M). Nach Bestreitung von 306 256 M (305 629 M) Abschreibungen stellt sich der Reingewinn des abgelaufenen Jahres auf 397 722 M (306 508 M), woraus 8% (6%) Dividende gleich 320 000 M (240 000 M) verteilt werden. Die Gesellschaft hat das Abteufen des zweiten Schachtes mit Rücksicht auf ihre Aufschlüsse vorläufig eingestellt. Auch im laufenden Jahre rechnet die Verwaltung, falls nicht durch übertriebene Ansprüche neu in Förderung tretender Werke das Weiterbestehen des Kalisyndikats in Frage gestellt wird, auf ein günstiges Betriebsergebnis.

Heilbronn. Das Württembergische Portland-Zementwerk, A.-G., Lauffen/N. erzielte nach 94 743 M Abschreibungen einschließlich 4151 M Vortrag einen Reingewinn von 146 814 M (59 047 M), aus dem 104 000 Mark als 4% Dividende (i. V. 0%) verteilt werden. Dem Geschäftsbericht zufolge ist das bessere Ergebnis durch die Einigungsbestrebungen im Zement- und Kalkgeschäft herbeigeführt. Auch das Carbidgeschäft hat durch die Einigungsbestrebungen der Carbidwerke und die dadurch erfolgte Preiserhöhung einen Aufschwung erfahren.

Leipzig. Das Geschäft der Porzellanfabrik Rauenstein vorm. Chr. Kreiner & Söhne, hat sich i. J. 1905 sowohl nach dem Inlande als nach dem Auslande weiter günstig entwickelt. Von dem 89 483 M betragenden Reingewinne sollen 9% (8%) Dividende verteilt werden. Die für 1906 vorliegenden Aufträge, wie überhaupt der Gang des Geschäfts im neuen Jahre lassen ein günstiges Resultat erwarten.

Magdeburg. Nach dem Bericht der allgemeinen Gas-A.-G. zu Magdeburg war das Jahr 1905 für den Gas- und Koksverkauf im allgemeinen günstig. Der Gasverkauf der 18 Werke der Allgemeinen Gas-A.-G. sowie der Lothringer-Luxemburger Gasgesellschaft überstieg den des Vorjahrs um 6,25% und erreichte eine Höhe von 6 899 070 cbm. Die i. J. 1904 hinzugetretenen 7 Werke sind daran mit 1 193 878 cbm beteiligt. Der Verbrauch sämtlicher Werke an Gaskohlen stellte sich auf 311 825 hl (i. V. 295 834 hl.) Der verfügbare Reingewinn stellt sich insgesamt auf 414 429 M (376 352 M) und findet folgende Verwendung: Tilgungs- und Erneuerungsbestand 120 000 Mark (111 000 M), Verfügungsbestand 37 000 M (10 000 M), Feuerversicherungsbestand 3000 M (wie i. V.), Gewinnanteile 10 539 M (12 180 M), 7% (wie i. V.) Dividende gleich 210 000 M (wie i. V.) und Vortrag 33 890 M (30 172 M).

Mannheim. Die Portland-Zementwerke Heidelberg und Mannheim A.-G. erzielten im Geschäftsjahre 1904/05 einen Reingewinn von 1 762 672 M (i. V. 1 051 396 M), woraus eine Dividende von 8% (5%) verteilt wird. Die Zementeinfuhr hat den Absatz im abgelaufenen Jahre beeinträchtigt; doch wird ihr durch geeignete Maßnahmen entgegengetreten werden. Wenn im Absatzgebiet der Gesellschaft die Bautätigkeit sich heben wird, wie dies in anderen deutschen Gebieten der Fall ist, darf auch im neuen Jahr auf ein befriedigendes Ergebnis gerechnet werden.

Staßfurt. Die Gewerkschaft Glückauf in Sondershausen teilt in ihrem Geschäftsbericht mit, daß sämtliche Betriebsanlagen im verflossenen Jahre regelmäßig und ohne Störung arbeiteten. Infolge umfangreicher Tauschverträge ist der Rohsalzmühlenbetrieb zugunsten des Fabrikbetriebes noch mehr zurückgegangen, während die Chlorkaliumfabrik eine weitere Erzeugungssteigerung um etwa 25% erfahren hat. Es wurden gewonnen 211 000 dz (i. V. 170 000 dz) Chlorkalium zu 80%. Der Betrieb unter Tage ist durch verschiedene bergbehördliche Anordnungen zum Teil wesentlich beeinflußt worden. In den neu erschlossenen Feldestellen sind ausnahmslos gute Aufschlüsse erzielt worden, so daß damit die erhöhten Betriebskosten wettgemacht werden. Die Gesamtförderung betrug 1 105 410 dz (1 033 353 dz) fast nur sylvinitischer Rohsalze. Der Gesamtabsatz der Gewerkschaft betrug 169 539 dz (156 751 dz) reines Kali. Durch den Beitritt dreier neuer Werke zum Syndikat ist die Beteiligung auf 32,58‰ (Anfang 1905 35,12‰) zurückgegangen. Dazu kommt noch, daß die Förderung von drei weiteren neuen Werken vom Syndikat auf Grund vorläufiger Verträge bereits übernommen ist. Der Rohgewinn betrug einschließlich 1 032 990 M (740 034 M) Vortrag

Digitized by Google

2 983 175 M (2 490 268 M). Davon wurden 1 Mill. M (800 000 M) als Ausbeute verwandt.

Die Kaliwerke Salzdetfurth A.-G., betrieben die Aufschlußarbeiten im Sylvinlager während des Geschäftsjahres 1905 weiter, so daß die Grubenbaue am Schluß des Jahres eine Ausdehnung von rund 2000 m (i. V. 1800 m) besaßen. Die Beschaffenheit der erschlossenen Salze ist gleich hervorragend gewesen wie bisher. Auf das Unternehmen entfiel ein Absatz von 150 566 dz (137 927 dz) reinem Kali. Der Roherlös betrug 1 758 893 M (1 682 091 M); außerdem erbrachten u. a. Zinsen 72 518 M (43 661 M). Bei 284 499 M (256 092 M) Unkosten und 426 648 M (425 613 M) Abschreibungen verblieb einschließlich 20 722 M (6211 M) Vortrag ein Reingewinn von 1 158 017 M (1 070 552 Mark), aus dem nach Rücklage von 56 865 M (53 217 M) 14% (13%) Dividende gleich 980 000 M (910 000 M) verteilt wurden.

Stettin. I. J. 1905 bezifferte sich der Bruttogewinn des Eisenwerk Kraft in Kratzwieck auf 1 700 000 M (i. V. 1 480 000 M) und der Reingewinn nach 607 505 M (609 797 M) Abschreibungen auf 859 484 M (617 280 M). Die Dividende beträgt 11% (8%).

Zwickau. Der Bericht der Chemischen Fabrik von J. E. Devrient, A.-G., klagt besonders über Verteuerung der Rohstoffe Spiritus und Blei. Da die Spirituspreise seit Herbst 1904 enorm gesteigert waren, mußte schon der vorjährige Bericht auf ein erhebliches Mindererträgnis in Bleizucker für 1905 vorbereiten, und diese Befürchtung hat sich voll bestätigt. Seit der heurigen Brennkampagne ist nun zwar Spiritus abgeschlagen, dafür erfuhr aber Blei einen Aufschlag um mehr als 20%. Warf infolgedessen Bleizucker wenig ab, so lieferte dagegen die Bleifarbenfabrikation ein wesentlich besseres Erträgnis. Von Verlusten beim Absatz nach Rußland blieb das Unternehmen trotz höheren Absatzes verschont. Aus 202 138 M Bruttogewinn verbleiben als Reingewinn 70 981 M (83 824 M); hiervon sollen die Aktionäre 42 000 M als 7% Dividende erhalten.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Eisenhütte „Silesia", A.-G.	11	7
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M. . . . mindestens	20	18
Vereinigte Berliner Mörtelwerke, A.-G.	11	—
Portland-Zementfabrik Karlstadt	7	4
Chemische Fabrik von Heyden	8	8
Lederfabrik Hirschberg i. Schl. vorm. Heinrich Knoch & Co.	10	10

Ausbeuten von Kaliwerken.

Kaliwerk Burbach I./1906	M 200
Kaliwerk Walbeck I./1906	M 65
Glückauf, Sondershausen, vom 1./4. ab jeden Monat	M 100

Personalnotizen.

Dr. F. Auerbach, Chemiker, wurde zum technischen Hilfsarbeiter beim Kaiserl. Gesundheitsamt Berlin ernannt.

Dr. phil. J. Mai, Privatdozent für anorganische Chemie an der Universität zu Bern, wurde zum Titularprofessor ernannt.

Prof. G. Bruni wurde zum außerordentlichen Professor der allgemeinen und anorganischen Chemie bei der technischen Hochschule zu Mailand ernannt.

Dr. med. et phil. A. Heffter, o. Prof. der Pharmakologie und Direktor des pharmakologischen Instituts zu Bern, wurde an die Universität Marburg berufen.

Dr. A. Mitscherlich, Privatdozent und Assistent am landwirtschaftlichen Institut der Universität zu Kiel, wurde als außerordentlicher Professor an die Universität Königsberg berufen.

Die Privatdozenten Dr. med. et phil. K. Spiro, erster Assistent am physiologisch-chemischen Institut, und Dr. med. et phil. Dr. E. Faust, erster Assistent am pharmakologischen Institut, beide zu Straßburg i. E., erhielten den Titel Professor.

Hütteninspektor Brathuhn von der Eisenhütte zu Malapane wurde zum Hüttendirektor der Lerbacher Hütte ernannt.

Dr. Arthur Binz, bisher in Bonn, habilitierte sich als Privatdozent in der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde an der technischen Hochschule zu Berlin für Färberei und Zeugdruck.

Infolge eines Schlaganfalles verschied am 14./3. 1906 der Fachschriftsteller für Photographie Hermann Schnauß.

Karl von Siemens, der letzte Bruder Werner von Siemens, starb am 21./3. 1906 in Mentone an einer Lungenentzündung. Er befaßte sich hauptsächlich mit der Einrichtung der Siemensschen Kupferbergwerke Kedaberg und mit elektrochemischen Arbeiten.

Prof. Dr. Adolf Emmerling, Vorstand des agrikulturchemischen Laboratoriums des landwirtschaftlichen Gewerbevereins (der jetzigen Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein) in Kiel, starb am 17./3. 1906 zu Baden-Baden im Alter von 64 Jahren.

D. Ogden Doremus, Prof. der Chemie, starb in Neu-York im Alter von 83 Jahren.

Neue Bücher.

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständl. Darstellungen. 8°. Leipzig, B. G. Teubner. M 1.—; geb. 1,25

— 104. Alkoholismus, der. Seine Wirkung und seine Bekämpfung. Herausgeg. vom Zentralverb. z. Bekämpfung des Alkoholismus in Berlin. I. u. II. (V, 124 u. III, 128 S.) 1906.

— 15. Lotz, Walth., Prof. Dr. Verkehrsentwickl. in Deutschland 1800—1900. 6 volkstüml. Vorträge über Deutschlands Eisenbahnen u. Binnenwasserstraßen, ihre Entwickl. u. Verwalt., sowie ihre Bedeutung für die heutige Volkswirtschaft. 2. verb. Aufl. (VIII, 144 S.) 1906.

Biltz, Heinr. Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 2. Aufl. (III, 64 S. m. 8 Fig.) gr. 8°. Leipzig, Veit & Co. 1906. Geb. M 2.20

Kolster, Heinr. Die Schule des photographischen Händlers. Handbuch f. Händler photogr. Bedarfsartikel. (VIII, u. S. 3—339.) gr. 8°. Dresden Steinkopff & Springer 1905 Geb. M 6.—

Digitized by

Meyer, Vict., und **Jacobson,** Paul. Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Herausgeg. von Paul Jacobson. 1. Bd. Allgemeiner Teil. — Verbindungen der Fettreihe. Neu bearbeitet von Paul Jacobson und R. Stelzner. 1. Teil. Allgem. Teil. — Die aliphat. Kohlenwasserstoffe und ihre einwert. Abkömmlinge. 1. Abt. (S. 1—448 mit Fig.) gr. 8°. Leipzig, Veit & Co. 1906. M 10.80

Semmler, F. W., Prof., Dr. Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. 1. Bd. Allgemeiner Teil. Methanderivate. (XVI, 860 S.) gr. 8°. Leipzig, Veit & Co. 1906. Subskriptionspreis M 34.50 Geb. in Halbfranz M 38.—

Schmidt, F., Dir., Prof. Kompendium der prakt. Photographie. 10., wesentl. verb. Aufl. (XI, VI, 393 S. m. Abb. u. 16 Taf.) gr. 8°. Leipzig, O. Nemnich 1906. Geb. M 6.—

Bücherbesprechungen.

Der Portlandzement. Auf Grund chemischer und petrographischer Forschung nebst einigen neuen Versuchen von Dr. Oskar Schmidt in Stuttgart. Verlag von K. Wittwer 1906. M 4.—

Die Frage nach der „Konstitution" des Portlandzements, d. h. das Studium der im Portlandzement vorhandenen Verbindungen beschäftigt fast seit einem Jahrhundert eine große Anzahl von Chemikern. Unzählige mehr oder weniger wertvolle Arbeiten sind darüber veröffentlicht, aber in einer Weise in der Literatur zerstreut, daß kein Autor die Arbeiten seiner Vorgänger vollständig kennt. Infolgedessen zeigt wohl kein Gebiet chemischer Forschung eine ähnliche Verwirrung in der Literatur, voll von Widersprüchen und Wiederholungen.

Die Arbeit von Schmidt bezweckt eine Zusammenstellung der wichtigeren Veröffentlichungen; sie wird deshalb von allen Fachleuten mit Freude begrüßt werden. Die Disposition trennt den Stoff in einen historischen und einen sachlichen Teil. Wiederholungen waren dabei unvermeidlich; deshalb hätte der erste Teil wohl fortbleiben können, besonders da die historische Entwicklung in der verdienstvollen Arbeit von Jordis und Kanter (diese Z. **16**, 463 ff. [1903]) bereits veröffentlicht ist. Vielleicht begnügt sich Verf. in neuen Auflagen mit der übersichtlichen Tabelle S. 27, und erweitert dafür den zweiten Teil auf die aus der Technik hervorgegangenen Arbeiten. So sind z. B. Müllers Untersuchungen am Drehofen nur angedeutet. Ob die Nebenbestandteile des Zements (Fe, Mg, SO_3-Verbindungen) bei Konstitutionsfragen vernachlässigt werden können (S. 67) dürfte bestreitbar sein.

Im übrigen sind die theoretischen Untersuchungen erschöpfend wiedergegeben; mit Recht werden auch die petrographischen Studien eingehend gewürdigt und durch Abbildungen erläutert. Besonders fesselnd wird die Lektüre des Buches dadurch, daß Verf. sich nicht auf eine nüchterne Aneinanderreihung der Theorien beschränkt, sondern sie in Beziehung zueinander bringt und selbst Stellung dazu nimmt. So kommt er schließlich zu folgendem zusammenfassenden Ergebnis:

„Beim Brennen des Zements wird der Kalk vollständig gebunden. Der aktive Bestandteil des Portlandzements ist ein sehr basisches Silikat, welches beim Erhärten unter dem Einfluß des Wassers in ein wasserhaltiges, schwächer basisches Silikat und in Calciumhydroxyd zerlegt wird."

C. Goslich jun.

Der Gashochofen. Schachtofen mit Generatorgasfeuerung zum Brennen von Kalk, Dolomit, Magnesit usw. von Ernst Schmatolla. Polyt. Buchhdlg. A. Seydel. Berlin. M. 2.—

In dieser Broschüre wird die Anwendung der Generatorgasfeuerung bei Schacht-(Brenn-)öfen, die im Werkchen desselben Verf. über die Generatorgasfeuerung im allgemeinen bereits kurz besprochen wurde, ausführlicher behandelt in Anlehnung an verschiedene Ausführungsbeispiele. Auch hier berührt die klare und übersichtliche Darstellungsweise des Verf. angenehm. Ob die Ausführungen und Berechnungen des letzteren sich überall mit den Erfahrungen im praktischen Betriebe decken, dies zu beurteilen, mag den Spezialisten auf diesem Gebiete überlassen bleiben, eins nur ist jetzt schon sicher, daß nämlich dies bezüglich der Brennmaterialkosten fast nirgends der Fall sein wird. Es scheint ja zunächst plausibel, daß man durch Ausschaltung des veränderlichsten Faktors, der Fracht, die Unkostenberechnung einheitlicher oder einfacher gestalten könne, nur wird dadurch bei einem guten Teil der Leser, bei den weniger kritisch veranlagten, Mißverständnissen Tür und Tor geöffnet. —*t.*

Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2. Bd. Von Prof. A. Dennstedt und Dr. F. Voigtländer. Der Nachweis von Schriftenfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. 248 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Braunschweig. Geheftet M 9.—

Die Praxis des Gerichtschemikers ist eine schwierige und verantwortliche, wenn es gilt, die Beweismittel in kriminellen Fällen zu beschaffen. An das Wissen und Können, an den Scharfsinn und die Beobachtungsgabe des gerichtlichen Experten werden die höchsten Anforderungen gestellt, so daß er die gewohnten Bahnen schematischer chemischer Prüfungsmethoden verlassen muß. Er hat sich unter Beachtung aller Hilfsmittel, die Wissenschaft und Praxis zu bieten geeignet sind, seinen eigenen Weg zu bahnen. Jeder Kriminalfall hat ja seine eigene Geschichte und Entwicklung und will individuell behandelt werden. Diesem Umstande mag es zuzuschreiben sein, daß ein eigentliches Lehrbuch der gerichtlichen Chemie in der Auffassung, wie es die Verff. in dem vorliegenden darbieten, noch nicht bestanden hat. Wir müssen es den Verff. zu Danke wissen, daß sie die schwierige Materie in einer so anschaulichen Weise geordnet und zur Darstellung gebracht haben, daß sich der mit einer Kriminaluntersuchung betraute Chemiker sowohl wie der Rat suchende Arzt, Jurist oder Polizeibeamte über die Methodik der chemischen und photographischen Untersuchungsverfahren und an der Hand lebenswahrer Beispiele in genügender Weise orientieren und Anregungen zur Aufklärung selbst des schwierigsten Falles sammeln kann. Die Verff. haben tief aus dem Schatz ihres reichen Wissens

Digitized by Google

geschöpft und in freimütiger Weise das dargeboten, was sie in berechtigtem Stolze als ihr eigen nennen können.

Wenn sich die Verff. energisch dagegen wehren, alle auf biologischem und bakteriologischem Gebiete fußenden Prüfungsmethoden als eine unbestrittene Domäne medizinischer Zuständigkeit angenommen zu sehen, so können sie der unbedingten Zustimmung aller einsichtigen Fachgenossen sicher sein.

Der rühmlichst bekannte Braunschweiger Verlag hat das Werk, was Druck, Papier und Wiedergabe der zahlreichen vorzüglich gelungenen Abbildungen anbelangt, reich ausgestattet. Möge das treffliche Werk allerwärts Freunde finden.

A. Röhrig.

Johann Friedrich Böttger, der deutsche Erfinder des Porzellans. Von Bruno Wolff-Beckh. Mit Böttgers Bildnis. Verlag G. B. Wolff-Beckh in Steglitz b. Berlin. 40 S., 8°, 1903 M 1.—

Die Veröffentlichung des Steglitzer Schriftstellers bildet einen Auszug aus Engelhardts Böttger-Biographie von 1837, dem es mit Rücksicht auf das kulturgeschichtlich-chemische Moment des Themas leider an dem nötigen weiten Gesichtspunkte mangelt. Die neueren und neuesten Arbeiten sind nicht herangezogen worden. Die am Schlusse beigefügte benutzte Literatur, deren Verwertung der Ref. nach mancher Richtung hin bestreitet, gibt dem Ganzen ein wissenschaftliches Gewand, in dem der gefälschte Basilius Valentinus ohne irgendwelchen Zusatz als Verfasser „seiner" „Chymischen Schriften" von 1677 (!) den unfachmännischen Schluß bildet. Das Büchelchen ist S. D. dem regier. Fürsten Reuß j. L., Heinrich XIV., dem Landesvater von Böttgers Heimatland, gewidmet und wendet sich — man wird nicht recht klug daraus — an allgemeine Kreise. Die zweite Auflage soll bevorstehen.

Eine Böttger-Biographie, die den heutigen Stand seiner Beurteilung wiedergibt, wäre sehr wünschenswert. Ein fachgeschichtlich durchgebildeter Chemiker und ein Kultur- und Kunsthistoriker würden die geeigneten Bearbeiter sein.

Paul Diergart.

Welche Vorzüge bietet die Generatorgasfeuerung gegenüber der direkten Feuerung. An Beispielen aus der Praxis allgemeinverständlich erläutert von Ernst Schmatolla. Polytechn. Buchhdlg. A. Seydel. Berlin. M 1.25

Das kleine Büchelchen schildert in knapper, aber interessanter und sicher jedermann verständlicher Darstellung die Vorzüge des Generatorgasfeuerungsbetriebes gegenüber direkter Befeuerung erst in allgemeinen Zügen, dann in bezug auf einzelne Beispiele als Dampfkesselfeuerungen, Kalk- und andere Brennöfen sowie hüttenmännische Anlagen.

Wenn der Verf. mit den „primitiven" Feuerungen, deren Ersetzung durch Gasfeuerungen in wirtschaftlicher und hygienischer Beziehung wünschenswert sei, hauptsächlich die letztgenannten Kategorien meint, so wird ihm jeder gern beipflichten, der die bezüglichen Einrichtungen, insbesondere unserer großen Industriegebiete, mit feuerungstechnischem Verständnis betrachtet hat. Anders bei Dampfkesselfeuerungen. Hier kann der Generatorgasbetrieb nur dann seine Vorzüge entfalten, wenn er im Anschluß an eine noch anderen Zwecken dienende Generatoranlage geschehen kann. Vor allem ist doch nicht außer Acht zu lassen, daß nicht jedes Brennmaterial für den Generatorbetrieb taugt, und was die Rauchfrage betrifft, so kann diese, wenn es nur die Art des Betriebes gestattet, auch auf anderen, mindestens ebenso einfachen Wegen gelöst werden. Übrigens ist längst durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß eine starke Rauchentwicklung ebensowenig ein sicheres Zeichen von Brennstoffverschwendung ist, wie rauchfreier Betrieb ein solches von guter Ausnützung.

Der Umstand, daß der Verf. ein Mann der Praxis ist, der die betr. Anlagen selbst baut, gewährt den Vorteil einer populären und vor allem von dem mit Unrecht auf feuerungstechnischem Gebiet jetzt so beliebten mathematischen Schwulst freien Darstellung, aber er bringt es auch mit sich, daß die Betrachtungen etwas einseitig sind. Die fast völlige Ignorierung der guten Eigenschaften anderer Feuerungssysteme empfindet man als einen Mangel der sonst recht empfehlenswerten Broschüre.

—t.

Wilhelm Hans. Die rationelle Bewertung der Kohlen. Ein Mahnwort. Leipzig, H. A. Ludwig Degener 1905. M. 2.—

Auf 40 Quartseiten erläutert der Verf. kurz die allgemeinen Eigenschaften der festen Brennmaterialien sowie die hauptsächlichsten Grundlagen und Methoden für die Beurteilung bzw. Bewertung derselben. Dazu kommt noch einiges über Verbrennung, Kohlenbezeichnung im Handel u. dgl.

Der Inhalt bewegt sich nicht in neuen Bahnen, auch bringt er kein neues analytisches Material, doch ist das Buch immerhin empfehlenswert. Soweit die eigentliche Untersuchung und Bewertung auf chemischer und kalorimetrischer Grundlage in Betracht kommt, entsprechen die Ausführungen — von kleineren, nicht zu unterschreibenden Sonderanschauungen des Verf. abgesehen — dem heutigen Stand der Wissenschaft und sind demnach zur Information solcher (hauptsächlich industrieller) Kreise, die mit dem bezüglichen Gegenstand noch weniger vertraut sind, recht wohl geeignet. Weniger gelungen erscheinen die Auslassungen, bei denen sich (wie z. B. S. 29—31) der Verf. auf dem ihm offenbar nicht recht vertrauten feuerungstechnischen Gebiet bewegt. Hier wird er zeitweise sehr weitschweifig, ohne daß dadurch die Deutlichkeit gerade gewinnt, auch erscheint es geradezu als eine Verkennung der Aufgaben der Feuerungstechnik, wenn gesagt wird, es sei deren Sache, für die verschiedenen Feuerungssysteme die geeignetste Kohle auszusuchen. Die Auffassung in Fachkreisen ist gerade umgekehrt; der Feuerungstechniker soll danach zu dem nach allem sich am günstigsten stellenden Brennmaterial die geeignetste, rationelle Feuerungsanlage schaffen. Oder versteht der Verf. unter Feuerungstechnikern nur Leute, die sich lediglich mit der Prüfung bereits bestehender und nicht mehr zu ändernder Anlagen befassen?

Anknüpfend an das auf S. 42—43 abgedruckte „Berichtformular", welches, wie auch vom Verf.

Digitized by Google

der Broschüre angegeben, eine ziemlich genaue Imitation des bekannten Langbeinschen Musters ist, möchte ich noch folgendes bemerken: Selbstverständlich ist es lediglich Sache des Herrn Dr. Langbein, wie er sich zu dieser Benutzung seines Formulars von anderer Seite stellen will. Eine so schmeichelhafte Anerkennung nun aber auch in dieser Übernahme für den Verf. des Formulars steckt, so kann ich doch nicht umhin, mein Bedauern darüber vom Standpunkte eines Freundes des Fortschrittes auszudrücken; es wäre besser, wenn diese aus den Kinderzeiten der Kalorimetrie stammende Art, einen Bericht abzufassen, nicht immer wieder kopiert würde.

Dagegen ist ja absolut nichts einzuwenden, daß der geschehenen Korrektur für Zündung und Salpetersäurebildung, wie auch der Schwefelkorrektur und derjenigen für die Verdampfungswärme des Gesamtwassers Erwähnung getan wird. Bezüglich letzterer ist das sogar absolut nötig einerseits in Anbetracht des bedeutenden prozentualen Einflusses derselben und andererseits mit Rücksicht auf die leider noch immer herrschende Konfusion in den Anschauungen auf diesem Gebiete, wodurch man stets in Unsicherheit lebt, ob bei einfacher Zahlenangabe Verbrennungswärme oder Heizwert (die neueren und höchst überflüssigen Bezeichnungen hierfür lauten: „oberer" und „unterer" Heizwert) gemeint ist.

Auch könnten meinetwegen die bezüglichen Zahlen kurz angegeben werden, obwohl es sonst in der analytischen Praxis (siehe auch z. B. das erste Blatt des Berichtes — S. 42 —, betreffend die Elementaranalyse!) nirgends üblich ist, etwa die Gewichte intermediär erhaltener Produkte und die Abzüge für Filteraschen oder gewogene Filter anzugeben, aber eine ganze Seite mit solchen Zahlen und den zugehörigen lächerlich einfachen Rechenexempeln zu füllen, halte ich nicht nur für überflüssig, sondern sogar für schädlich.

Das Ansehen des Analytikers kann dadurch in den Augen des Berichtempfängers doch wohl kaum eine Stärkung erfahren, dagegen wird die Übersicht, vor allem die Erkenntnis des eigentlichen Resultates, welches für die meisten doch das einzig Interessante ist, erschwert und Irrtum begünstigt. *—t.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 26./3. 1906.

6b. R. 21 124. Verfahren zum **Einmaischen** des zur Bereitung von Brauereimaische dienenden Malzschrotes oder Malzmehles. F. Rutschmann, Bad Kösen bei Naumburg a. S. 10./5. 1905.

10b. K. 27 275. Verfahren zum Brikettieren von **Holzabfällen** und ähnlichen Abfallstoffen mit **Sulfitzelluloseablauge** als Bindemittel. A. Kumpfmiller, Hemer, Westf. 27./4. 1904.

12i. H. 30 918. Verfahren zur Abscheidung reiner **Vanadinsäure** aus unreinen, insbesondere kieselsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen. H. L. Herrenschmidt, Genest. 11./7. 1903.

12l. C. 13 240. Verfahren zur Gewinnung von **Ätzalkali** durch Umsetzen von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat. Ettore Crudo, Rom. 17./12. 1904.

Klasse:

12m. G. 20 513. Verfahren zur nassen Aufschliessung von schwer aufschließbaren **Silikaten.** W.T. Gibbs, Buckingham, V. St. A. 31./10. 1904. Priorität in den Vereinigten Staaten vom 30./10. 1903.

12o. F. 17 660. Verfahren zur **Oxydation** substituierter aromatischer **Kohlenwasserstoffe.** Zus. z. Pat. 158 609. (M). 3./6. 1903.

12o. K. 26 917. Verfahren zur Darstellung von **Formiaten.** Zus. z. Anm. K. 25 441. Rudolph Köpp & Co., Östrich i. Rheingau. 7./3. 1904.

23c. B. 39 462. Verfahren zum Festmachen von **flüssigen Fetten,** Teeren und dgl. oder zur Erhöhung der Konsistenz fester Fette, Harze, Seifen und dgl. Gustav Blaß & Sohn, Caternberg, Rheinl. 14./3. 1905.

24c. St. 9061. **Regenerator** für Retortenöfen und andere Feuerungsanlagen mit Regenerativfeuerung, bei welchem die zur Führung der zu erwärmenden Verbrennungsluft und der Feuergase dienenden Kanäle durch senkrechte, zugleich als Tragpfeiler wirkende Scheidewände getrennt werden. Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G. vorm. Didier, Stettin. 23./8. 1904.

26a. R. 19 967. Verfahren zur Erzeugung von **Gas** durch Verdampfen und Durchleiten von Öl durch glühende Kohlen ohne Gegenwart von Luft oder Wasserdampf. F. G. C. Rincker und L. Wolter, Amsterdam. 27./7. 1904.

26e. V. 5930. Entleerungsvorrichtung für stehende **Gasretorten** mit einem durch Gewichtshebel verschließbaren Entleerungstrichter unter einem Entleerungsschieber. J. Verdier und P. Teulon, Marseille. 3./3. 1905.

48a. H. 34 418. Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher **keramischer Geschirre,** namentlich Kochgeschirre, durch Einbrennen eines mit einem Flußmittel gemischten Leitmittels und Verstärken im galvanischen Bade. S. Heller und C. Baumgartel, Teplitz. 24./10. 1904.

48b. B. 39 693. Verfahren zur Herstellung einer **reine Silbersalze** enthaltenden Anreibelösung durch Lösen von Chlorsilber in einem Reduktionsmittel und Zusatz von Schlämmkreide. W. Bölsterli, Winterthur. 7./4. 1905.

57b. H. 34 703. **Photographisches Verfahren** für die Reproduktion von nach dem Zweifarbenprozeß erzeugten Aufnahmen. J. K. Heuberger, Ins (Schweiz). 13./2. 1905.

78c. C. 13 005. Verfahren zur Herstellung von wettersicheren **Sprengstoffen.** Dr. F. Volpert, Dortmund. 10./9. 1904.

80b. L. 20 925. Verfahren zur Herstellung von **Gegenständen aus Magnesia,** Chlormagnesiumlösung, Zellulose und Harz. E. Lainé, Brüssel. 7./4. 1905.

Reichsanzeiger vom 29./3. 1906.

4e. Z. 4649. Befestigungsmittel für Zündmasse auf **Glühstrümpfen.** L. Zucker & Co., Berlin. 19./9. 1905.

6b. Sch. 24 038. Verfahren zur Herstellung im Geschmack veredelter, **alkoholfreier** und nicht nachtrübender **Getränke** aus gehopfter Bierwürze. Dr. K. Scholvien, Mühlhausen i. Th. 6./7. 1905.

8m. B. 39 566. Verfahren zum Fixieren des aus **β-Methylanthrachinon** bzw. aus in der Seitenkette halogenisiertem β-Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsproduktes **auf der Faser.** (B). 25./3. 1905.

12i. G. 20 807. Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen **Erdalkalialuminatsilikaten** oder

Digitized by Google

Klasse:

künstlichen Zeolithen. Dr. R. Gans, Pankow bei Berlin. 11./1. 1905.

12*i*. J. 7920. Verfahren zur Darstellung eines **aktiven Sauerstoff** enthaltenden Produktes. G. F. Jaubert, Paris. 14./6. 1904. Priorität in Frankreich vom 14./10. 1903.

12*i*. K. 29 233. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von **Bleichlauge.** R. Kother, Kunewalde. 22./3. 1905.

12*i*. L. 20 022. Verfahren zur Darstellung von **Schwefel** aus schwefliger Säure mittels Kohlenoxyd. Soc. An. Métallurgique „Procédés de Laval", Brüssel. 3./9. 1904.

18*a*. St. 8700. **Kippwagen** mit am vorderen Wagenende aufgehängtem Förderkübel und am hinteren Wagenende befestigtem Zugseil für Hochofenschrägaufzüge mit oberer Gleisgabelung. Fa. Heinr. Stähler, Niederjeutz i. Lothr. 15./2. 1904.

22*b*. A. 11 792. Verfahren zur Darstellung blauvioletter **Säurefarbstoffe.** (A). 21./2. 1905.

23*b*. V. 5905. Flüssigkeit für **Leucht-** und **Kraftzwecke.** Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Berlin. 15./2. 1905.

24*b*. C. 12 961. Vorrichtung zur Erzeugung eines **gasförmigen Brennstoffes** aus flüssigen Kohlenwasserstoffen. F. Cotton, Hornsby, Australien. 22./8. 1904.

24*c*. H. 35 542. **Gasfeuerung,** insbesondere für Retortenöfen. Gustav Horn, Braunschweig. 15./6. 1905.

30*h*. H. 33 365. Verfahren zum Haltbarmachen verdünnter, wässeriger Lösungen von **Wasserstoffsuperoxyd.** Dr. W. Heinrici, Halle a. S. 11./7. 1904.

31*c*. St. 8611. Verfahren zur Verhütung des Entmischens von **Flußstahl** und Flußeisen in der Form. C. Stöckmann, Ruhrort. 8./1. 1904.

39*b*. C. 13 108. Verfahren zur Herstellung **zelluloidähnlicher Massen.** Zus. z. Anm. C. 12 836. Dr. C. Claeßen, Berlin. 28./10. 1904.

39*b*. St. 9508. Verfahren zur Herstellung eines **Ersatzmittels** für Ebonit, Horn, **Zelluloid** und dgl. durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd. W. H. Story, London. 22./4. 1905.

42*l*. Sch. 23 333. **Ölprüfvorrichtung.** Fr. Schmaltz, Offenbach a. M. 6./2. 1905.

63*e*. P. 16 957. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer **elastischen Füllung** aus einer in Schaum verwandelten gallertartigen Substanz für Radreifen. Robert, Hans, Hermann, Mimi und Mizi Pfleumer, Salzburg. und Fritz Pfleumer, Dresden-A. 27./2. 1905.

78*c*. Sch. 23 002. Verfahren zur Herstellung von **rauchschwachem Pulver.** H. Schöneweg, Goffontaine (Rheinpr.). 1./12. 1904.

80*a*. H. 35 824. **Stempelantrieb** für **Pressen** mit drehbarem Formentisch. Dr. S. Hamburger, Berlin. 27./7. 1905.

80*b*. B. 39 523. Verfahren zur Herstellung von **künstlichem Marmor.** Dortmunder Kunstmarmorfabrik Max Brabänder, Dortmund. 21./3. 1905.

85*a*. G. 19 211. Vorrichtung zur Gewinnung **luftfreien destillierten Wassers** aus Wasserdampf, der durch das zu destillierende Wasser in einem Gegenstromkühler niedergeschlagen ist. Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Wiesbaden. 25./11. 1903.

85*c*. D. 14 928. Verfahren zur **Reinigung von Abwässern,** namentlich Molkerei- und Margarineabwässern. Dyckerhoff & Widmann, Dresden-Neustadt. 22./7. 1904.

Klasse:

89*e*. T. 9272. **Umlaufverdampfer,** insbesondere für die Zuckerindustrie. Dr. R. Thonke, Berlin. 31./10. 1903.

Eingetragene Wortzeichen.

Alburit für pharmazeutische Präparate. K. E. Funk, Radebeul-Oberlößnitz.

Arsaemose für medizinische und diätetische Präparate. C. Riemer, Königsberg i. Pr.

Banco für chemisch-technische Präparate, Seifen, Lacke usw. Dr. Mehrländer & Bergmann, Hamburg.

Cheddite für Sprengstoffe. Société de Produits Chimiques et d'Explosifs Berges Corbin et Cie., Paris.

Corilaktin für chemische Produkte, Farben usw. Chemische Fabrik Güstrow, Dr. Hillringhaus und Dr. Heilmann, Güstrow.

Corofix für technische Öle, Lacke, chemische Präparate usw. Dr. Joachim Wiernick & Co., G. m. b. H., Halle a. S.

Festoform für Arzneimittel, chemische Produkte, Seifen usw. Dr. L. Hirschberg, Berlin.

Kappa für Konservierungsmittel für Nahrungssubstanzen usw. Deutsche Konservierungsgesellschaft für Nahrungs- und Genußmittel m. b. H., Berlin.

Laktovan für diätetische Nährmittel und diätetische Präparate. Chemische Werke Mügeln bei Dresden, G. m. b. H..

Leonar für photographische Chemikalien usw. Dr. Lüttke & Dr. Arndt, Wandsbeck.

Lloyd für Chemikalien, für photographische Zwecke usw. Fabrik photographischer Apparate vorm. R. Hüttig & Sohn, Dresden-A.

Manin für Hautpflegemittel. A. Mann jr., Schlachtensee bei Berlin.

Ossaplast, Täniol für diätetische und pharmazeutische Präparate, Heilmittel, Seifen usw. Krewel & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.

Silvana für chemisch-pharmazeutische und diätetische Präparate, Bäder-Ingredenzien usw. Max Elb, G. m. b. H., Dresden-Löbtau.

Triticoll für chemische Produkte, Seifen usw. Dr. K. Gemoll, Mannheim.

Patentliste des Auslandes.

Reinigung von **Abwässern.** Travis. Engl. 4980/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Beschreibbarmachen von **Aluminiumpostkarten.** J. Gschwind, Basel. Österr. A. 5257 1905. (Einspr. 15./5.)

Herstellung von **Ammoniumsulfat.** Großmann. Engl. 20 837/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Anthrachinonverbindung und Verfahren zu ihrer Herstellung. M. H. Isler. Amer. 814 173. Übertr. (B). (Veröffentl. 6./3.)

Neue Verbindung der **Anthracenreihe** und neue Farbstoffe hieraus sowie Anwendung derselben zum Färben und Drucken. (B). Engl. 14 578/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Herstellung neuer **Anthracenfarbstoffe.** (By). Engl. 18 196/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Nitrierung aromatischer **Arylsulfamide.** (A). Österr. A. 1078/1905. (Einspr. 15./5.)

Verfahren zur Herstellung eines lackbildenden **Azofarbstoffes.** (M). Frankr. 360 665. (Ert. 1.—7./3.)

Herstellung von **Barbitursäuren.** O. Wolfes. Amer. 814 496. Übertr. (Merck). (Veröffentl. 6./3.)

Darstellung von Dialkyl**barbitursäuren.** (Merck) Österr. A. 384/1905. (Einspr. 15./5.)

Darstellung von Diimino**barbitursäuren.** (Merck) Österr. A. 4735/1905. (Einspr. 15./5.)

Elektrode für die Herstellung von **Bleichflüssigkeiten.** Kother. Engl. 21 437/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Bogenlampenelektrode. A. Blondel und G. Dobkevitch, Paris. Österr. A. 2959/1905. (Einspr. 15./5.)

Herstellung wetterbeständiger **Briketts** mittels wasserlöslicher Bindemittel. Sächsische Bankgesellschaft Quellmalz & Co., Dresden. Österr. A. 5595/1902. (Einspr. 15./5.)

Elektrolytische Darstellung von **Chromsäure** aus Chromsulfat. Österr. Verein für chemische und metallurgische Produktion, Außig a. E. Österr. A. 5564/1905. (Einspr. 15./5.)

Drucken von Kaliko und ähnlichen Geweben. Frankenstein, Spencer, Spencer & Lyst. Engl. 9809/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Dreifarbenphotographie. B. Jumeaux und W. N. L. Davidson. Brighton. Amer. 814 215. (Veröffentl. 6./3.)

Elektroden an elektrolytischen Zersetzungsapparaten. G. E. Casse, Stockholm. Österr. A. 562/1905. (Einspr. 15./5.)

Erzkonzentration. Sulman, Kirpatrik-Picard und Ballot. Engl. 5260/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Apparat zum Behandeln von **Erz** für die Herstellung von **Eisen** und **Stahl.** M. Moore, Melbourne und Th. J. Heskett, Braunschweig, Victoria. Amer. 814 557. (Veröffentl. 6./3.)

Herstellung künstlicher **Fäden.** Linkmeyer. Engl. 4755/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Farbegefäß. Fr. J. Stone. Amer. 814 173. Übertr. H. W. Lightfoot, Atlanta, Ga. (Veröffentl. 6./3.)

Verfahren und Apparat zur Behandlung von **Flachs** und anderen Fasern. Tait. Engl. 7556/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Darstellung von Salzen der **Formaldehydsulfoxylsäure.** (B). Österr. A. 671/1905. (Einspr. 15./5.)

Apparat zum Dekantieren von **Flüssigkeiten.** K. Sellenscheidt. Amer. 814 164. Übertr. Filter- und brautechnische Maschinen-Fabrik A.-G., Berlin. (Veröffentl. 6./3.)

Einrichtung zur Behandlung von **Flüssigkeiten,** besonders stark schäumender. D. Grove und W. Haberland. Frankr. 360 618. (Ert. 1. bis 7./3.)

Gefäß zur Aufnahme leicht zersetzlicher **Flüssigkeiten.** K. zum Tobel, Ravensburg. Österr. A. 4367/1904. (Einspr. 15./5.)

Verteilungsgefäß für **Flüssigkeiten.** Berliner Apparatebau G. m. b. H., Berlin. Österr. A. 5638/1905. (Einspr. 15./5.)

Vorrichtung zum Mischen zweier oder mehrerer **Flüssigkeiten** im bestimmtem Verhältnis zueinander. Ww. Joh. Schuhmacher, Köln a. Rh. Österr. A. 5302/1905. (Einspr. 15./5.)

Verf. und Apparat zur Extraktion von Schwefel und Cyan aus **Gasreinigungsmasse.** J. J. M. Bécigneul. Frankr. Zus. 5575/345 071. (Ert. 1.—7./3.)

Doppelter **Gichtverschluß** mit zentralem Gasabzugsrohr für Hochöfen mit selbsttätiger Gichtgutförderung. G. Tümler, Schwientochlowitz. Österr. A. 5710/1905. (Einspr. 15./5.)

Darstellung von **Guanin.** (Merck). Österr. A. 2617/1905. (Einspr. 15./5.)

Herstellung von **Glas.** Fr. L. O. Wadsworth, Morgantown, W. Amer. 814 631. (Veröffentl. 6./3.)

Glühmantel und Brenner hierzu. Anderson. Engl. 4673/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Feuerfeste **Handschuhe.** Stuart. Engl. 14 961/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Behandlung und Färbung von **Holz.** P. Marino. Frankr. 360 703. (Ert. 1.—7./3.)

Herstellung von **Hydrosulfit.** (M). Frankr. 360 620. (Ert. 1.—7./3.)

Herstellung von **Indigoweiß** für die Gärungsküpe. (M). Frankr. 360 668. (Ert. 1.—7./3.)

Darstellung von **Indoxyl,** dessen Homologen und Derivaten. Dr. L. Lilienfeld, Wien. Österr. A. 3149/1903. (Einspr. 15./5.)

Kondensation aromatischer Glycine zu **Indoxyl** bzw. Indoxylderivaten. Basler Chemische Fabrik. Österr. A. 2611/1904. (Einspr. 15./5.)

Herstellung von p-**Jodanisol** und p-Jodophenetol. (M). Österr. A. 6803/1904. (Einspr. 15./5.)

Fällen und Konservieren von **Kasein.** H. V. Dunham. Amer. 814 595. Übertr. Casein Co. of America. (Veröffentl. 6./3.)

Behandeln von **Matte.** W. M. Johnson, Hartford, Conn. Amer. 814 049. (Veröffentl. 6./3.)

Herstellung eines haltbaren **Meerzwiebelpräparats.** Hermann Musche, Magdeburg. Österr. A. 2322/1905. (Einspr. 15./5.)

Metallauslaugverfahren. Th. P. Joseph, San Francisco, Kal. Amer. 814 452. (Veröffentl. 6./3.)

Verfahren zum Gewinnen edler **Metalle** aus Erzen usw. John A. Just. Amer. 814 294. Übertr. The Just Mining & Extraction Co., Syracuse, N. Y. (Veröffentl. 6./3.)

Behandlung von **Milch,** Rahm und analogen Substanzen. A. T. Pfeiff. Frankr. 360 654. (Ert. 1.—7./3.)

Konservierung von frischer **Milch.** P. Breteau. Frankr. 360 679. (Ert. 1.—7./3.)

Apparat zum Reinigen und Trennen von **Mineralien.** Zimmer. Engl. 13 955/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Mischapparat für trockene Materialien. G. Raps, Stollberg. Amer. 814 233. (Veröffentl. 6./3.)

Herstellung einer **Nährsubstanz.** Reis. Engl. 21 946/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Stütze für **Osmiumfäden.** Auer von Welsbach, Wien. Amer. 814 632. (Veröffentl. 6./3.)

Leuchtmassen für die **Photographie** mit künstlichem Licht. Soc. An. des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils. Frankr. 360 588. (Ert. 1.—7./3.)

Photographische Papiere. Protalbinwerke, A.-G., Dresden. Österr. A. 5258/1903. (Einspr. 15./5.)

Verfahren zur Zerlegung des Kornes **photographischer** Kopien. Klimsch & Cie. Frankr. 360 697. (Ert. 1.—7./3.)

Herstellung **photographischer** Bilder mit beliebigem Hintergrunde. F. J. Dischner. Frankr. 360 648. (Ert. 1.—7./3.)

Herstellung **photographischer Pigmentbilder** durch Kontakt von Pigmentpapier mit solchen durch Lichtkopie erhaltenen primären Bildern, deren Bildsubstanz Gelatine in Wasser unlöslich macht. (By). Österr. A. 3375/1905. (Einspr. 15./5.)

Röstöfen. Fr. Klepetko, Neu-York. Amer. 814 297—814 299. (Veröffentl. 6./3.)

Digitized by Google

Extraktion von reinem **Rohkautschuk** aus Kautschukpflanzen. K. v. Stechow, Wiesbaden. Amer. 814 407. (Veröffentl. 6./3.)

Verfahren, **Rohrleitungen** usw. gegen die Einwirkung von Seewasser oder dgl. zu schützen. Fr. Uthemann, Danzig-Langfuhr. Österr. A. 14/1905. (Einspr. 15./5.)

Elektrisches **Schmelzverfahren.** W. M. Johnson, Iola, Kans. Amer. 814 050. (Veröffentl. 6./3.)

Einrichtung zur Herstellung und Reinigung von **Schwefelsäure.** R. Cellarius. Frankr. 360 634. (Ert. 1.—7./3.)

Sprengstoffe. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G. Engl. 5361/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Herstellung von **Steinkohlengas.** Busse. Engl. 4956/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Verfahren und Apparat zur Oxydation des atmosphärischen **Stickstoffs** auf elektrischem Wege. Dr. D. Helbig, Rom. Österr. A. 2911/1905. (Einspr. 15./5.)

Verfahren zum Erleichtern des Befeuchtens von **Stoffen** und hierdurch hergestelltes Produkt. (A). Engl. 12 955/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Ofen zum Vergasen oder Destillieren von **Torf.** Ziegler. Engl. 18 174/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Elektrische **Vakuumdampflampe.** Ch. O. Bastian, London. Österr. A. 4616/1904. (Einspr. 15./5.)

Herstellung von **Wasserstoffsuperoxyd.** Teichner. Engl. 24 507/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Wasserreinigung. J. F. Wixford, St. Louis, Mo. Amer. 814 180, 814 634. (Veröffentl. 6./3.)

Apparat zum Zersetzen von **Wasser** durch Elektrolyse. W. F. M. Mac Carty. Amer. 814 155. Übertr. Thomas A. Darby, New-York. (Veröffentl. 6./3.)

Apparat und Verfahren zum Prüfen von **Wasser** auf Entfärbung. L. Gérard. Amer. 814 036. Übertr. Percy Thomson, East Orange, N. Y. (Veröffentl. 6./3.)

Herstellung **wasserdichter** Gewebe. Bond. Engl. 21 125/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Herstellung von Fäden aus **Wolfram** und **Molybdän** für elektrische Glühlampen. J. Lux, Wien. Österr. A. 4756 und 6517/1905. (Einspr. 15./5.)

Herstellung glänzender **Zellulosefäden.** Linkmeyer. Engl. 4765/1905. (Veröffentl. 29./3.)

Gewinnen von **Zinn** oder Zinn und Blei. J. C. Taliaferro, Baltimore, Md. Amer. 814 334. Übertr. Continental Can Co., New-York. (Veröffentl. 6./3.)

Herstellung von **Zinkformaldehydhydrosulfit.** E. A. Fourneaux. Amer. 814 031, 814 032. Übertr. Hermann A. Metz, New-York. (Veröffentl. 6./3.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Belgien.

Monatsversammlung im Februar.

Herr Dr. Zanner eröffnete die Sitzung um 9¼ Uhr. Es wurde mit der Beratung der Statuten begonnen. Einzeln für sich wurde jeder Paragraph besprochen; gleich zu Anfang wurde der Vorschlag gemacht, den Verein „Bezirksverein Belgien" zu nennen, also das Wörtchen „für" auszulassen; schließlich wurde diese kleine Änderung vorgenommen. Die Besprechung der einzelnen Paragraphen gab keinen Anlaß zu Diskussionen, da deren Wortlaut mit Ausnahme des § 12 in der Januarversammlung genügend festgelegt worden war. Für diesen letzten Paragraphen wurden nach vielem Hin- und Herwägen auch noch passende Worte gefunden.

Nachdem der offizielle Teil der Versammlung geschlossen worden war, verlas Herr Dr. Vollberg einen höchst interessanten Reisebericht unseres Mitgliedes, Herrn Bürgers, der in seinen Zeilen die vielen und verschiedenen Reisebilder seiner Fahrt von Triest nach Kalkutta an Bord eines Australienfahrers beschreibt.

Schluß 11½ Uhr. — Anwesend 13 Mitglieder.

F. Groll.

Bezirksverein Hannover.

Zweite ordentliche Versammlung 7./2. 1906.

Anwesend 11 Mitglieder und 6 Gäste. — Vorsitzender Dr. Laves, Schriftführer Dr. W. Scheuer.

Nach Verlesung und Genehmigung des Protokolls der Januarsitzung wird die in Braunschweig von der gemischten Kommission des Bezirksvereins Hannover und des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt für die Kaliversammlungen aufgestellte Geschäftsordnung nach kurzer Debatte ohne Änderung einstimmig angenommen.

Punkt 2 der Tagesordnung, Besprechung des diesjährigen Stiftungsfestes, führt zu einem lebhaften Meinungsaustausch, der mit der Einsetzung einer Kommission seinen Abschluß fand.

Der Kommission, die aus den Herren: Apotheker Schaper, Dr. Hase, Dr. Weiskopf, Dr. Ing. Carstens, Dipl.-Ing. Rheinfels und Dr. Scheuer bestand, wurde aufgetragen, sich zuvor durch ein Rundschreiben über die voraussichtliche Beteiligung zu informieren.

Hierauf berichtete Herr Dr. Laves über den Stand der Vorbereitungen zu den im Verbande geplanten Vorträgen volkswirtschaftlichen Inhalts; von einer Stellungnahme hierzu wird jedoch abgesehen, da keins der Kommissionsmitglieder zugegen ist.

Es folgt der Vortrag des Konservators vom Handels- und Industriemuseum der hiesigen Handelskammer, Herrn Schaper:

„Über unser neues Handels- und Industriemuseum",

in dem der Redner zunächst in weiterer Ausführung über die Gründung, den allmählichen Aufbau, dem sich große Schwierigkeiten entgegenstellten, die glücklicherweise jetzt überwunden zu sein schienen, sowie über die Eröffnung desselben referierte. Sodann verbreitete sich der Berichterstatter eingehend über die einzelnen Sehenswürdigkeiten der Sammlungen, woraus man ersehen konnte, welche reiche Auswahl von Handels- und Industrieerzeugnissen das neue Museum enthält, und wie lohnend bei der

Digitized by Google

Fülle des Belehrungsstoffes eine Besichtigung desselben sein muß.

An die mit großem Beifall aufgenommenen Ausführungen des Vortragenden schließt sich eine längere Unterhaltung, in deren Verlauf Herr Dr. Laves einen Ersatz für Zelluloid, das Galalith[1]), erwähnt, das aus Kasein und Formaldehyd, einer allmählich erhärtenden Mischung, besteht. Wie sodann Herr Dr.-Ing. Karstens mitteilt, erstarrt auch eine Mischung von Leim und Formaldehyd, die zu Tapeten Verwendung findet.

Nachdem dann noch Herr Dr. Weiskopf im Namen der Versammlung dem Vortragenden speziell für seine aufopfernde Tätigkeit für das Industriemuseum gedankt hat, wird um 11 Uhr die Sitzung geschlossen.

Dipl.-Ing. C. Rheinfels,
stellvertr. Schriftführer.

Bezirksverein Hamburg.

In der mit dem Chemiker-Verein gemeinschaftlich abgehaltenen Sitzung vom 28./2. 1906 hielt Herr Oberlehrer Dr. E. Glinzer im Hörsaal des chemischen Staatslaboratoriums einen durch Demonstrationen erläuterten Vortrag über die

„Technische Heizwertsbestimmung fester, flüssiger und luftförmiger Brennstoffe“.

Unter Hinweis auf die zunehmende Wichtigkeit namentlich auch der Abgase mannigfachster Art, wie sie immermehr in der Technik Anwendung finden, führte er die betreffenden Apparate vor, welche neuerdings zur Vervollständigung der chemischen Lehrmittel des Gewerbeschulwesens seitens des Technikums angeschafft worden sind. Nach reiflicher Überlegung habe er für feste Stoffe die von Kröker endgültig verbesserte Berthelotsche Bombe gewählt, während für Flüssigkeiten und Gase überhaupt nichts anderes als das Junkerssche Kalorimeter in Frage kommen konnte. Die eine Zeitlang beliebte Berechnung des Heizwerts aus der Elementarzusammensetzung nach der sogenannten Dulongschen Formel könne aus verschiedenen Gründen, die der Vortragende erörterte, keine richtigen Werte geben und sei überdies für die Technik völlig unbrauchbar, weshalb die experimentelle Feststellung in jedem einzelnen Falle erforderlich sei. Die mit Sauerstoff von 20 Atmosphären zu füllende Bombe ist in der hier vorliegenden Form für technische Zwecke etwas einfacher gehalten und deshalb nicht unerschwinglich teuer. Nachdem ihre Einrichtung und Benutzung auch an der Hand einer Zeichnung erläutert und die Ausführung des Versuchs eingehend beschrieben war, wurde der für die Berechnung der Verbrennungswärme wichtige Wasserwert des Instruments und seine experimentelle Feststellung besprochen, und dann eine Berechnung aus den Daten einer Beobachtungsreihe durchgeführt, worauf noch die Ermittlung des nutzbaren Heizwerts gezeigt wurde. Das genial erdachte und tadellos ausgeführte Junkerssche Kalorimeter, zunächst für Gase konstruiert, ist nunmehr auch auf flüssige Brennstoffe anwendbar gemacht und damit zu einem geradezu idealen Instrument in der Hand des Technikers geworden, ohne darum an wissenschaftlicher Genauigkeit hinter der Bombe zurückzustehen, wie die physikalisch-technische Reichsanstalt festgestellt habe. Ihr praktischer Wert besteht auch darin, daß mit der größten Leichtigkeit und Schnelligkeit jederzeit und an Ort und Stelle die betreffenden Gase untersucht werden können, und zwar genau unter denselben Umständen, wie sie zur praktischen Verwendung kommen. Einrichtung und Gebrauch des Instruments können als bekannt vorausgesetzt werden.

Eine der Versammlung in wenigen Minuten vorgeführte Bestimmung ergab rund 5200 Grammkalorien pro Liter, während in der Gewerbeschule wiederholt etwas mehr als 5400 gefunden waren: ein Unterschied, den der Vortragende wohl mit Recht auf die nicht ganz gleichmäßige Beschaffenheit unseres, von einem Gaswerk aus mit Wassergas untermischten Leuchtgases zurückführte. Die Ermittlung des nutzbaren Heizwerts gestattet nun das Junkerssche Kalorimeter in einfachster Weise durch eine Sonderbestimmung der von 10 Litern Gas gelieferten Kondenswassermenge, die auf dem Boden des Instruments sich ansammelt und in einem kleinen Meßgefäß kontinuierlich aufgefangen wird. Die daraus berechnete Kondenswärme pro Liter beträgt beim Leuchtgas in der Regel, wie auch hier, etwa 10% von der ganzen Verbrennungswärme. Der nutzbare Heizwert unseres Gases stellt sich nach den hier ausgeführten Bestimmungen auf etwa 4820 Grammkalorien pro Liter.

Die bisher noch weniger bekannte Junkerssche Einrichtung für flüssige Brennstoffe wurde ebenfalls vorgeführt. In der eigenartig konstruierten, mit Manometer versehenen und zum Aufhängen an einer Wage eingerichteten Lampe wird die Flüssigkeit, hier Petroleum, durch einen Überdruck von 200 mm zu dem vorher erhitzten Brennerkopf getrieben, wo es zum Vergasen kommt und blau brennt. Diese Flamme wird nun ebenso, wie vorher die Gasflamme, in das Kalorimeter eingeführt, worauf genau in gleicher Weise die Verbrennungswärme pro Gramm Petroleum bestimmt wird. Originell ist dabei, wie das Gewicht der der Verbrennung unterworfenen Brennstoffmenge festgestellt wird.

Ein besonderer Aufsatz des Vortragenden soll demnächst diese Einrichtung den Lesern dieser Zeitschrift vorführen.

Bezirksverein Württemberg.

Sitzung vom 9./3. 1906. — Vorsitzender Dr. Bujard, Schriftführer Dr. Röhm. — Anwesend 20 Mitglieder, 2 Gäste.

Prof. Dr. Philip sprach zunächst über:

„Neuerungen auf dem Gebiete der Gerberei“.

Vortragender führte die enormen Umwälzungen, welche die Gerberei in den letzten 30—40 Jahren erlitten hat, im wesentlichen auf die Einführung maschineller Hilfsmittel, die Benutzung des Prinzips der Bewegung in der eigentlichen Gerbung und die Einführung neuer Gerbmaterialien, sowohl pflanzlicher als mineralischer Art, zurück.

Die maschinellen Hilfsmittel, welche jetzt in

[1]) Vgl. diese Z. 17, 1816 (1904).

Digitized by Google

großer Vollendung auch in Deutschland gebaut werden, haben in allen Stadien der Ledererzeugung die Handarbeit ganz wesentlich zurückgedrängt, und damit den Übergang der Gerberei vom Handwerk zur Großfabrikation in erheblicher Weise beschleunigt. Das Verschwinden der alten, kleinen Gerbereien und die Entstehung großer Lederfabriken ging mit der Einführung dieser Maschinen Hand in Hand.

Die Benutzung des Prinzips der Bewegung bei der Gerbung führte zum Teil zu gänzlich neuen Methoden, speziell zu der modernen Schnell- oder Faßgerbung. Da zu den neueren Gerbverfahren nicht die gerbstoffhaltigen Pflanzen selbst, sondern die aus ihnen hergestellten Gerbextrakte verwendet werden, so gewann die Extraktfabrikation eine unerwartet große Ausdehnung und Vervollkommnung, welche besonders in der Herstellung leicht- und kalklöslicher Extrakte zutage trat. Da die einheimische Eichenrindenproduktion nicht entfernt den Gerbstoffbedarf Deutschlands decken kann, so ist die deutsche Lederindustrie auf die ausländischen Gerbmaterialien angewiesen, und bei der Verteuerung des so wertvollen Quebrachoholzes durch hohe Schutzzölle genötigt, sich nach anderen Gerbmaterialien umzusehen. Unter diesen verdienen die Mangroverinde und die Malettrinde besondere Beachtung. Die Einführung neuer Gerbstoffe, mehr aber noch die Errungenschaften der Extraktfabrikation haben ihrerseits wieder zu einer Vervollkommnung der neueren Gerbmethoden geführt. Eine noch bedeutendere Veränderung in der Lederindustrie wurde aber durch die Anwendung der Chromgerbung, welche besonders auf dem Gebiet der Oberlederfabrikation eine große Ausdehnung gewonnen hat, hervorgerufen, und wenn die Zufuhr vegetabilischer Gerbstoffe der deutschen Lederindustrie immer mehr erschwert wird, so dürfte dies in erster Linie der Chromgerbung zugute kommen. Zum Schluß führte der Redner die jetzt allgemein übliche Methode der Gerbstoffanalyse mittels Hautpulver vor.

Ferner berichtete der Vortragende über einige Analysen von 1905er Rotweinen, welche im Laboratorium von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip ausgeführt worden sind. Es handelte sich hierbei um zwei Hohenhaslacher, zwei Elsässer, einen Erligheimer und einen Ockenheimer Rotwein, welche, obwohl naturrein, doch bei der Analyse niedrigere Zahlen lieferten, als die Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz verlangen. Es ist deswegen bei der Beurteilung der 1905er Rotweine große Vorsicht geboten, damit nicht unberechtigte Beanstandungen erfolgen. *Röhm.*

Bezirksverein Rheinland-Westfalen.

Erste Monatsversammlung vom 10./3. 1906: Besichtigung des Brauhauses Essen in Borbeck.

Um 5 Uhr versammelten sich ca. 30 Teilnehmer am Hauptbahnhof Essen und fuhren mit der Straßenbahn nach Borbeck, wo uns der Direktor des Brauhauses Essen, Herr Saalfeld, begrüßte und in liebenswürdigster Weise die Führung übernahm.

Die im Jahre 1900 erbaute Brauerei hat einen Versand von ca. 53 000 hl. Ohne eigene Mälzerei kann das Brauhaus in 8 massiven Silos 15 000 Zentner Malz bergen. Das Einmaischquantum beträgt 60 Zentner. Die Würze läuft nach der Läuterung und dem Zusatz von Hopfen über die großen Kühlschiffe in die Gär- und Lagerkeller, die für 80 000 hl Raum bieten. In den auf 0° gekühlten Hopfenlagern finden sich wegen der Zollerhöhung zurzeit große Vorräte. Die maschinellen Anlagen des Brauhauses Essen sind musterhaft. Die Transmissionen sind alle in den Keller verlegt. Die für die Bierbereitung so notwendige Kälte wird erzeugt von 3 Ammoniakkompressoren mit einer Gesamtleistung von über 300 000 Kal. Sehr interessant sind die Einrichtungen zum Putzen und Schroten des Malzes, die Transportvorrichtungen für das erzeugte Eis, für Bierfässer, Flaschenkasten, die automatischen Faß- und Flaschenfüll- und Signiermaschinen.

Die peinliche Sauberkeit des Betriebes — überall der außerordentlich freundlich wirkende helle Anstrich — erfreute alle Besucher. Ein eigenes Betriebslaboratorium dient der chemisch-biologischen Kontrolle.

Nach der Besichtigung bot das Brauhaus Essen uns einen Imbiß und kühlen Trunk dar. Herr Dr. Wirth dankte für die liebenswürdige Aufnahme. Bei Lied, Scherz und Gerstensaft, dessen Güte den besten Beweis für die Leistungsfähigkeit des Brauhauses Essen lieferte, blieben die Teilnehmer noch lange zusammen. *Jäger.*

Hauptversammlung 1906.

*Die diesjährige Hauptversammlung findet vom **Donnerstag, den 7. Juni bis Sonntag, den 9. Juni d. J.** in Nürnberg statt.*

*Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen, müssen sechs Wochen vor derselben beim Vorsitzenden eingereicht sein (Satz 14), also spätestens bis **Mittwoch, den 25. April.***

*Satzungsänderungen bedürfen eines von 10% der Mitgliederzahl unterstützten Antrages, der zwei Monate vor der Hauptversammlung beim Vorstande eingebracht werden muß (Satz 19), also spätestens bis **Donnerstag, den 12. April.***

Vorträge für die Hauptversammlung sind bei dem Geschäftsführer Privatdozent Dr. GUSTAV KEPPELER in Darmstadt anzumelden.

Der Vorstand.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 15.** **13. April 1906.**

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

E. Donath: Die fossilen Kohlen 657.
O. Pohl: Über den Alkoholgehalt des Brotes 668.
G. Heller: Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure 669.
G. Schliebs: Nochmals zur Ventilationsfrage im Schwefelkammerbetrieb 671.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 672; — Elektrochemie 681; — Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel 684; — Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin 685; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide) 688; — Rechts- und Patentwesen 691.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Englands Außenhandel im Jahre 1905 692; — Londoner Bericht über Terpentinöl und Kolophonium 1905; — Mexiko; — Wien; — Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das IV. Quartal 1905 und das I. Quartal 1906 694; — Berlin; — Essen; — Handelsnotizen 695; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Deutsche Bunsen-Gesellschaft 698; — Personalnotizen; — Neue Bücher 699; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 700.

Verein deutscher Chemiker:

Märkischer Bezirksverein: Dr. Ephraim: Arzneimittel und Wortmarkenschutz; — C. Weigelt: Ein deutsches Wasserbuch und kleinere Beiträge zur Frage der chemischen Selbstgesundung der natürlichen Gewässer 703; — Bezirksverein Oberrhein: Staedelfeier; — Hauptversammlung 1906 704.

Die fossilen Kohlen.

Vortrag gehalten im oberschlesischen Bezirksverein deutscher Chemiker, am 8./12.

Von Prof. Ed. Donath-Brünn[1]).

(Eingeg. d. 9./3. 1906.)

Außer der prozentischen Elementarzusammensetzung einer sehr großen Anzahl von Braunkohlen- und Steinkohlenarten besitzen wir bis jetzt keine näheren Kenntnisse über die chemische Natur dieser äußerst wichtigen Naturprodukte: ja, es ist bisher noch nicht einmal entschieden, ob diese zwei Arten der fossilen Kohle nur verschiedene Stadien der Umwandlungs- bzw. Verkohlungsprodukte pflanzlicher Materialien darstellen[2]). Da die Vergleichung der prozentischen Elementarzusammensetzung von Torf, Braunkohlen verschiedenen Alters, der Steinkohlen und des Anthracits eine zunehmende Steigerung des Kohlenstoffgehalts und gleichzeitige Abnahme von Sauerstoff und Wasserstoff zeigte, so hielt man alle die genannten Körper als eine gewissermaßen zusammenhängende Reihe, die den verschieden weit gediehenen Stadien des Verkohlungsprozesses entspricht, gemäß der verschiedenen geologischen Epochen, den die genannten Körper angehören.

Die Geologen sind wohl auch der Mehrzahl nach der Anschauung, daß Braun- und Steinkohlen doch nur verschiedene Stadien eines und desselben Prozesses sind, und ich möchte als Belege hierfür unter den vielen, von geologischer Seite ausgesprochenen Anschauungen nur diejenige anführen, welche in dem weit verbreiteten geologischen Lehrbuche von Hermann Credner (8. Aufl. 1897) ausgesprochen ist, weil sie in gleichem Sinne auch in vielen anderen geologischen Lehrbüchern[3]) und Abhandlungen zum Ausdruck gebracht wird. Credner sagt auf S. 275 des genannten Werkes in dem Kapitel, das über Aufspeicherung des Kohlenstoffs durch pflanzliche Tätigkeit und über den Verkohlungsprozeß im allgemeinen handelt: „Sein Ziel erreicht dieser erst, wenn Anthracit und Graphit hervorgebracht sind: in diesen seinen Endprodukten liegt der Kohlenstoff brach und gefesselt in

[1]) Bezüglich gründlicherer Orientierung über den bisherigen Stand unserer Kenntnisse über fossile Kohlen in chemischer Richtung sei selbstverständlich zunächst auf das grundlegende Werk von Prof. Dr. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, sowie auf Mucks Steinkohlenchemie, die allerdings schon 1890 erschienen ist, hingewiesen.

[2]) Ein Teil des hier Vorliegenden findet sich bereits in der Chem.-Ztg. 1904 abgedruckt, und zwar in Nr. 16: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen von Ed. Donath und Fr. Bräunlich, und Nr. 80: Zur Kenntnis der fossilen Kohlen von Ed. Donath und Fr. Bräunlich, und: Zur Entstehung der fossilen Kohlen von Ed. Donath.

[3]) Dieselben Anschauungen werden auch häufig in hüttenmännischen Kreisen geteilt, die ja den fossilen Brennstoffen eine besondere Aufmerksamkeit widmen und Braun- und Steinkohle als nur dem geologischen Zeitalter nach verschiedene Stadien des Verkohlungsprozesses ansehen. Siehe z. B. Schnabel, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde 1890, 146.

Digitized by Google

der Erde, bis ihn der Mensch für seine Zwecke benutzend zu Kohlensäure verbrennt und ihn so der Atmosphäre wiedergibt, von wo aus er seinen Kreislauf von neuem beginnt. Die Länge der geologischen Zeiträume ist somit der Hauptfaktor bei der fortschreitenden Entwicklung der Kohlengesteine, so daß deren Kohlenstoffreichtum in demselben Maße zunimmt, je älter sie sind. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind einzelne Stadien des besprochenen Verkohlungsprozesses der Pflanzenmasse, Anthracit und Graphit die Endprodukte desselben." Wenn lokale Verhältnisse den Verkohlungsprozeß bei der Braunkohle beschleunigen, so kann nach den Anschauungen vieler Geologen diese sich in Steinkohle und Anthracit bzw. in Koks umwandeln. So sagt Credner S. 293 desselben Werkes: „Sowohl Basalt, Trachyt und Phonolith, wie Melaphyr, Diabas und Porphyr haben an einer großen Anzahl von Punkten Veranlassung zur Verkohlung, d. h. zur Umwandlung von Braunkohle in Steinkohle und Anthracit und von Steinkohle in Anthracit und graphitische Substanz gegeben". Credner führt weiter eine Reihe spezieller Fälle als Belege für diese Anschauung an. Etwas abweichend spricht sich in dieser Richtung Justus Roth S. 645 seiner „Allgemeinen und chemischen Geologie" aus: „Die im Tertiär vorkommenden, aus mehr oder weniger veränderten Pflanzenstoffen bestehenden, fossilen Brennstoffe heißen Braunkohle. Dieser Begriff ist daher ein geologischer, nicht ein auf bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften gegründeter; in ältern Formationen auftretende fossile Brennstoffe können dieselben Eigenschaften wie die Braunkohle besitzen, wie denn ferner manche diluviale Torfe („Schieferkohle") und manche Steinkohlen ganz analoges Verhalten gegen Kalilauge und konzentrierte Salpetersäure zeigen wie die Braunkohle; ebensowenig liefern die Produkte der trockenen Destillation oder die chemische Zusammensetzung (Analysen) entscheidende Kennzeichen, wenn auch die Braunkohle in der Regel reicher an Wasserstoff und Sauerstoff, ärmer an Kohlenstoff ist, als die Kohlen der älteren Formation".

Nach Roth ist also zwar nicht mehr die Länge der geologischen Zeiträume der Hauptfaktor für den Charakter der Kohlengesteine; er will aber auch nicht bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften als maßgebend für die Differenzierung der fossilen Kohlen gelten lassen.

In ähnlichem Sinne spricht sich dann Prof. Dr. K. Schumann in seinem Lehrbuch der systematischen Botanik, Phytopaläontologie und Phytogeographie, S. 557, aus, als er die Entstehung der Kohlenlager bespricht: „Man hat früher gewöhnlich geglaubt, daß die Steinkohle ihre besondere physikalische Eigentümlichkeit erst durch das hohe Alter gewonnen hätte, und hat dann folgerichtig geschlossen, daß aus unserer rezenten Kohle, dem Torfe, im Laufe der Jahre Braunkohle wurde, aus dieser aber endlich Steinkohle, so wie sich die letztere in Anthracit und endlich in Graphit verwandeln mußte. Zu einer derartigen Annahme liegt aber kein Grund vor; im Gegenteil haben wir einen sehr klaren Beweis, daß die Steinkohle von Anfang an als solche gebildet worden ist. Unter den Konglomeraten, nämlich den oberen Carbonschichten, finden sich zuweilen auch Kohlentrümmer eingebettet, und diese zeigen, obschon sie ganz anderen Bedingungen ausgesetzt gewesen sind als die Flötze, doch stets die charakteristische Natur der Flötzkohle. Außerdem spricht der Umstand gegen eine solche allmähliche Metamorphose, daß es ältere Kohlen aus der mesozoischen Zeit gibt, die physikalisch den Braunkohlen gleichen, und wiederum ganz junge Kohlen, welche gewissen Steinkohlen täuschend ähnlich sehen. Welche Faktoren aber mitwirken, um den Kohlen ihre eigentümliche Natur aufzuprägen, wissen wir nicht". Von einem anderen Standpunkte spricht sich J. F. Hoffmann (diese Z. 15, 825 [1902]) gegen diese „Umwandlungstheorie" aus. Er sagt in einer längeren Abhandlung zur Theorie der Steinkohlenbildung: „Wenn wir die Reihe Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit betrachten und zunächst einmal ihre Bildung unter gleichen Verhältnissen voraussetzen wollen, dann müßte, falls die Zeit für ihre Entstehung maßgebend ist, der Torf am wenigstens, der Anthracit dagegen am meisten Asche haben, weil doch nicht nur der Wasserstoff in den organischen Resten, sondern auch Kohlenstoff in Form von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen entweicht. Man findet aber gerade umgekehrt in der Regel weniger Asche, je mehr sich das Material dem Anthracit nähert, während doch schon die völlige Gleichheit der Aschenmenge die obige Annahme von der Wirkung der Zeit unhaltbar machen müßte"[4]).

Trotzdem hat die „Umwandlungstheorie" bis heute fast ausschließlich Geltung. Ein hervorragender österreichischer Geologe sagt 1901 in einer Abhandlung über die Wärmeverhältnisse in kohleführendem Gebirge (H. Höfer, Österr. Z. f. Berg- und Hüttenw. 1901, 249 ff.): „Daß sich die Zellulose in Torf, Braunkohle und durch die Schwarzkohle in Anthracit umwandle, erkannte bereits 1778 Baron Beroldingen, der Domherr von Hildesheim. Und nun wird diese Metamorphose und ihr Verlauf ebenso wie der pflanzliche Ursprung der Kohlen allgemein als eine Wahrheit angenommen. Er macht weiter darauf aufmerksam, daß die relativ hohe Eigenwärme der Braunkohlenflötze zurückzuführen sei auf den fortschreitenden „Kohlungsprozeß" der Braunkohlen, wobei vorzugsweise Kohlendioxyd, Wasser und Methan entstehen, deren Bildung aber eine Wärmequelle sei. Diese Anschauung ist ganz zutreffend, und ebenso sind numerisch die Resultate der Berechnungen richtig, welche zwei Chemiker, anknüpfend an diese Erörterungen, anstellten, um die Wärmemengen zu berechnen, welche beim Übergang einer Substanz von der mittleren prozentischen Zusammensetzung einer Braunkohle in die von der mittleren Zusammensetzung einer Steinkohle bzw. Steinkohle selbst entstehen. Daß jedoch, wie bei diesem Anlasse ausgesprochen wurde, durch einen noch so weit gediehenen Kohlungsprozeß aus einer Braunkohle eine Steinkohle entstehe,

[4]) Gegen diese Anschauung wurde mir von kompetenter geologischer Seite der Einwand gemacht, daß inzwischen eine Weglösung eines beträchtlichen Teiles der ursprünglichen Mineralsubstanzen durch kohlensäurereiche Wässer stattgefunden hat.

Digitized by Google

also eine Kohle, welche bei der trockenen Destillation reichliche Mengen von Ammoniak, Schwefelverbindungen, Benzol, Naphtalin, Anthracen usw.[5]) gibt, wurde damit nicht bewiesen.

Sehr treffend vergleicht Witt diesen „Kohlungsprozeß" als innere Verbrennung (Prometheus 1905, 622), welche neben der „trockenen Destillation" einherläuft. Witt stellt hierbei weitere geologisch sehr interessante Beobachtungen an, indem er darauf hinweist, daß das in der Erdkruste vorkommende Wasser durchaus nicht bloß als Sickerwasser zu betrachten ist, das von oben in die größeren Tiefen eingedrungen ist, sondern daß es auch durch die innere Verbrennung im Kohlenflötz (oder in mit organischer Substanz durchsetzten Sedimentärgesteinen) entstanden ist, und E. Sueß hat darauf hingewiesen, (siehe Witts Bemerkungen a. a. O. S. 623), daß es Wässer mit höheren Temperaturen gibt, welche im Innern der Erde selbst durch direkte Verbrennungsprozesse, Überführung von Wasserstoff in Wasser usw. entstehen.

Dem Chemiker selbst und insbesondere dem technischen Chemiker hat sich, wie ich glaube, jedoch stets die Überzeugung aufgedrängt, daß Braunkohle und Steinkohle etwas stofflich Verschiedenes sind und waren, denn die Produkte der trockenen Destillation der ältesten Braunkohlen sind stets doch anders beschaffen, wie die irgend einer Steinkohle. Meine Bemühungen, die ursprüngliche Verschiedenheit von Braun- und Steinkohle wissenschaftlich besser festzustellen, nahm ich wieder auf, als es mir gelang, neben dem nicht immer sehr charakteristischen verschiedenen Verhalten der beiden fossilen Kohlen gegen heiße Kalilauge, noch einen chemisch viel prägnanteren Unterschied derselben in dem Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zu finden. Im Jahre 1903 (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1903, 310) fand ich gemeinschaftlich mit H. Ditz, daß dieses Verhalten geeignet sei, um noch 3% Braunkohle in einem pulverigen Gemisch mit Steinkohle sicher nachzuweisen. Später habe ich mit Fr. Bräunlich diese Reaktion genauer untersucht und darüber bereits, wie früher näher angegeben wurde, berichtet.

Auf Braunkohlen verschiedenen Alters wirkt so verdünnte Salpetersäure immer mehr oder minder heftig ein. Die Reaktion beginnt am Wasserbade schon bei etwa 70° mit der reichlichen Entwicklung gasiger Körper, wird bei weiterem Erhitzen immer lebhafter, führt aus starker Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches häufig bis zur Siedetemperatur unter starkem Aufschäumen der ganzen Masse, das auch ohne nunmehrige äußere Wärmezufuhr bei Verarbeitung größerer Mengen Braunkohle mitunter stundenlang anhält. Bei dieser Einwirkung entstehen bei Braunkohle sehr charakteristische Reaktionsprodukte: entweichende, gasförmige, wie Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Stickstoffsauerstoffverbindungen, sowie Stickstoff selbst (letzterer bis zu 40% der entweichenden Gase) und in der Flüssigkeit gelöst bleibende, wie Ameisensäure, Essigsäure und höhere homologe Fettsäuren, in reichlicher Menge Ammoniak und Oxalsäure, sowie schließlich die Flüssigkeit intensiv rotfärbende Substanz[6]), durch welche sie die Farbe einer gesättigten Kaliumbichromatlösung erhält.

In der oben beschriebenen Weise wurden von Fr. Bräunlich und mir zuerst verschiedene lignitische Braunkohlen aus Mähren, eine Pechkohle aus Salesl und Braunkohlen der Brucher Werke in Böhmen untersucht. Dann haben wir einen sogenannten „Braunkohlenanthracit" aus dem Plutoschachte der Brucher Werke, der durch Kontaktmetamorphose aus der Braunkohle infolge eines Phonolitdurchbruchs entstanden ist, in derselben Weise behandelt und hierbei ein ganz ähnliches Verhalten, wie bei den unveränderten Braunkohlen festgestellt[7]). Ganz ähnlich verhält sich sogenannte Schwarzkohle und Anthracit aus dem niederhessischen Tertiär bei Kassel, die aus dem schon alten sogenannten „Steinkohlenbergwerk" auf dem Meißner stammt. Das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zeigte jedoch deutlich den Charakter derselben als Braunkohle, und noch bei anderen Kohlenarten zweifelhafter Natur hat sich dieses Verhalten als entscheidend für die Feststellung ihres Charakters erwiesen.

Auch eine mittelbar durch einen Grubenbrand deutlich, aber doch nicht stark veränderte Braunkohle zeigte, wenn auch in schwächerem Grade, dasselbe charakteristische Verhalten. Holzkohle, durch Retortendestillation zum Zwecke der Gewinnung von Holzgeist und Essigsäure gewonnen, erwies sich ebenfalls durch verdünnte Salpetersäure unter Bildung der gleichen Reaktionsprodukte sehr leicht zersetzbar.

Dagegen wurde durch Meilerverkohlung erzeugte Schwarzkohle, die voraussichtlich hohen Temperaturen ausgesetzt war, durch verdünnte Salpetersäure in der angegebenen Weise nicht angegriffen. Die untersuchten Braunkohlensorten zeigten demnach alle qualitativ ein gleiches Verhalten, nur die Intensität der Reaktion und die Mengen der dabei auftretenden rot- und braunfärbenden Substanzen waren verschieden. Wurde gepulverte Steinkohle — wir haben zunächst österreichische, besonders mährische und schlesische, sowie einige preußisch-schlesische Kohlen, weiter böhmische Steinkohle zu den Versuchen verwendet — in

[5]) In gewissen Mengen finden sich ja auch in den Braunkohlenteeren Benzol und Phenole und andere Derivate der aromatischen Reihe; allein auch im Holzteer finden sich letztere, da ja das Lignin Körper der aromatischen Gruppe enthält, und andererseits enthält ja auch das Holz geringe Mengen von Albuminsubstanzen, die das Material der Bildung von Pyridinbasen und Schwefelverbindungen sind.

[6]) Die nähere Untersuchung der die rote Färbung der Lösung verursachenden Substanzen, sowie des unangegriffenen Rückstandes nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure habe ich gemeinschaftlich mit R. Stern fortgesetzt; ebenso wurde, nachdem inzwischen eine dieses Gebiet berührende Abhandlung von Ph. Malkomesius und R. Albert (J. prakt. Chem., Neue Folge **70**, 509 [1904]): Studien über Humussäuren, erschienen war, vergleichsweise auch die Einwirkung so verdünnter Salpetersäure auf Humussäuren untersucht, und wird darüber teils von R. Stern allein, teils gemeinschaftlich berichtet werden.

[7]) Dieser Fall von Kontaktmetamorphose wird von geologischer Seite als besonders bezeichnend für die Umwandelbarkeit der Braunkohle in Steinkohle angeführt.

Digitized by Google

gleicher Weise mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so zeigte diese ein wesentlich anderes Verhalten. Bei Wasserbadtemperatur erfolgte überhaupt keine Einwirkung der verdünnten Salpetersäure, und erst beim stärkeren Erhitzen auf dem Sandbade wurde die schwache Bildung nitroser Dämpfe, sowie die Bildung von Kohlensäure festgestellt, ohne daß jedoch nur in einem einzigen Falle die anderen Produkte beobachtet und nachgewiesen werden konnten. Reine Zellulose (aus Filtrierpapier) sowie Sulfitzellulose wirkte nicht auf die verdünnte Salpetersäure in der beschriebenen Weise ein, ebenso nicht die aus Zellulose durch langsames Verkohlen im bedeckten Tiegel erhaltene Kohle. Weiches Fichtenholz reagierte mit verdünnter Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur sehr schwach in der beschriebenen charakteristischen Weise, insbesondere waren die angeführten flüchtigen Produkte nicht nachweisbar, obschon die Flüssigkeit, und insbesondere das Holz selbst, sich dunkelgelb bis orangegelb färbten.

Hartes Buchenholz[8]) dagegen verhielt sich gegen verdünnte Salpetersäure deutlich so wie die Braunkohle, obzwar auch hier die Einwirkung nicht so stürmisch erfolgte. Torfe aus Obersteiermark[9]) verhalten sich gegen verdünnte Salpetersäure ebenfalls ähnlich wie Braunkohle; je weiter der Verkohlungsprozeß fortgeschritten ist, desto intensiver scheint die Wechselwirkung zu sein. Mit Berücksichtigung dieser Umstände und der Tatsache, daß auch schwächer gebrannte (Retorten-)Holzkohle auf verdünnte Salpetersäure in gleicher Weise einwirkt, wie Braunkohle, ist wohl die Annahme nicht ungerechtfertigt, daß es die bei dem Werdeprozesse der Braunkohle entstandenen Abbauprodukte des Lignins sind, die dieses beschriebene und charakteristische Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure vereinfachen. Das Lignin[10]), dieser integrierende Bestandteil des Holzes, stellt nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse eine Reihe von Substanzen dar, von denen eine oder auch mehrere der aromatischen Gruppe angehören[11]).

[8]) Zu meinem Bedauern bin ich erst jetzt zur Kenntnis einer wichtigen Abhandlung von C. F. Cross und E. J. Bevan: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern (Berl. Berichte **24**, 1772 [1891]) gekommen. In derselben wird u. a. auch über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Jute berichtet (5—10%ige Salpetersäure bei 50—60°) und werden ganz ähnliche Beobachtungen mitgeteilt hinsichtlich der gebildeten Produkte, wie wir sie bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Braunkohle (ein Jahr vorher) gemacht haben.

[9]) In den von uns diesbezüglich untersuchten Torfen der Admonter Werke in Obersteiermark, waren deutlich noch Fragmente von holzigen Zweigen wahrzunehmen; es dürfte jedenfalls ja Torfe geben, die aus ligninfreien Pflanzen entstanden sind.

[10]) Vergleiche darüber in Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreichs: Chemische Charakteristik des Holzes von Prof. Dr. Zeisel, dann Tollens, Handbuch der Kohlehydrate, II. Bd., und A. Ihl, Chem.-Ztg. **15**, 201 (1881).

[11]) Czapek hat eine sehr vollständige und kritische Zusammenstellung der Ligninreaktionen des Holzes geliefert (Z. physiol. Chem. **39**, 141 [1899]). Er selbst hat aus der Holzsubstanz einen aromatischen Aldehyd, das Hadromal, dargestellt. In seinem ausgezeichneten zweibändigen Werk: Biochemie der Pflanzen, Verlag von Gustav Fischer in Jena 1905, ist die Chemie des Lignins am eingehendsten erörtert.

Diese Abbauprodukte des Lignins äußerten demnach ihre Wirkung gegen verdünnte Salpetersäure noch in der nicht allzu hohen Temperatur ausgesetzt gewesenen Holzkohle, und sogar in dem sogenannten Braunkohlenanthracit aus dem Plutoschachte der Brucher Kohlenwerke (der durch Kontaktmetamorphose aus der Braunkohle infolge eines Phonolitdurchbruches entstanden ist). Dagegen waren sie in der Meiler-Schwarzkohle schon so weit abgebaut, daß sie auf verdünnte Salpetersäure nicht in der angegebenen Weise reagierten. Obzwar in neuerer Zeit (siehe Hoffmann a. a. O.) ,entgegen den bisher allgemein geltenden Anschauungen, auch höhere Temperaturen bei der Steinkohlenbildung wirkend angenommen werden, so wird man doch als die Ursache der Nichteinwirkung der Steinkohle auf verdünnte Salpetersäure (in der für Braunkohle charakteristischen Weise) nicht ihren zu weit gelangten Abbau (wie bei der Schwarzholzkohle) ansehen können, da ja bekanntlich die Steinkohle immer, im Gegensatze zu der letztgenannten, in hohem Grade noch entgasungsfähig ist. Auf keinen Fall ist die Steinkohle stärker abgebaut bzw. entgast als die erwähnte Retortenholzkohle und der sogenannte Braunkohlenanthracit. Da sie sich dennoch gegen verdünnte Salpetersäure anders verhält, als diese, so läßt dies nur schließen, daß sie nicht diejenigen Bestandteile bzw. deren Abbaurückstände enthält, die im Holze, in der Braunkohle, in der (durch höhere Temperaturen) metamorphosierten Braunkohle, in der Retortenholzkohle so charakteristisch gegen verdünnte Salpetersäure sich verhalten. In Übereinstimmung mit diesen Resultaten, die ergeben, daß Umwandlungsprodukte des Lignins noch in alten Braunkohlen nachweisbar sind, sind die von R. Benedikt und M. Bamberger (Wiener Monatshefte **11**, 262 [1890]) beobachteten Tatsachen hinsichtlich der Methylzahlen der Zellulose und des Holzes. Sie fanden mittels der Zeiselschen Methoxylbestimmungsmethode, daß Zellulose keine, wohl aber die Hölzer bedeutende Methylzahlen geben, daß also der Methylgehalt nur dem Lignin zuzuschreiben ist. Lignit und eigentliche Braunkohle zeigten nun verschiedene Methylzahlen, Steinkohlen jedoch nicht. Nachdem Methan, dessen Bildung die Existenz von Methylgruppen annehmen läßt, bei der Steinkohlenbildung entsteht, ist es immerhin möglich, daß die Entmethylierung bei der Steinkohle schon infolge verschiedener Ursachen vollendet ist, und man deshalb keine Methylzahl mehr erhält. Andererseits muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß selbst bei der durch höhere Temperaturen zu Schwarzkohlen metamorphosierten Braunkohlen mit verdünnter Salpetersäure noch die für Ligninabbauprodukte charakteristische Reaktion eintritt.

Während man in den geologischen Lehrbüchern fast stets immer nur von den die Steinkohle liefernden Pflanzen früherer geologischer Epochen spricht, hat sich, wie ich glaube, den Chemikern stets doch die Anschauung aufgedrängt, daß das Urmaterial derselben zu nicht unbeträchtlichen Teilen tierischer

Natur, also sehr proteinreich war. So spricht G. Kraemer, der hervorragende Forscher speziell auch auf dem Gebiete der Chemie des Steinkohlenteers, in einem Vortrag, gehalten in der zweiten Plenarsitzung des V. Intern. Kongr. f. angewandte Chemie (Chem. Industrie 1903, 302) von der Steinkohle als „einem bei niederer Temperatur entstandenen kohlenstoffreichen Abbauprodukt pflanzlicher und tierischer Zellulose und Reservestoffe". An anderer Stelle dort spricht er von den Steinkohlenflötzen als einem großen Leichenfeld, auf dem ein gütiges Geschick Milliarden und abermals Milliarden von Individuen des Tier- und Pflanzenreichs eingesargt hat, zur späteren Wiederauferstehung. Auch in neueren geologischen Publikationen findet man jedoch schon Hinweise auf die Beteiligung tierischen Materials an der Steinkohlenbildung. So sprach W. Ziska auf der Naturforscherversammlung 1901 in Hamburg (Chem.-Ztg. **25**, 1871 [1901]) über die Entstehung der Steinkohlen, die nach ihm aus dem Pflanzen- und Tierdetritus der Flußdelta entstanden sind, und Prof. Potonié führte in einem Vortrage über die Entstehung des Petroleums und der Steinkohle auf dem Intern. Kongreß in Lüttich 1905 (als Broschüre bei Gebr. Bornträger, Berlin SW. 11, erschienen) aus, das Material für die beiden wären Ablagerungen in toten Gewässern, die die Überbleibsel der im Wasser lebenden Organismen und ihrer Exkremente darstellen, und welche den Faulschlamm, Sapropel, bilden, welcher dann durch Ton- und Sandsedimentierung die Sapropelgesteine gibt[12]). Kannelkohle sowie Sapropelgesteine geben fast dasselbe mikroskopische Bild wie Sapropel. Algen, kleine Wassertiere, auch Fischreste usw., nur anderen Arten angehörend. (S. 30 der erwähnten Broschüre.)

Daß das Urmaterial der Steinkohle zum nicht unbeträchtlichen Teile animalischer Natur war, hat jedoch zuerst ganz bestimmt in letzter Zeit Dr. Bertelsmann in seiner vorzüglichen Monographie: Der Stickstoff der Steinkohle (in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. B. Ahrens) ausgesprochen. Er weist auf die großen Schwankungen des Stickstoffgehalts der Steinkohlen nach verschiedenen Richtungen hin. Denn nicht allein innerhalb der Kohlen ganzer Bezirke oder Altersklassen findet man diese großen Abweichungen, dieselben treten oft in fast der gleichen Ausdehnung in den verschiedenen Partien einzelner Kohlenfelder, Flötze, sogar in den Kohlen einzelner Querschläge auf. Also selbst ganz nahe beieinander liegende Kohlenpartien zeigen Abweichungen des Stickstoffgehalts bis zu $^1/_5$ der Gesamtmenge desselben und beweisen, daß diese Schwankungen diejenigen der anderen in der Kohle vorkommenden Elemente meist weit überragen.

Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß der Stickstoffgehalt mit dem Alter der Kohle steigt und in den Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens und Englands das Maximum von 1,75 bis 2%, selten darüber erreicht. Bertelsmann sagt dann weiter: „Darf man aus der Zusammensetzung unserer jetzigen Hölzer auf diejenige der Hölzer älterer Erdperioden schließen, so findet man, daß der Stickstoff der Steinkohle unmöglich allein von diesen stammen kann, dazu ist seine Menge in den Hölzern viel zu gering", und er schließt seine diesbezüglichen Betrachtungen über die Quelle des Stickstoffs der Steinkohle mit den Sätzen ab: „Man darf als Ursprungssubstanz für die Hauptmenge desselben mit großer Wahrscheinlichkeit die animalischen Reste bezeichnen, welche fraglos in großer Menge den vegetabilischen beigemengt waren. Dies gibt auch die ungezwungenste Erklärung ab für die großen Schwankungen, welche der Stickstoffgehalt selbst nahe beieinander liegender Kohlenpartien aufweist. Daß Kohle mit den prägnantesten Eigenschaften der Steinkohle aus tierischer Substanz allein entstehen könne, dafür spricht eine Beobachtung von von Gumbels (Mucks Steinkohlenchemie II, 55, Aufl. 1891). Von Gumbel bezeichnet eine aus tierischen Stoffen entstandene Kohle als „Zoocarbit". Dieselbe ist glänzend schwarz, würfelig brechend, umschließt zahlreiche Fischschuppen und ganze Fischreste, erscheint aber im übrigen dicht und scheinbar texturlos. Daß viele charakteristische Eigenschaften der Steinkohle auf die Anteilnahme animalischen, also proteinreichen Materials an ihrer Bildung zurückzuführen sind, dafür glaube ich in folgendem weitere bestätigende Momente gefunden zu haben. Schon 1902[13]) habe ich mich mit der charakteristischen Erscheinung des Backens beschäftigt, welche viele Steinkohlen, im Gegensatze zur Braunkohle, zeigen. Man beobachtet dabei einen dem Aufgehen eines sehr zähen und dicken Teigs vergleichbaren Vorgang, und die (bei hohen Temperaturen) dabei erzielten Rückstände — Koks — besitzen ganz charakteristische Eigenschaften, sowie eine bestimmte chemische Zusammensetzung, nämlich stets einen relativ höheren Stickstoff- und Schwefelgehalt.

Ich habe eine große Anzahl von organischen Substanzen, die den verschiedensten Klassen der natürlich vorkommenden oder künstlich erzeugten Körper angehören, auf ihr Verhalten beim starken Erhitzen unter Luftabschluß untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß nur pechartige Destillationsrückstände[14]), dann natürliche Bituminifikationsprodukte, wie Naturasphalt, sowie aber speziell Pro-

[12]) Von Interesse und Wichtigkeit sind die Bemerkungen von A. F. Stahl (Chem.-Ztg. **29**, 665 [1905]; **30**, 18 [1906]) zu der Theorie Potoniés über die Entstehung des Erdöls und der Steinkohle. Beide sind nach ihm in vielfach analoger Weise entstanden. Bei der Erdölbildung aus tierischen Stoffen ist immer auch die Beimengung von Pflanzenstoffen vorauszusetzen, ebenso für die Formation der Kohlen neben den angesammelten Pflanzenstoffen die Anwesenheit von tierischen Substanzen. Stahl tritt jedoch den Anschauungen Potoniés in mancher Hinsicht entgegen und spricht sich auch gegen die Annahme von Destillationsprozessen und Temperaturen von mehr als 300° bei der Erdölbildung aus. Obzwar Stahl die anorganische Theorie der Erdölbildung von Mendelejew aus geologischen Gründen für unhaltbar erscheint, ist er doch der Anschauung, daß bei der Erdöl- und Steinkohlenbildung analoge chemische Prozesse, wie sie Mendelejew annimmt, durch Wechselwirkung von Eisen, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff sich abspielen.

[13]) Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1902.

[14]) Die eigentlichen künstlichen Peche.

Digitized by Google

teïnsubstanzen, wie Kaseïn, tierisches Albumin und andere, die Eigenschaft des Backens in besonders hohem Grade besitzen, und daß dabei die Verkohlungsrückstände ganz koksartige Beschaffenheit zeigen, auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung.

Sowie die Koks der backenden Steinkohlen größere Mengen des ursprünglichen Stickstoffs, insbesonders aber größere Mengen organisch gebundenen Schwefels enthalten, so zeigen auch die ganz koksartigen Verkohlungsrückstände der Proteïnstoffe, auch wenn sie anhaltend im geschlossenen Tiegel vor dem Gebläse geglüht werden, stets noch einen relativ beträchtlichen Stickstoff- und Schwefelgehalt. Die Natur dieser festen, außerordentlich feuerbeständigen Stickstoff und eventuell Schwefel enthaltenden Kohlenstoffverbindungen, wie sie in dem Koks und in den Verkohlungsrückständen der Proteïnstoffe enthalten sind, ist uns noch gänzlich unbekannt.

Als einen wesentlichen Unterschied zwischen Braunkohle und Steinkohle führt E. B. Hoffmann (diese Z. **15**, 816 [1902]) mit Recht an, daß man es in der Steinkohle vorzugsweise mit Substanzen der aromatischen Reihe zu tun hat; und auch Heusler (Berl. Berichte **29**, 2743 [1896]) nimmt auf Grund seiner eigenen Erfahrungen an, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation bituminöser Substanzen nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenprodukten wie Acetylen und andere entstehen, sondern zum Teil auch als primäre Destillationsprodukte der in der Kohle vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffe anzusprechen sind.

Daß aber beim weiteren „Kohlungsprozeß" in der Braunkohle selbst erst diese Derivate der aromatischen Reihe entstehen sollen, wenn aus ihr Steinkohle wird, wird wohl kaum behauptet, noch weniger bewiesen werden können.

Der Umstand, daß die Proteïnsubstanzen sich beim Erhitzen bei Luftabschluß ähnlich verhalten, wie backende Steinkohlen, daß in den Verkohlungsrückständen feuerbeständige, auch Stickstoff und Schwefel enthaltende Kohlenstoffverbindungen sind wie in den Koks, sowie endlich die Tatsache, daß bei der trockenen Destillation der Proteïnsubstanzen reichlich Derivate der aromatischen Reihe entstehen, dürften wohl die Anschauung vollständig rechtfertigen, daß namentlich bei den backenden Steinkohlen tierisches Material in nicht unbeträchtlichem Maße an deren Bildung beteiligt ist. Nachdem so über die Abstammung der beiden fossilen Kohlenarten doch nur einige sicherere Anhaltspunkte in chemischer Hinsicht gewonnen sein dürften, drängt sich einem gewiß weiter die Frage auf, ob hinsichtlich der Art der Bildung bei den beiden Kohlenarten nicht auch auf einen verschiedenen Verlauf der Bildung geschlossen werden könnte. Die Steinkohlen sind bekanntlich äußerst verschieden in ihren Eigenschaften, und schon von Gümbel hat sich über die Ursachen dieser Verschiedenheit in mancher Hinsicht sehr zutreffend ausgesprochen[15], die physikalische Beschaffenheit mancher Steinkohlen, die Homogenität gewisser Teile derselben, die Art des Bruches, ihr Glanz, Eigenschaften, wie sie vielfach an die der künstlichen Peche, z. B. des Steinkohlenteerhartpeches erinnern, weisen unbedingt darauf hin, daß wir es hier nicht bloß mit aus starren Bestandteilen durch großen Druck homogen gemachten Massen zu tun haben, sondern, daß bei manchen Kohlen vorübergehend der Zustand des Erweichtseins gewisser Bestandteile einmal eingetreten gewesen sei.

Auch der Umstand, daß aus Braunkohle durch Kontaktmetamorphose in der Natur Schwarzkohle, die ganz deutlich am Bruch und am Glanz den Zustand des vorübergehend erweichten und dadurch kompakt gewordenen zeigt, ja sogar ein „Braunkohlenanthracit" sich bilden kann, erweckt unwillkürlich den Gedanken, ob denn nicht bei der Steinkohlenbildung überhaupt ähnliche Bildungsprozesse häufiger eingetreten sein könnten. (Solche Veränderungen, zeigen Braunkohlen auch bei Grubenbränden in den inneren Schichten; an den äußeren, der Hitze des Feuers unmittelbar ausgesetzten Stellen fand Verkohlung statt.)

Hierbei wird man wohl auch die Prozesse der Bildung der Bitumina des Erdöls oder der Naphta, des Bergteers, des Erdpechs oder Asphalts, die in ihrem sehr wahrscheinlich gemachten Verlauf in chemischer Hinsicht schon gut studiert sind, ins Auge fassen[16]).

Die Bildung dieser Körper ist eingehend und übersichtlich in dem vortrefflichen Buche von Dr. H. Köhler: „Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte", dargestellt. Man kann die diesbezüglichen Anschauungen in knapper Fassung so ausdrücken, wie es Holde jüngst in seinem Buche: „Untersuchung der Mineralöle und Fette 1905" getan hat. Nach Höfer und C. Engler (Berl. Berichte **21**, 1816 [1888]; **22**, 592 [1889]; **26**, 1440 [1893]; **30**, 2358 [1897]) soll das Erdöl hauptsächlich aus den Fettüberresten einer großen marinen Fauna (Fische, Muscheltiere usw., insbesondere Foraminiferen) durch Zersetzung unter hohem Druck entstanden sein, wobei nach Verwesung der Eiweißstoffe[17]) und deren Übergang in wasserlösliche Schwefel- und Stickstoffverbindungen aus dem zurückbleibenden Leichenwachs (Fettsäuren) unter Abspaltung von Kohlenoxyd, Wasser usw. zunächst leichtere Petroleumkohlenwasserstoffe sich gebildet haben (sogenanntes Protopetroleum).

[15]) Mucks Steinkohlenchemie, 1. Aufl., 170 sowie im Original: Beiträge zur Kenntnis der Texturverhältnisse der Steinkohle, 1883.

[16]) In einer gewissen Richtung, wenn auch nicht in dem hier angegebenen Sinne, hat bereits Zaloziecki (Dingl. Journ. 1899, 69, 85, 193) auf eine gewisse Analogie zwischen der Bildung der Bitumina und der der fossilen Kohlen hingewiesen.

[17]) Dr. Karl Neuberg-Berlin sprach auf der letzten Naturforscherversammlung in Meran andere Anschauungen hierüber aus. Er glaubt, die Annahme, daß das Erdöl aus gewöhnlichen Fetten herstamme, nicht unterstützen zu können, da dasselbe stets optisch aktiv ist; er nimmt vielmehr an, daß durch Autolyse und Desamidierung von Eiweiß optisch aktive Fettsäuren entstehen, aus denen durch Druckdestillation optisch aktive Kohlenwasserstoffe hervorgehen. Er führt als Beispiel das Leichenwachs an, das aus toten Körpern entsteht und optisch aktiv ist, sowie den Fund eines Eies in Kalifornien, in dem Petroleum enthalten gewesen ist. (Diese Z. **18**, 1606 [1905]).

Digitized by Google

Diese sollen sich im Laufe weiterer geologischer Perioden zum Teil zu den höher siedenden Kohlenwasserstoffen polymerisiert haben.

Für die letztere Annahme spricht die von Engler beobachtete, beim Stehen von Petroleum eintretende Erhöhung des spez. Gewichts. Nach Marcusson (Chem. Revue **12**, 1 [1905]) sollen in den meisten Fällen aus den Fetten schmierölartige, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, wenn auch nicht als primäre Produkte, so doch früher als die leichten benzin- und petroleumartigen Stoffe entstanden sein. Erst bei höherer Temperatur bzw. stärkerem Druck sollen sich dann leichte Öle aus den schweren infolge tiefgreifender Zersetzung gebildet haben.

Nach der Kraemer und Spilkerschen Hypothese (Berl. Berichte **32**, 2940 [1899]; **35**, 1212 [1902]) haben die sich in Torfmooren in großen Massen findenden Algen und Diatomeen, Radiolariaceen usw., welche sämtlich beträchtliche Mengen Wachs enthalten, in ihren wachsartigen Verwesungsüberresten das Rohmaterial für die Erdölbildung geliefert, wobei sich ganz analog dem Englerschen Versuch aus den Wachsarten unter Abspaltung von Wasser, Kohlenoxyd usw. Kohlenwasserstoffe gebildet haben sollen[18]).

Es fragt sich, sind solche der Prozesse der langsamen Druckdestillation sowie der späteren, noch weit längere Zeit erfordernden Polymerisation und Kondensation der primären Produkte derselben bei der Steinkohlenbildung auszuschließen? Man hat bisher stets nur von der bloßen Verkohlung, „dem Kohlungsprozeß", gesprochen, bei welchem durch Entziehung von H und O in relativ größeren, von C in relativ kleineren Mengen ein „kohle"artiger Körper entsteht; dieser Kohlungsprozeß, der z. B., ganz bestimmt jetzt noch, speziell bei der Braunkohle wenigstens in manchen Fällen fortdauert, soll bei relativ niedrigen Temperaturen verlaufen sein. In jüngster Zeit hat Dr. J. F. Hoffmann (diese Z. **15**, 821 [1902]) in einer größeren Abhandlung eingehend zu begründen versucht, daß bei der Steinkohlenbildung relativ höhere Temperaturen mitgewirkt haben müssen. Er sucht die Entstehung dieser höheren Temperaturen auf dieselben Ursachen zurückzuführen, wie die bis zur Entzündung sich steigernde Selbsterwärmung vieler in größeren Mengen angehäufter organischer Substanzen, wie Heu, Kleie, Mais, gefetteter Fasern usw. Stickstoffverbindungen hätten besonders die Fähigkeit, die Selbsterwärmungsvorgänge in Pflanzenstoffen zu verstärken. Das Eingehen auf die vielen vorgebrachten Argumente Hoffmanns in dieser Richtung würde uns hier zu weit führen.

Hoffmann zweifelt nicht, daß auch geologische Momente für die Mitwirkung höherer Temperaturen bei der Steinkohlenbildung gefunden werden, wenn man denselben mehr Aufmerksamkeit zuwendet, und führt selbst einen bestimmten Fall in dieser Richtung an, indem man bei den Kohlengruben von Potschappel bei Dresden Frittungen des den Flötzen anliegenden Gesteins beobachtete. Obzwar, wie ich glaube, chemischerseits Destillationsprozesse auch bei der Steinkohlenbildung schon längere Zeit als sehr wahrscheinlich betrachtet wurden, findet man ganz bestimmt diesen Gedanken zuerst vor kurzem von O. N. Witt in einer „Rundschau" in der Zeitschrift Prometheus 1905, 621 ausgesprochen. Witt spricht über die Entstehung der fossilen Brennstoffe und bemerkt, man sei in dieser Richtung darüber einig, daß all diese verschiedenen Substanzen, nämlich die fossilen Kohlen usw., Produkte eines und desselben Vorganges sind, Erzeugnisse einer äußerst langsam sich abspielenden, über Jahrtausende und Jahrmillionen sich erstreckenden trockenen Destillation organischer Bildungen, welche von der Berührung mit der Luft abgeschlossen worden sind und nun unter dem Einflusse der dem Erdkörper innewohnenden Energie sich nach ganz bestimmten Gesetzen langsam umformen. In der Tat, wenn man heute die Druckdestillation bei der Bildung des Erdöls und der anderen Bitumina als wissenschaftlich durchaus zulässig und heute fast völlig einwandfrei zuläßt, so ist wohl kein Grund vorhanden, weshalb nicht bei der Steinkohlenbildung in nicht wenigen Fällen auch innerhalb gewisser Grenzen ein analoger Prozeß sich abgespielt hat, und vollends ist diese Annahme wohl zulässig, wenn man die Anschauungen Potoniés ins Auge faßt, nach welchen Petrolea und Steinkohle aus sehr verwandten Materialien aus Sapropel und Sapropelgesteinen sich bilden sollen.

Es erscheint gar nicht nötig, derartig hohe Temperaturen, wie sie Hoffmann bei der Steinkohlenbildung wirksam annimmt, aus den oder jenen Ursachen stammend anzunehmen. Daß durch Druck, namentlich wenn damit ein Verschieben der Schichten oder einzelnen Teile bewirkt ist, Wärme erzeugt wird, ist bekannt. Es kann deshalb auch Druck allein derartige Veränderungen hervorrufen, wie sie sonst nur durch Wärmewirkungen gedacht werden; dafür sprechen insbesondere Versuche von Spring (Credner, Geologie, 8. Aufl., S. 178), welcher auf experimentellem Wege zeigte, daß nicht nur Pulver von Metallen und Oxyden unter hohem Drucke in einheitliche, zum Teil kristalline Massen umgewandelt wurden, sondern auch auf dem nämlichen Wege, z. B. aus einem Gemenge von Kupferfeilspänen und grobem Schwefelpulver schwarzen, kristallinischen Kupferglanz Cu_2S, darstellte und dadurch experimentell bewies, welche Bedeutung auch dem gebirgsbildenden Drucke auf chemische Prozesse innerhalb der zusammengepreßten Gesteine unter entsprechenden Bedingungen zukommt. Denn wenn kristallinischer Kupferglanz aus Kupferfeile und Schwefelpulver entstand, so müssen die einzelnen Teilchen, um den Gesetzen der Kristallisation folgen zu können, doch vorübergehend im Zustande des flüssigen Aggregatzustandes gewesen sein. Die wahrscheinlich auf Widerspruch stoßende Annahme, daß bei der Steinkohlenbildung, wenigstens in bestimmten Fällen, Destillationsprozesse sich abspielten, wird durch mehrfache Beobachtungen gestützt. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß man flüssige, erdölartige Produkte mitunter in nicht unerheblicher Menge auch in Steinkohlen findet. So führt Credner in seiner „Geologie" 1897, 8. Aufl.,

---

[18]) Die Anschauungen der Entstehung der Bitumina auf dem Wege der Synthese aus anorganischen einfachen Verbindungen (Mendelejeff, Sabatier und Senderens) können aus geologischen, aber auch aus chemischen Gründen als ungenügend begründet hingestellt werden.

Digitized by Google

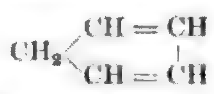
S. 726, an, daß in den Grubenbauten von Dawley und The Dingle in der englischen Grafschaft Shrop das „Erdöl" direkt aus der Steinkohlenmasse hervorschwitzt[19]) oder sogar ausfließt, ja, daß „Erdöl" dort förmliche Traufen bildet, gegen welche sich die Bergleute durch vorgestreckte Bretter schützen müssen[20]).

Nach Brookmann (Mucks Steinkohlenchemie 1891, 87) besitzen die Grubenwetter der Schaumburger Wälderton-Gruben einen starken Geruch nach rohem Petroleum; und er schließt aus den Verbrennungsverhältnissen einiger Grubenwetter auf das Vorhandensein von Propan, C_3H_8, Äthan, C_2H_6; Propan und Butylen, C_4H_8, sind in den in den Steinkohlen eingeschlossenen oder von ihnen exhalierten Gasen nachgewiesen worden; daß diese Kohlenwasserstoffe als Produkte einer Zersetzung von Pflanzen- oder Tiersubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf nassem Wege auftreten, ist wohl nicht sehr wahrscheinlich.

Wenn nun aber in bestimmten Fällen Produkte, die doch mit größter Wahrscheinlichkeit nur durch trockene Destillation entstehen konnten, aufgefunden wurden, so ist die Annahme wohl gerechtfertigt, daß eine solche im allgemeinen in einer viel größeren Zahl von Fällen bei der Steinkohlenbildung vor sich ging, aber die Produkte derselben entweder zum Teil aus dem Material entweichen konnten oder sich vollständig umgeändert haben. Allein auch bei der Braunkohlenbildung scheint in manchen Fällen Druckdestillation an manchen Stellen durch Reibungswärme oder andere Wärme entwickelnde Prozesse eingetreten zu sein, da man in manchen Braunkohlenlagern nicht unbeträchtliche Mengen öliger Ausschwitzungen aus den Spalten des Materials beobachtet hat. Ich habe durch freundliche Veranlassung von Hofrat Prof. Hoefer in Leoben[21]) von dem Köflacher Braunkohlenwerke in Steiermark mehr wie zwei Liter einer solchen dunkelbraunen teerig-öligen Flüssigkeit als Ausschwitzungsprodukt (siehe das Erdöl von Hoefer, S. 113) erhalten. Das spez. Gew. dieser Flüssigkeit war 0,9618; fraktioniert ging der größte Teil bei 300° und höher über, und aus dieser Fraktion konnte 1,28% eines festen, paraffinartigen Körpers abgeschieden werden (bezogen auf die ursprüngliche Substanz). Das Öl, unmittelbar der Elementaranalyse unterworfen, ergab 85,17% C, 13,05% H, 0,11% N. Alle die erörterten Beobachtungen sprechen dafür, daß in dem durch den Kohlungsprozeß zuerst entstandenen Material der Braunkohle in einzelnen seltenen Fällen, in dem Material der Steinkohle in vielen, häufigeren Fällen und in ausgedehntem Maße unmittelbar durch Druck bzw. Reibung und mittelbar durch Reibungswärme als auch vielleicht durch die innere Verbrennung (Kohlung) der organischen Substanz entwickelten Wärme (wobei jedoch nicht wesentlich höhere Temperaturen als gegen 250° einzutreten brauchten) Destillationsprozesse eintraten, deren gasige Produkte teils entweichen konnten, teils aber von dem Materiale in verschiedener Weise eingeschlossen gehalten werden.

Diese Druckdestillation ist bei den verschiedenen Steinkohlen, je nach der Beschaffenheit des Materials und je nach den geologischen Verhältnissen, bis zu einem verschieden hohen Grade erfolgt. Die am Entweichen verhinderten flüssigen Produkte gingen nun allmählich, durch den Druck und vielleicht andere Momente begünstigt, infolge von Polymerisation und Kondensation in immer konsistentere und schließlich feste Produkte über, so daß wir uns die Steinkohlen als ein inniges Gemisch eines festen Verkohlungsrückstandes mit anfangs flüssig gewesenen, dann durch die angegebenen Prozesse fest gewordenen Substanzen verschiedenster Beschaffenheit vorstellen können. Beispiele vom Übergang flüssiger Substanzen durch Polymerisation und Kondensation in konsistente und starre Verbindungen haben wir ja in der organischen Chemie, insbesondere bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und auch Verbindungen aus anderen Körperklassen genug. Mit den Vorgängen der Polymerisation und Kondensation im allgemeinen, hat sich insbesonders Kronstein (Berl. Berichte **35**, 4150 [1902]) beschäftigt. Er hielt 1901 in der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg (siehe ein kurzes Referat in der Chem.-Ztg. **25**, 859 [1901]) hierüber einen Vortrag. U. a. wies er darauf hin, daß die Verdickung und Festwerdung der trocknenden Öle nicht auf eine Oxydation, wie man bisher angenommen hat, sondern auf eine Polymerisation zurückzuführen sei. Auch die natürlichen Hartharze seien als reine Polymerisationsprodukte der ätherischen Öle und Balsame aufzufassen. Mit den Erscheinungen der Polymerisation solcher Substanzen, welche speziell für die Steinkohle, Petroleum usw. in Betracht kommen, hat sich speziell Engler eingehender beschäftigt (Berl. Berichte **30**, 2361 [1897]). Nachdem Engler darauf hingewiesen, daß von verschiedener Seite bei der Polymerisation von Erdölkohlenwasserstoffen gewisse Substanzen, wie marine Mutterlaugensalze usw., als vermittelndes Agens angesehen werden, sagt er dann:

Auf Grund der folgenden Betrachtungen, die sich teils auf schon bekannte Tatsachen, teils auf neuere Versuche stützen, ist es aber auch gar nicht notwendig, jenen Polymerisationsvorgang auf die Mitwirkung besonderer Reagenzien zurückzuführen; es darf vielmehr angenommen werden, daß derselbe bei gewöhnlicher oder auch etwas erhöhter Temperatur ganz von selbst verlaufen ist. Daß das ölbildende Gas schon bei 350°, andere Kohlenwasserstoffe, so z. B. das Trimethyläthylen, sich schon bei niederen Temperaturen polymerisieren, ist längst bekannt; wieder andere Kohlenwasserstoffe polymerisieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne die Mitwirkung irgend eines weiteren Agens. Ein klassisches Beispiel dieser Art ist das Cyklopentadien



im Vorlauf des Rohbenzols (Kp. 41°), welcher flüssige Kohlenwasserstoff (spez. Gewicht

[19]) Siehe auch H. Hoefer: Das Erdöl, S. 112.

[20]) Weitere Fälle von Vorkommen erdölartiger Produkte in Steinkohle sind in Hoefers Erdöl usw., S. 112, verzeichnet.

[21]) Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Hofrat Prof. Hoefer in Leoben für mehrfache Informationen in geologischer Richtung hier meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

0,8150) schon nach kurzem Stehen in das feste Dicyklopentadien (spez. Gew. 1,012) übergeht. Auch das β-Methyldivinyl (Isopren) ein Destillationsprodukt des Kautschuks, geht am Licht leicht in kautschukartige Polymerisationsprodukte über, und ebenso polymerisieren sich, meist ohne Licht und Erwärmung, das Dimethylhexadien, das 1,4-Hexadien, das Phenyläthylen

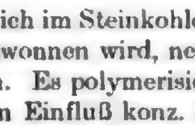
$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

(Styrol), m-Methylstyrol, p-Allyltoluol (Methyl-Toluyl-Äthylen), Acetenylbenzol, Propargylsäure (zu Trimesinsäure), Monobromacetylen (zu Tribrombenzol) u. a. m.

Befinden sich unter diesen, meist der Äthylen- oder Acetylenreihe angehörenden Verbindungen auch viele, deren Polymerisationsprodukte wieder leicht dissoziieren, so sind doch auch manche darunter, die dies nicht tun, auch muß noch in Rücksicht gezogen werden, daß leicht dissoziierende primäre Polymerisationsprodukte durch innere Umlagerung in beständigere Verbindungen übergehen können.

Engler führt nun eine Reihe von Selbstpolymerisationen von Erdöl, Steinkohlenteer- und Braunkohlenteerdestillaten an, die sogar in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit schon nachweisbar waren, und bemerkt dann weiter: „Nimmt man zu diesen Resultaten die längst bekannte Tatsache hinzu, daß die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei niederer Temperatur sich nur ganz langsam polymerisieren, dies bei etwas erhöhter Temperatur etwas rascher tun (Styrol z. B. bei 200° fast sofort), so ist wohl der Rückschluß erlaubt, daß auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei höheren Temperaturen überhaupt sich polymerisieren, auch schon bei niederer und gewöhnlicher Temperatur nur in geringerem Maße und sehr langsam schwache Polymerisation zeigen, so schwach, daß man in wahrscheinlich zahlreichen Fällen nur nicht darauf aufmerksam geworden ist. So ist uns bisher auch die Zunahme des spez. Gewichtes bei den Destillaten des Steinkohlen- und Braunkohlenteers meines Wissens entgangen". Schließlich gelangt Engler bekanntlich zu dem Schlusse, daß die konsistenteren, viskosen Schmieröle aus dem Erdöl durch Selbstpolymerisation in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit aus den ungesättigten, leichteren Kohlenwasserstoffen entstanden sind.

Der Erste, der bestimmt das Vorhandensein von Polymerisationsprodukten wohlbekannter Verbindungen in der Steinkohle annahm, war F. Rußig (Chem. Zeitschr. 1901/1902, 344), als er anläßlich eines Berichtes über die Fortschritte in der Industrie der Teerprodukte auf das Cumaron zu sprechen kam. Das Cumaron



Kp. 177°, findet sich im Steinkohlenteer, aus dem es unter anderem gewonnen wird, nebst verschiedenen Methylcumaronen. Es polymerisiert sich leicht, besonders unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure, zu sogenannten Cumaronharzen, welche bei trockener Destillation unter teilweiser Verkohlung und Phenolbildung das Cumaron regenerieren; ein ähnliches Verhalten zeigen die homologen Cumarone (Berl. Berichte 33, 2257, 3014 [1900]). Krämer und Spilker (Berl. Berichte 33, 2263 [1900]) sagen über das p-Cumaron: „Beim Erhitzen des p-Cumarons spaltet sich dasselbe zum größten Teile zuerst in Cumaron; ein nicht unbeträchtlicher Teil spaltet Kohlenstoff ab, bzw. geht in kohlenstoffreichere, hochmolekulare Verbindungen über, unter Bildung von Phenol:

Sie sprechen also nicht bestimmt von elementarem Kohlenstoff, sondern bzw. „von kohlenstoffreicheren, hochmolekularen Verbindungen". Das Studium derselben würde gewiß auch für die Aufhellung der chemischen Natur der Steinkohle von Wert sein.

Rußig sagt a. a. O.: „Das gemeinsame Vorkommen derselben Produkte nun, welche bei der Zersetzung der polymeren Cumarone durch Erhitzen entstehen, im Steinkohlenteer, der ja ebenfalls durch Erhitzen (von Kohle) entstanden ist, läßt ganz ungezwungen die Annahme zu, daß in der Kohle von vornherein polymere Cumarone, eventuell komplizierter Art, vorhanden sind, und daß also insbesonders die Phenole des Steinkohlenteers usw. für deren Entstehung noch keine plausible Erklärung vorliegt, aus solchen polymeren Cumaronen durch Zersetzung entstehen. Ganz besonders polymerisationsfähig scheinen nun die teerigen Produkte der trockenen Destillation der Proteïnstoffe zu sein. Ich habe (in Verfolgung bestimmter technischer Ideen) um die Art und den Gehalt an gewissen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe in diesen Produkten zu ermitteln[22]), durch trockene Destillation von Kaseïn und Hühneralbumin in eisernen Retorten bestimmte Mengen dieses teerig-öligen Destillats hergestellt. Das anfangs ziemlich dünnflüssige Produkt wurde vom Ammoniakwasser getrennt, einige Monate bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt. Hierbei war schon deutlich eine gewisse Verdickung und dunklere Färbung zu konstatieren. Als ich diese Teeröle, um ihnen die basischen Körper zu entziehen, in Schüttelflaschen mit verdünnter Schwefelsäure ausschüttelte, gingen sie im Verlaufe dieser mehrfach wiederholten Prozedur in immer dicklicher werdende, dabei stets dunkler, bis schwarzbraun gefärbte Teere, welche nach einigen Wochen nur langsam aus den Schüttelflaschen ausflossen, über. Ein Teil in einer über Schwefelsäure sich befindenden Glasschale aufbewahrt, wandelte sich im Laufe der Zeit in ein fast schwarzes, glänzendes, pechartiges Produkt um. Die Proteïnstoffe sind bekanntlich durch höhere Temperaturen verhältnismäßig leichter zersetztbar als z. B. Zellulose. Die große Polymerisationsfähigkeit ihrer Teeröle scheint in dem Gehalt an schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen oder anderer Schwefelverbindungen begründet zu sein, da mit großer Sicherheit auch die polymerisierende Wirkung des Schwefels oder gewisser Schwefelverbindungen bei der Bildung

[22]) Die Produkte der trockenen Destillation der Proteïnstoffe sind noch viel zu wenig bekannt.

des Asphalts in der Natur angenommen werden kann[23]). (Siehe Köhler, op. cit. S. 74 ff.)

Ein Beispiel für die Selbstpolymerisierung anfangs flüssiger Substanzen und dadurch bewirkte Umwandlung in feste Körper unter hohem Druck bildet zweifellos die mit größter Wahrscheinlichkeit erschlossene Bildung der Asphaltgesteine. Dieselbe wird von Köhler (loc. cit.) in folgender Weise geschildert. Nachdem er die diesbezüglichen Versuche und Anschauungen Maberys und Clifford Richardsons über die Polymerisation von Erdölrückständen und Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung C_nH_{2n} bespricht, führt er zunächst eine Beobachtung Zalozieckis an, daß das aus Roherdöl erhaltene Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure (Rohölsäureteer) in keiner Weise vom natürlichen Asphalt oder Bitumen verschieden ist. (Die polymerisierenden Eigenschaften der Schwefelsäure sind aber längst bekannt.) Allein noch weitere Umstände sprechen für die Entstehung des Asphalts durch Polymerisatiion leichtflüssiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Es ist dies sein Vorkommen in Form von bituminösem Gestein. Bei näherer Betrachtung dieses Gesteins wird einem ohne weiteres klar, daß der Asphalt, der in Form von Bergteer nicht allein die Spalten und Hohlräume, sondern auch das dichteste Gefüge derselben durchsetzt, in dieser Gestalt in das Gestein nicht hat eindringen können, selbst wenn man höhere Temperatur und andere Druckverhältnisse voraussetzt. Diese Möglichkeit kann sich nur einem sehr dünnflüssigen Fluidum unter hohem Druck geboten haben. Es wäre allerdings denkbar, daß diese Flüssigkeit den Asphalt schon in gelöster Form enthalten haben konnte, das Lösungsmittel aber im Laufe der Zeit unter Zurücklassung des Asphalts oder Bergteers verdampft sei. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß selbst im Innern der teilweise überaus mächtigen Asphaltfelslagerungen kein flüchtigeres Produkt angetroffen worden ist. Dieselben Einwendungen lassen sich gegen die von anderer Seite geltend gemachte Oxydation des Erdöls in den Poren des Gesteins machen; hätte ein derartiger Vorgang stattgefunden, so müßte man im Kern der Gesteine auf Stellen treffen, an denen dieser Vorgang noch nicht so weit vorgeschritten, ja nicht einmal eingeleitet wäre, weil das umgebende, mit zähem Bitumen angefüllte und vollkommen undurchlässige Gestein das Vordringen des Sauerstoffs aus der Tiefe oder der atmosphärischen Luft verhindert haben müßte. Dagegen ist eine Polymerisation an keinerlei äußere Bedingungen geknüpft und verläuft, einmal eingeleitet, ganz von selbst und durch die ganze Masse. Ähnliche Polymerisationsvorgänge neben pyrogenen Spaltungen und Umlagerungen dürften auch bei der Bildung des Pechs aus dem Steinkohlenteer stattgefunden haben.

Kraemer hat diesbezüglich insbesonders auf das Inden aufmerksam gemacht (Chem. Industr. 1903, 303). Dieser Kohlenwasserstoff C_9H_8, Kp. 178°, findet sich neben Cumaron, dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, in der Fraktion von 176—182° im Steinkohlenteer, sowie in dem durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Kondensationsprodukten. Es polymerisiert sich beim Stehen, Erhitzen oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure zu Indenharz, aus dem zum Teil durch Destillation Inden wiedergewonnen werden kann, während ein anderer Teil der Polymerisationsproduktes sich so umsetzt, daß einerseits sich zwei Moleküle des um 2 Atome reicheren Hydrindens, auf der anderen Seite eines um 4 Atome H ärmeren Kondensationsproduktes des schwer schmelzbaren Truxens bilden, entsprechend dem Schema:

$$4\,C_9H_8 = 2\,C_9H_{10} + C_{18}H_{12}$$

Inden Hydroinden Truxen

Kraemer sagt nun: „Ähnliche Anlagerungen mit alsdann erfolgender Spaltung scheinen nun eine ganze Reihe von ungesättigten Komponenten der Steinkohlendestillationsprodukte, worunter auch sauerstoff- und schwefelhaltige sein mögen, zu erfahren, so daß man die asphaltartigen Bestandteile des Steinkohlenpechs im wesentlichen aus solchen, in der beschriebenen Weise gebildeten, sehr hoch siedenden Substanzen zusammengesetzt annehmen darf.

Ähnliche Vorgänge wie bei der Steinkohlenpechbildung, dürften sich vielleicht auch in vielen Fällen bei der Steinkohlenbildung abgespielt haben. Interessant ist in dieser Richtung deshalb auch die Tatsache, daß das Steinkohlenpech, das gewiß aus anfangs einfacheren molekularen Bestandteilen des Teers sich bildete, bei der trockenen Destillation wieder teilweise einfachere Verbindungen lieferte. Behrens (Dingl. Journ. **208**, 371) hat gefunden, daß bei der Destillation von Steinkohlenpech u. a. auch Benzol und Naphtalin überdestillieren.

Ich glaube, daß, wenn einmal das im Steinkohlenpech vorliegende Gemisch von Substanzen entwirrt sein wird, man gewiß manche Anhaltspunkte gewinnen wird, um nach mehreren derselben Körper auch in der Steinkohle selbst zu suchen und sie dortselbst zu finden.

Wenn Rußig (a. a. O.) das Vorhandensein von polymeren Cumaronen in der Steinkohle annimmt, so kann man wohl diese Anschauung dahin verallgemeinern, daß man das Vorhandensein auch anderer hochmolekularer Polymerisationsprodukte gewisser, im Steinkohlenteer enthaltener Körper in der Steinkohle annehmen kann.

Wir müssen deshalb, wie bereits gesagt, in der Steinkohle sowohl stets fest gewesene Verkohlungsprodukte der pflanzlichen und tierischen Urmaterialien der verschiedensten Art, als auch Produkte der Polymerisation und Kondensation der durch Druckdestillation zunächst gebildeten Körper (ähn-

[23]) H. Weidel teilt (Berl. Berichte **12**, 1990 [1879]) in seiner wichtigen Arbeit: Studien über „Verbindungen aus dem animalischen Teer", u. a. mit, als er die Untersuchung der durch Destillation aus dem animalischen (Knochen) Teer erhaltenen Öle bespricht, daß sich die lichtgelben Öle beim Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure sofort dunkelbraunrot färben, und Weidel berichtet ferner in einer großen Abhandlung über die nicht basischen Bestandteile aus dem animalischen Teer (Berl. Berichte **13**, 85 [1880]) daß, als aus fettfreiem Leim (Gelatine) durch trockene Destillation erhaltenes Teeröl zur Entfernung der Basen mit verd. Salzsäure geschüttelt wurde, das Ölige sofort braunrot und teilweise verharzt wurde.

Digitized

lich wie in den Asphaltgesteinen) annehmen[24]). Den Asphaltgesteinen kann man die organische Bitumensubstanz jedoch fast stets durch Lösungsmittel wie Benzol und Schwefelkohlenstoff größtenteils oder völlig entziehen, während die Steinkohle sich bisher gegen die meisten Lösungsmittel ziemlich resistent verhielt[25]). Doch hat in letzterer Zeit H o d u r e k mit grünem Anthracenöl (Österr. Chem.-Ztg. **7**, 368 [1904]) aus Steinkohle unter Druck Extraktlösungen erhalten, welche auf Zusatz von Benzin einen reichlichen braunen Niederschlag gaben, und B a k e r erhielt durch Extraktion von amerikanischen Steinkohlen mit Pyridin in der Wärme braunrote Lösungen mit grüner Fluoreszenz, welche über 6% lösliche Bestandteile aus der Steinkohle enthielten (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. **20**, 159 [1900/01]).

Ich habe diese Extraktionsversuche mit Pyridin auch mit Ostrauer Steinkohle wiederholt und hierbei ebenfalls intensiv braunrote Lösungen erhalten, aus denen sowohl beim Eingießen in Wasser als in Petroleumäther ein flockiger, brauner Körper herausfiel. (Die nähere Untersuchung der durch Pyridin aus Steinkohle extrahierbaren Substanzen will ich mir durch diese Mitteilung vorbehalten.)

Allein auch (sizilianischer) Asphalt gibt mit Pyridin eine braunrote Lösung.

Nun noch einige Worte über die schwarze Farbe der Steinkohle. Daß in derselben kein elementarer Kohlenstoff enthalten ist, ist schon lange erwiesen. Siehe die diesbezüglichen Ausführungen in den zitierten Werken von F e r d. F i s c h e r und M u c k. Daß die schwarze Farbe auch von C-, H-, und O-haltigen Verbindungen herrühren könne, darauf hat zuerst L u z i hingewiesen (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, 1896). Die Pyrographitsäure oder das Pyrographitoxyd von der Zusammensetzung $C_{44}H_6O_6$, das durch Erhitzen der Graphitsäure entsteht, hat, obgleich es doch eine Wasserstoff und relativ viel Sauerstoff enthaltende Verbindung ist, vollkommen das Aussehen von gewöhnlichem, amorphem (elementarem) Kohlenstoff. L u z i hat auch weiter darauf hingewiesen, daß solche schwarze organische Kohlenstoffverbindungen auch in der Kohle enthalten sind, und ich schließe mich L u z i s Anschauungen vollständig an. Allein solche schwarze C-, H- und O-haltige Körper sind gewiß in allen sogenannten Pechen enthalten. Extrahiert man z. B. ganz schwarzglänzendes Stearinpech vollständig mit Äther, um ihm Fette und Fettderivate zu entziehen, und dann mit Benzol in der Wärme, so erhält man ganz klare, schwarz gefärbte Extraktlösungen, welche beim Verdampfen des Benzols glänzend schwarze feste Rückstände geben[26]). Die Elementaranalyse solcher aus zwei verschiedenen Pechen erhaltenen benzolischer, tiefschwarzer Extrakte nach dem Eindampfen ergab:

I. 70,57% C und 8,82% H
II. 69,99% C und 9,04% H.

Der Rest voraussichtlich Sauerstoff.

Wenn es auch nicht erwiesen ist, daß diese Rückstände einen einheitlichen Körper darstellten, so ist doch der Schluß berechtigt, daß das Stearinpech seine schwarze Farbe diesen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körpern verdankt. Übrigens werden unsere Anschauungen über die Farbe organischer Verbindungen voraussichtlich in einer gewissen Richtung bald wesentliche Abänderungen erfahren.

Es galt bisher als Regel, daß Kohlenwasserstoffe ungefärbt seien, doch hat jüngst J. T h i e l e (Berl. Berichte **33**, 666—673 [1900]) aus dem Kohlenwasserstoff Cyklopentadien:

durch Kondensation mit verschiedenen Agenzien Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche außerordentlich intensiv „orange- bis blutrot" gefärbt sind, die T h i e l e deshalb von einem hypothetischen (noch nicht dargestellten) Kohlenwasserstoff, Fulven

ableitet. (Siehe auch H. K a u f m a n n: Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. A h r e n s sche Sammlung chemischer Vorträge.)

Es erscheint deshalb die Existenz selbst schwarzer Kohlenwasserstoffe jetzt auch nicht mehr so unwahrscheinlich.

Ich bin mir dessen bewußt, daß das Material an Beobachtungen, auf welchen die vorher entwickelten Anschauungen aufgebaut sind, noch recht dürftig ist. Die gefolgerten Schlüsse sind vorzugsweise chemischer Natur, da ich es soviel als möglich vermied, das eigentliche Gebiet der Geologie zu betreten, da ich mich hierzu nicht berufen fühle. Ich glaube jedoch mit keinen, geologischerseits begründeten Anschauungen mich in Widerspruch gesetzt zu haben, andererseits müßten, falls weitere experimentelle Bestätigungen der entwickelten Anschauungen hinzukämen, eventuell geologische Ansichten modifiziert werden. Ich möchte schließlich das Wesentlichste der vorhergegangenen Erörterungen in folgenden Punkten resumieren:

1. Braunkohle und Steinkohle sind durchaus zumindest in der überwiegenden Anzahl ihrer Typen, vollständig voneinander verschieden.

2. Braunkohle kann weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses, noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen.

3. Die chemische Zusammensetzung des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als desjenigen, dem die Steinkohle entstammt.

---

[24]) Ich muß nochmals ausdrücklich hervorheben, daß ich durchaus nicht bei allen Steinkohlen eine Druckdestillation als wesentlichen Teil des Bildungsprozesses annehme.

[25]) Die Polymerisationsprodukte bekannter Körper sind fast stets gegen Lösungsmittel viel resistenter als die monomolekularen Bestandteile; so ist nach A. K r o n s t e i n (Berl. Berichte **35**, 4152 [1902]) ein von ihm dargestelltes Polycyklopentadien in allen Lösungsmitteln unlöslich, ebenso ein von ihm beobachtetes Polymerisationsprodukt aus Zimtsäureäthylester.

[26]) Stearinpech entsteht als Rückstand, wenn man zur Kerzenfabrikation dargestellte Rohfettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei etwa 300° destilliert.

Digitized by Google

4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen läßt, daß das Urmaterial der Steinkohle entweder gänzlich ligninfrei oder zumindest sehr arm an Lignin war, dagegen stets gewisse, und mitunter größere Mengen von Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt.

5. Bei der Bildung der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Druckdestillation mitgewirkt, von deren Produkten ein großer Teil sich in polymerisierten und kondensierten, oder anders chemisch umgeformten Zustande in der Steinkohle neben den anderen Kohlungsprodukten findet.

6. Die bei manchen Steinkohlen besonders stark auftretende Eigenschaft des Backens rührt zum Teil von diesen gewissermaßen pechartigen Produkten der Steinkohle, sowie andererseits von den Abbauprodukten der Proteinstoffe des ursprünglichen Materials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie insbesonders mit dem Gehalt an organischem oder Konstitutionsschwefel zusammenhängen, so daß die Summe der beiden auch zum Teil mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht.

Über den Alkoholgehalt des Brotes.

Von Dr. phil. Otto Pohl.

(Eingeg. d. 2./3. 1906.)

Es ist bekannt, daß sich bei der Teiggärung des Brotes nicht unbedeutende Mengen Alkohol bilden. Der Alkohol entsteht hier nach denselben biologischen Gesetzen, welche bei der Fabrikation des Spiritus industriell benutzt werden.

Bei der Entstehung des Alkohols im Brote wird ein Teil der im Mehle enthaltenen Stärke unter dem Einflusse der Hefe in Maltose und diese durch Wasseraufnahme zum Teil in Glukose übergeführt. Letztere beiden Zuckerarten werden dann durch die Hefepilze — nach neueren Forschungen[1]) können auch Bakterien dabei beteiligt sein — in Alkohol und Kohlensäure gespalten.

Bei dem Backprozeß entweicht naturgemäß der größte Teil des entstandenen Alkohols. Graham hat die Menge, des bei dem Brotbacken in die Luft gehenden Alkohols allein für London auf 1 362 900 l berechnet.

Wenig aufgeklärt ist noch die Frage, ob und wie viel Alkohol nach dem Backen im Brote zurückbleibt. Man findet in einigen Werken über Nahrungs- und Genußmittel Angaben über den Alkoholgehalt des Brotes, die sich auf Untersuchungen beziehen, welche Th. Balas[2]) an englischem Brote vornahm.

Balas destillierte das Brot unter Paraffinzusatz und berechnete aus dem spez. Gew. des rektifizierten Destillats den Alkoholgehalt und fand auf diese Weise in 6 Brotsorten einen Alkoholgehalt von 0,2—0,4% im frischen Brote.

[1]) Ar. d. Hygiene **49**, 62 (1904); F. Levy, Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot.

[2]) Dingl. Journ. **209**, 399.

Diese Angabe ist dann bisher unkontrolliert in die Literatur übergegangen. So haben König[3]) und Muspratt[4]) diese Resultate angeführt. Auch Rubner[5]) scheint sich auf die Untersuchungen von Balas zu beziehen.

Da Balas keine Mitteilung darüber macht, ob und auf welche Weise von ihm der Alkohol als solcher im Brote identifiziert wurde, so scheint es, als habe er sich damit begnügt, den Alkoholgehalt nur aus dem spez. Gew. seines Destillats zu berechnen. Ein etwaiger Nachweis durch die Jodoformreaktion kann hier nicht in Betracht kommen, da auch andere Körper, wie Aceton, Aldehyd usw. diese Reaktion geben. Sowohl der intensive Geruch, wie die saure Reaktion des Destillats ließen die Anwesenheit anderer Substanzen, wenn auch nur in geringen Mengen, vermuten.

Herr Geh. Hofrat Schottelius stellte mir daher die Aufgabe, genauere Untersuchungen über den Alkohol im Brote anzustellen, und ich gebe im nachstehenden den Gang der Untersuchungen und deren Ergebnis wieder.

Zunächst bereitete die Wahl eines geeigneten Destillationsgefäßes einige Schwierigkeiten, da Glaskolben wenig geeignet sind, um größere Mengen Brotes zu destillieren. Ich nahm daher einen gut schließenden Papinschen Dampftopf zu Hilfe, dessen Dampfhahn ich aus dem Deckel herausnahm und an dessen Stelle eine Kugelröhre einsetzte, welche dann mit einem Liebigschen Kühler verbunden wurde. Aus diesem Apparate, der 8 l faßte, ließen sich in einer Operation bequem $1^1/_2$ kg Brot destillieren. Zu diesem Zwecke wurden 2 l Wasser in den Topf gegeben und hierzu 990 g des zu untersuchenden Brotes, das vorher in kleine Würfel geschnitten war. Ein beträchtlicher Teil des Wassers wurde von dem Brote aufgesogen, es blieb aber immer noch so viel übrig, um ein Anhängen und Anbrennen des Brotes am Boden des Gefäßes zu vermeiden. Der Topf wurde alsdann fest verschraubt und dann erhitzt. Während der Destillation mußte die Flamme stets reguliert werden, weil sonst leicht ein Überschäumen in die Vorlage eintritt. Es wurde ca. $^1/_2$ l überdestilliert und das Destillat in einer mit dem Kühler fest verbundenen Saugflasche aufgefangen. Das Destillat, welches einen intensiven Geruch nach frischem Brote besaß und sauer reagierte, verbrauchte zur Neutralisation 1,15 ccm Normalkalilauge. In vorliegendem Versuche waren zu 4419 g Brot 4 Destillationen notwendig.

Die aus den 4 Destillationen vereinigten Destillate, ca. 2 l, wurden dann mit Kochsalz gesättigt. Hierauf wurde aus einem mit Hempelschem Aufsatze versehenen Glaskolben zunächst ca. 1 l überdestilliert.

Dieses Destillat wurde dann wieder mit Kochsalz gesättigt und davon die Hälfte überdestilliert usw., bis schließlich ca. 120 ccm aufgefangen wurden. Diese 120 ccm wurden dann mit Chlorcalcium gesättigt und destilliert. Die übergehenden ersten

[3]) Dr. J. König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel II, 865.

[4]) Muspratts Chemie II, 218.

[5]) Rubner, Hygiene 568.

Digitized by Google

50 ccm wurden in einem Pyknometer aufgefangen und das spez. Gew. bei 15° bestimmt.

Für diesen Versuch ergaben sich folgende Werte. Gewicht des Pyknometers 22,5928 g. Pyknometer + Wasser bei 15° 72,5333 g. Pyknometer + Destillat bei 15° 71,9600 g.

$$s = \frac{71,9600 - 22,5928}{72,5333 - 22,5928} = 0,9885.$$

Dem spez. Gew. 0,9885 entsprechen 6,66 g Alkohol in 100 ccm des Destillats.

Aus 4419 g Brot waren also 3,33 g Alkohol gewonnen worden.

Hieraus berechnen sich auf 100 g Brot 0,0753 g Alkohol.

Um nun den Beweis zu erbringen, daß der im Destillate befindliche Körper wirklich Alkohol war, wurde wie folgt verfahren:

Das letzte Destillat wurde in einen schmalen Schüttelzylinder gebracht und unter zeitweiligem Kühlen die Flüssigkeit mit chemisch reiner Pottasche gesättigt. Es begann sich an der Oberfläche eine leichte gelb gefärbte Flüssigkeit abzuscheiden, welche nach der völligen Abscheidung mittels einer Kapillarpipette abgehoben und in ein kleines Fraktionierkölbchen mit langem Ansatzrohr gebracht wurde. Hieraus wurde das so gewonnene Produkt das gleichfalls den charakteristischen Brotgeruch hatte, destilliert. Das Thermometer zeigte rasch 78°, und es ging innerhalb eines Grades ein klares, farbloses Destillat über, welches den Geruch des Alkohols hatte, entzündet mit blauer Flamme brannte und auch sonst alle Eigenschaften des reinen Alkohols zeigte. Die so aufgefangene und gewogene Menge betrug 3 g.

Im Destillierkölbchen verblieben wenige Tröpfchen eines dunkelbraunen, in Wasser unlöslichen und darin untersinkenden Öls. Diesem Öle kommt auch der intensive Geruch zu, der stets alle Destillate begleitete.

Um nun jeden Zweifel, daß das so gewonnene Destillat wirklich Äthylalkohol war, auszuschließen, wurde derselbe noch in Jodäthyl verwandelt. Zu diesem Zwecke wurden in einem kleinen, mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen 1,5 g trockener, roter Phosphor mit den erhaltenen 3 g Alkohol übergossen und nach und nach 16,5 g Jod, es wurde ein Überschuß von Jod und Phosphor genommen, um den Alkohol möglichst quantitativ in Jodäthyl überzuführen.

Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde am nächsten Tage ca. noch eine Stunde in einem Wasserbade von 60° erwärmt und dann das Jodäthyl in einen kleinen Scheidetrichter direkt überdestilliert und mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkali gewaschen und entfärbt. Dann wurde das gewonnene Produkt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium rektifiziert und in einem gewogenen Präparatengläschen aufgefangen. Unter 731 mm Druck ging das reine Jodäthyl konstant bei 71—72° über, und zwar wurden 6,8 g Jodäthyl gewogen. Es kann somit über den aus dem Brote gewonnenen Alkohol kein Zweifel mehr sein.

In der oben beschriebenen Weise wurden zwei Brotsorten in mehreren Kontrolluntersuchungen auf ihren Alkoholgehalt untersucht. Die eine Brotsorte entstammte der Bäckerei der hiesigen Großh. Zentralstrafanstalt und war mit Sauerteig aus Weizenmehl bereitet.

Die zweite Brotsorte war unter Verwendung von Preßhefe gleichfalls aus Weizenmehl hergestellt und wird als „Halbweißbrot" in den Freiburger Bäckerläden verkauft.

Das Brot wurde in noch warmem Zustande entnommen, und nachdem es sich nach einigen Stunden abgekühlt hatte, zur Destillation verwandt. Der Alkoholgehalt der untersuchten Brotsorten beträgt somit für:

a) Weizenbrot mit Sauerteig bereitet:
0,0744 g Alkohol in 100 g Brot.
0,0830 g Alkohol Kontrolluntersuchung.

b) Weizenbrot mit Preßhefe bereitet:
0,0508 g Alkohol in 100 g Brot.
0,0547 g Alkohol Kontrolluntersuchung.

Im ganzen waren 13 kg 519 g Brot destilliert worden.

Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann Leipzig.

Von Privatdozent Dr. G. Heller.

(Eingeg. d. 9./3. 1906.)

Für die technische Darstellung des Anthrachinons wird bisher nur die alte Methode der Oxydation des Anthracens mit Chromsäure angewandt. Unter den synthetischen Arbeiten zur Gewinnung von Anthrachinonderivaten ist die von Friedel und Crafts entdeckte Darstellung der o-Benzoylbenzoesäure und ähnlicher Verbindungen durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen in Gegenwart von Aluminiumchlorid die wichtigste.

Liebermann[1]) fand nämlich, daß die o-Benzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonsulfosäure übergeht. Später konnte dann Perkin[2]) nachweisen, daß die Ketonsäure sich zunächst zu Anthrachinon kondensiert, welches durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure sulfuriert wird.

Die Ausbeute an Benzoylbenzoesäure nach dieser Methode wurde von Pechmann[3]) zu 60% des angewandten Phtalsäureanhydrids bestimmt, was einer theoretischen Ausbeute von nur 40% entspricht.

Im Jahre 1892 wurde das Verfahren von mir in den Höchster Farbwerken ausgearbeitet, um die nötigen Unterlagen für eine etwaige fabrikatorische Darstellung festzustellen. Diese Aufgabe schien auch deshalb lohnend, weil das Aluminium inzwischen bedeutend im Preise gesunken und seine Überführung in das Chlorid durch Einwirkung von Salzsäure von Stockhausen und Gattermann[4]) gefunden und technisch nicht allzu

[1]) Berl. Berichte 7, 805 (1874).
[2]) J. chem. soc. 59, 1012 (1878). 1891
[3]) Berl. Berichte 13, 1612 (1880).
[4]) Berl. Berichte 25, 3521 (1892).

Digitized by Google

schwierig durchführbar war. Vergleiche auch das von P. Askenasy im D. R. P. 76 909 beschriebene technische Verfahren, sowie die von R. Escales[5]) gegebenen Anweisungen.

Da inzwischen der Preis des Phtalsäureanhydrids außerordentlich billig geworden ist, scheint das Problem eine ernstliche Beachtung zu verdienen. Die von Pechmann erhaltene Ausbeute an Benzoylbenzoesäure konnte von Graebe und Ullmann[6]) auf 85% der Theorie gesteigert werden, indem sie auf 50 g Phtalsäureanhydrid 250 ccm Benzol und 70—75 g Aluminiumchlorid anwandten. Haller und Guyot[7]) schließlich erhielten 92% der theoretischen Ausbeute, geben aber keine näheren Versuchsbedingungen an.

Man vermißt namentlich bei den bisherigen Publikationen eine Äußerung über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der synthetischen Methode. Durch genaue Versuche, die im einzelnen wiederzugeben ich unterlassen kann, wurde nun von mir damals festgestellt, daß das Aluminiumchlorid hier nicht etwa katalytisch wirkt, sondern daß auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid genau 1 Molekül Al_2Cl_6 zur quantitativen Durchführung der Reaktion erforderlich ist.

Boesecken[8]) hat vor einiger Zeit die verschiedenen Arten der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei Synthesen klassifiziert. Er teilt dem Reagens die Formel $AlCl_3$ zu und spricht von Reaktionen, bei denen zwei Moleküle der Verbindung nötig seien. Aber nachdem E. Beckmann[9]) das Molekulargewicht des Aluminiumbromids in siedendem Brom als dimolekular bestimmt hat, scheint kein Grund mehr vorhanden zu sein, die älteren Angaben von Deville und Troost, sowie Friedel und Crafts, wonach das Chlorid die Formel Al_2Cl_6 bei niedrigen Temperaturen besitzt, unbeachtet zu lassen. Theoretisch ist auch viel wahrscheinlicher, daß bei der vorliegenden Synthese ein Molekül Aluminiumchlorid in Reaktion tritt, als zwei, denn es bringt nur eines der beiden Ausgangsmaterialien, das Chlorid, in die Reaktion ein, da nicht bekannt ist, daß Phtalsäureanhydrid sich mit Aluminiumchlorid verbindet, während andererseits nach Gustavson 1 Molekül Al_2Cl_6 bis zu 6 Kohlenwasserstoffmoleküle anzugliedern vermag.

Als Endresultat meiner Versuche ergab sich folgende technische Darstellung der o-Benzoylbenzoesäure.

1 kg Phtalsäureanhydrid wird in einem verbleiten Kessel mit $3^1/_2$ kg Benzol übergossen und 1,8 kg Aluminiumchlorid auf einmal zugegeben. Der verschlossene Kessel ist mit Rührwerk und Rückflußkühler versehen und steht im Wasserbade. Man heizt dann sehr langsam an unter gleichzeitigem Umrühren. Bei ca. 30° beginnt die Salzsäureentwicklung, welche langsam und ruhig von statten geht und durch die Temperatur des Wasserbades vollständig reguliert werden kann. Die Masse wird bei steigender Erwärmung zähflüssig und schließlich dick harzig, so daß der Rührer stehen bleibt. Man heizt langsam weiter, bis die Temperatur innerhalb des Kessels auf 70° gestiegen ist, und hält bei dieser Temperatur, bis die Salzsäureentwicklung nur noch sehr schwach ist. Der Rückflußkühler wird nach dem Erkalten des Kessels entfernt und nun werden sehr langsam 3—4 Teile Wasser zugegeben. Die Masse erhitzt sich dabei sehr stark, so daß das überschüssige Benzol in die vorgelegte Kühlschlange abdestilliert. Durch Einleiten von Dampf wird der Rest des Kohlenwasserstoffs entfernt. Die harzartige Aluminiumverbindung wird durch das Zersetzen mit Wasser in ein hellgelbes, in der Hitze flüssiges Produkt verwandelt, welches sich beim Erkalten als harter, kompakter Kuchen auf dem Boden des Kessels absetzt und leicht durch Abheben der überstehenden Flüssigkeit isoliert werden kann.

Die wässerige Lösung enthält, falls die Reaktion nicht zu Ende geführt wurde, die unangegriffene Phtalsäure, welche durch Ansäuern daraus wieder zu gewinnen ist. Ist aber die Reaktion in oben beschriebener Weise geleitet worden, so ist alle Dicarbonsäure in Benzoylbenzoesäure verwandelt, welche in Form eines schwer löslichen Aluminiumsalzes vorliegt. Zur Isolierung der freien Säure wird mit Wasser unter allmählicher Zugabe von Soda gekocht, bis die alkalische Reaktion nicht mehr verschwindet, und die Aluminiumverbindung sich in einen feinen Schlamm von Tonerde verwandelt hat, was nach mehreren Stunden der Fall ist. Man preßt jetzt die Lösung des Natronsalzes von der Tonerde ab und wäscht so lange nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure nicht mehr milchig getrübt wird. Durch Ansäuern der heißen Natronsalzlösung wird die Benzoylbenzoesäure als weißes Öl ausgefällt, welches fast momentan in der Hitze kristallisiert und dann kein Kristallwasser enthält. Durch Absaugen der Säure und Trocknen bei 90° erhält man so ein Produkt, welches völlig frei von Phtalsäure ist und nur 0,3% Asche enthält.

Die Ausbeute betrug durchschnittlich 145 bis 148% des angewandten Phtalsäureanhydrids = 95 bis 97% der Theorie. Bei der Reaktion wird nur ca. 1 Teil Benzol verbraucht, da der Rest wiedergewonnen wird.

Die Benzoylbenzoesäure wird von 5—6 Teilen Schwefelsäure (66° Bé.) bei einstündigem Erhitzen auf 150° quantitativ in reines Anthrachinon übergeführt. Für die Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren ist es nicht nötig, das Chinon zu isolieren; man kann vielmehr zunächst die Benzoylbenzoesäure mit wenig Schwefelsäure kondensieren und dann den Prozentgehalt des allmählich zuzugebenden Oleums an SO_3 so weit erhöhen, als der Abspaltung von Wasser bei der Kondensation der Benzoylbenzoesäure zu Anthrachinon entspricht. Man kann schließlich zur Sulfurierung schon das Aluminiumsalz der Benzoylbenzoesäure benutzen, welches sich in Schwefelsäure leicht löst und beim Erhitzen in Anthrachinon übergeht.

[5]) Berl. Berichte **30**, 1314 (1897).
[6]) Liebigs Ann. **291**, 9 (1897).
[7]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **119**, 139 (1884).
[8]) Recueil trav. chim. Pays-Bas **24**, 6 (1905).
[9]) Z. physikal. Chem. **46**, 863 (1905).

Digitized by Google

Nochmals zur Ventilatorfrage im Schwefelsäurekammerbetrieb.

Von Dr. Georg Schliebs.

(Eingeg. d. 26. 2. 1906.)

In Heft 2 dieser Z. (1906) versucht H. H. Niedenführ unter der Überschrift: „Zur Frage der zweckmäßigsten Plazierung des Ventilators beim Schwefelsäurekammerverfahren", drei kürzlich in derselben Zeitschrift erschienene Abhandlungen nämlich Dr. Rabes: „Zur richtigen Bewertung des Ventilators im Schwefelsäurekammerverfahren", M. Neumanns: „Das Niedenführsche Intensivverfahren" und die meinige: „Ventilatoren im Schwefelsäurekammerbetrieb" summarisch abzutun.

Die beiden erstgenannten Herren werden vermutlich ihre Sache selbst vertreten. Ich will mich daher heute nur mit denjenigen Punkten des Niedenführschen Artikels befassen, die mich selbst betreffen.

Herr Niedenführ kommt am Ende seines Artikels zu dem Schluß, daß der Ventilator seine Stellung vor dem Reaktionsraum haben solle. Dieser Schluß ist bereits von mir mit voller Klarheit gegeben worden, also bringt Niedenführ damit nichts Neues.

Zweitens behauptet er die Vorteile aufgeführt zu haben, die sich mit der Plazierung des Ventilators zwischen zwei gesonderte Glovertürme ergeben haben. Welcher Art sind diese Vorteile?

Zunächst gibt Niedenführ zwei Nachteile selbst zu, den der geringeren Konzentration und den, daß er gezwungen ist, das Quantum der Berieselungssäure zu reduzieren, um imstande zu sein, die Nitrose gut zu denitrieren. Als Vorteil will Niedenführ anscheinend angesehen haben, daß die Gase mit niedrigeren Temperaturen in die Kammer eintreten. Da aber die Gase seinen Denitrierturm, wie er selbst angibt, und wie ich nur bestätigen kann, mit annähernd derselben Temperatur verlassen, wie sie in ihn eintreten, nämlich mit ca. 80°, so wird damit weder eine Reduzierung der Temperatur, noch irgend ein Fortschritt gegenüber einem gewöhnlichen, richtig konstruierten Glover erreicht.

Ein weiterer Vorteil soll die vergrößerte Haltbarkeit durch die Verteilung der Gloverfunktionen auf zwei Türme sein. Nun, jeder Praktiker weiß, daß ein gut gebauter Gloverturm eine recht lange Zeit halten kann — nach Lunge 20 Jahre und länger — Niedenführ hat aber statt eines zwei Glovertürme. Seine beiden Türme müssen also die doppelte Zeit halten als der einfache Gloverturm, um auch nur dasselbe zu leisten wie dieser. Diesen Beweis ist Niedenführ noch schuldig. Ich kann nur nochmals wiederholen, daß alle Vorteile, welche Niedenführ für das D. R. P. 140 825 in Anspruch nimmt, sich in viel einfacherer, besserer und billigerer Weise durch den zwischen gewöhnlichem Glover und Kammer gestellten Ventilator erreichen lassen. Möge doch Niedenführ meinen Versuch wiederholen, einmal mit Gloverturm und Ventilator direkt in die Kammer zu arbeiten, das andere Mal mit Glover, Ventilator, Denitrator. Wenn er imstande ist, den einwandsfreien Nachweis zu erbringen, daß er in letzterem Fall einen ökonomischen Vorteil erzielt, so will ich mich gern eines besseren belehren lassen.

Bezüglich Anwendung zerstäubten Wassers hatte ich gesagt, daß man gleich guten Erfolg bei hohen wie bei niedrigen Kammern erzielen könne, daß mich sogar eine Anlage mit Kammern von 5,90 m Höhe am meisten befriedigt habe.

Niedenführ schließt sich im Gegensatz hierzu der Ansicht Fr. Lütys und anderen Fachgenossen an, daß sich „die Arrangements hierzu bei hohen Kammern günstiger gestalten als bei niedrigen". Nun hier der praktische Beweis, daß sich gerade die Arrangements ungünstiger gestalten, daß im übrigen der Erfolg derselbe ist:

Vergleicht man die Tropfsäuren aus verschiedenen Höhenlagen der Wände hoher Tangentialkammern mit den Tropfsäuren vom Innern der Kammer — die Vorkehrungen dazu habe ich in den unter meiner Leitung erbauten Anlagen stets getroffen —, so zeigt sich folgende Erscheinung: Während die Tropfsäuren von den Wänden derselben Kammer praktisch die gleiche Stärke haben, z. B. 1,525 spez. Gew., zeigen die Tropfsäuren vom Innern der Kammer erheblich höhere Stärke, z. B. 1,600—1,625 spez. Gew. Dieser Unterschied bleibt bestehen, gleichgültig, ob man starke oder schwache Tropfsäuren hat, ob man die Zerstäuber gleichmäßig oder ungleichmäßig über die Kammerdecke verteilt.[1])

Es ist aber gerade, um mit H. H. Niedenführ zu sprechen, das Arrangement der Zerstäuber, welches sich bei hohen Tangentialkammern ungünstiger gestaltet. Die Wirkung bleibt im übrigen, wie gesagt, dieselbe.

H. H. Niedenführ schreibt die geringere Konzentrationswirkung, welche sich bei Anwendung des geteilten Glovers ergibt, in einem Falle der geringeren Temperatur der Röstgase in Herreshofföfen zu. Nach meinen Erfahrungen macht es keine Schwierigkeiten, die Temperatur der Gase von Herreshofföfen etwa 1 m vom Ofen entfernt auf 550° zu halten, eine Temperatur, die derjenigen der besten Stück- und Feinkiesöfen gleichkommen dürfte.

Die Erklärung für die geringere Konzentrationswirkung des geteilten Glovers findet sich, meiner Ansicht nach, deutlich ausgesprochen in dem sehr interessanten Artikel von Dr. F. Raschig (s. diese Z. 18, 1315 f. [1905]: „Der Gloverturmprozeß ist genau derselbe wie der Bleikammerprozeß, nur vollzieht er sich bei höherer Temperatur und liefert daher stärkere Schwefelsäure). Das D. R. P. 140 825 begibt sich aber gerade dieses Vorteils der höheren Temperatur und erzielt infolge dessen eine geringere Konzentration oder, besser gesagt, eine schwächere Säure.

Persönlich möchte ich noch folgendes bemerken. Niedenführ spricht von einer von ihm ausgearbeiteten Tangentialkammeranlage und meint damit das unter Fig. 3 (diese Z. 18, 1259 [1905]) erwähnte System. Demgegenüber möchte ich konstatieren, daß die Einfügung der hohen Tangential-

[1]) Es kann übrigens auch bei sehr schwacher Charge, namentlich in der letzten Kammer, der umgekehrte Fall eintrieten.

Digitized by Google

kammern in die Niedenführschen ursprünglich mit rektangulären Kammern ausgestatteten Pläne mir erst nach langem Kampf gegen H. H. Niedenführ und den Besitzer der Fabrik gelang. Diese Kammern habe ich auch in späteren von mir selbst entworfenen Anlagen beibehalten. Für den Rest jener nach Fig. 3 erbauten Anlage will ich H. H. Niedenführ gern den Ruhm der Autorschaft zuerkennen.

Was die Stellung des Ventilators anbetrifft, so habe ich den Herren Hartmann und Benker auf ihren Aufsatz (diese Z. **19**, 132 [1906]) folgendes zu erwidern:

Es mag bei unrichtig dimensionierten Anlagen Schwierigkeiten haben, den Ventilator vorn aufzustellen, ohne den Kammerdruck übermäßig zu vergrößern. Bei richtig konstruierten Systemen mit genügend weiten Gay-Lussactürmen tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

Ich kann aus eigener Praxis 5 Fälle anführen, wo ich den Ventilator mit sehr gutem Erfolge vorn plaziert habe. Bei dreien dieser Systeme, welche nach meinen eigenen Plänen erbaut wurden und welche die ansehnliche Menge von je 15—17 t Pyrit täglich abrösten, wird der Zug ausschließlich durch den einen zwischen Glover und erster Kammer befindlichen Ventilator hervorgebracht und reguliert. Die Drosselklappen an den Gay-Lussactürmen sind überhaupt nicht in Tätigkeit. Demnach ist der Ventilator vorn ein ebenso idealer Regulierapparat, als der Ventilator hinten; nach meiner Ansicht und Erfahrung sogar ein noch idealerer, insofern er nahe den Öfen stehend eine schnellere Wirkung auf die Zusammensetzung der Röstgase auszuüben gestattet als am Ende des Systems.

Auf weitere Einzelheiten des zitierten Artikels einzugehen, möchte ich mir mit Rücksicht auf die Geduld der Leser für heute ersparen.

Referate.

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

M. Wintgen. Über Bombage von Konserven. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 757—761. 15./12. 1905. Berlin.)

In dem mitgeteilten Falle war das Auftreiben von Fleischkonservenbüchsen auf die ungenügende Verzinnung des Büchsenmaterials zurückzuführen. Durch Einwirkung der in der Fleischbrühe enthaltenen organischen Säuren auf das Eisen der Büchsenwände und nachfolgende sekundäre Vorgänge war die Bildung von Wasserstoff und die Abscheidung von Ferrophosphat erfolgt, die in direkter Beziehung zueinander stehen. *C. Mai.*

N. Gerber. Die neue Milchfettbestimmungsmethode: Alkal-Butyrometrie. (Protokoll u. Bericht über die Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Chur. 22. u. 23./9. 1905. 13—14.)

Dabei werden 10 ccm „Alkal"-Lösung, 1 ccm Isobutylalkohol und 10 ccm Milch im Butyrometer gemischt, erwärmt und zentrifugiert. Die Instrumente sind die gleichen, wie bei der Acidbutyrometrie, und es können normale und saure Milch und Milchprodukte damit untersucht werden. Die Vorteile gegenüber der Acidbutyrometrie liegen im Ausschluß der Schwefelsäure, angenehmerem Arbeiten, Nichtgebundensein an die raschen Mischungen, Nichtangreifen der Gummistopfen, leichterer Reinigung der Butyrometer und größerer Billigkeit. *C. Mai.*

A. Schmid. Die physikalischen Methoden der Milchuntersuchung mit spezieller Berücksichtigung der Bestimmung des Gefrierpunktes und des elektrischen Leitvermögens. (Protokoll u. Bericht über die Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Chur. 22. u. 23./9. 1905. 6—9.)

Bei sorgfältiger Ausführung wurden bei der Gefrierpunktsbestimmung von Sammelmilch Schwankungen von —0,545 bis —0,50°, bei weniger sorgfältigem Arbeiten, d. h. bei der raschen Erledigung größerer Serien solche von —0,54 bis —0,57° beobachtet. Die wertvollsten Aufschlüsse gibt die Gefrierpunktsbestimmung bei Feststellung von Wässerungen; zur Entscheidung der Frage, ob die Milch von kranken Tieren stamme, ist das Verfahren weniger geeignet. Bei saurer Milch ist der Gefrierpunkt abnorm niedrig, bei mit Soda versetzter Milch abnorm hoch. Formalin bewirkt Erniedrigung.

Die Prüfung des Leitvermögens ist ein wertvolles Mittel zur Erkennung der Milch von euterkranken Tieren; zum Nachweis von Wässerung ist sie weniger geeignet, als die Gefrierpunktsbestimmung und die sonst üblichen Verfahren. *C. Mai.*

Ackermann. Die refraktometrische Milchuntersuchung. (Protokoll u. Bericht über die Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Chur. 22. u. 23./9. 1905. 9—10.)

Das refraktometrische Verfahren zur Erkennung eines Wasserzusatzes zur Milch kann nur dann gute Ergebnisse haben, wenn man durch einheitliche Herstellung des Serums dazu gelangt ist, richtige Grenzzahlen aufzustellen. Dagegen kann es zur Sichtung einer großen Anzahl von Proben in Sammelmolkereien gute Dienste leisten. *C. Mai.*

H. Lührig. Zur Beurteilung der Reinheit des Butterfettes. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 11 bis 20. 1./1. 1906. [November 1905.] Chemnitz.)

Nach Ansicht des Verf. ist man zurzeit noch weit davon entfernt, auf Grund der Ergebnisse selbst eingehender chemischer Untersuchung allein den sicheren Beweis für das Vorliegen einer Verfälschung der Butter durch mäßige Mengen Fremdfett, wie Schweineschmalz oder Kokosfett, zu erbringen. Abnorme Zahlen vermögen nicht einmal immer das Bestehen eines Verdachtes zu rechtfertigen.

Positiv beweisend für einen Kokosfettzusatz ist nur der direkte Nachweis durch die Phytosterinacetatprobe nach A. Bömer. *C. Mai.*

William M. Booth, B. S. „Trockene Milch". (Chem. Eng. **2**, 341—352. Oktober 1905. Syracuse, N.-Y.)

Verf. bespricht die verschiedenen Methoden, Milch zu konzentrieren, insbesondere die Verfahren von Joseph H. und Chas. H. Campbell, Just-Hatmaker und Dr. Martin Ekenberg. Das Campellsche Produkt „Nutrium" hat folgende prozentuelle Zusammensetzung: Protein 40,50, Fett 0,55, Zucker 50,38 und Asche 8,57. Der Aufsatz ist mit Abbildungen der bei den verschiedenen Verfahren benutzten Apparate illustriert und schließt mit einer Tabelle über die Zusammensetzung verschiedener Nahrungsmittel und Milchprodukte. *D.*

P. Soltsien. Zur Frage der Verwertung alter Butter. (Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 940. November 1905.)

Während die renovated — oder Prozeßbutter — hauptsächlich in Amerika fabriziert wird (geschmolzene Butter mit Milch unter Durchblasen von Luft zu einer rahmartigen Masse verrührt und dann durch Eiswasser abgekühlt), ist in Frankreich und Belgien besonders das Verfahren von G. Halphen üblich. Hierbei wird die verdorbene Butter im Vakuum bei niedriger Temperatur geschmolzen, dann filtriert (eventuell durch Tierkohle) und zentrifugiert und mit 10—15% sterilisiertem Wasser, Milch oder dgl. emulgiert, worauf man durch eine Kühlschlange preßt. Die weiteren Darlegungen des Verf. beziehen sich auf die gesetzliche Zulässigkeit solcher Verbesserungsmethoden. *Bo.*

K. Farnsteiner, K. Lendrich und P. Buttenberg. Zusammensetzung des Fettes von stark mit ölhaltigen Futtermitteln gefütterten Schweinen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 1—8. 1./1. 1906. Hamburg.)

Durch Fütterungsversuche wurde festgestellt, daß das Phytosterin des Baumwollsamenöls nicht in das Körperfett der Tiere übergeht. Die auf dem Verfahren nach A. Bömer beruhende amtliche Anweisung zur Untersuchung von Fetten auf einen Gehalt an Pflanzenfett, das Phytosterinacetatverfahren, ist daher durchaus zuverlässig. Falls das isolierte Cholesterinacetat einen Schmelzpunkt von 117° oder darüber zeigt, kann mit voller Sicherheit auf die Anwesenheit eines pflanzlichen Öles geschlossen werden. *C. Mai.*

O. Sachs. Über das Gelbfärben der Speisefette. (Chem. Revue **13**, 11./1. 1906.)

Verf. ist der Ansicht, daß die Gelbfärbung eines als Speisefett benutzten Naturproduktes pflanzlicher oder tierischer Herkunft allein nicht genügt, um es unter die dem Margarinegesetz unterliegenden butterähnlichen Erzeugnisse einzureihen; insbesondere unterliege gelbgefärbtes Kokosnußfett nicht dem Margarinegesetz, auch dann nicht, wenn es durch Knetung schmierfähig gemacht ist. Nur Kunstprodukte mit butterähnlichem Aussehen und butterähnlichen Eigenschaften fallen unter das Margarinegesetz.

(Zu welchem Zweck werden dann solche Erzeugnisse überhaupt gelb gefärbt? Doch wohl nur, um sie „butterähnlich" erscheinen zu lassen. Ref.) *C. Mai.*

Neue Methode der Kaseingewinnung. (The Oil And Colourman's J. **28**, 1198. 21./10. 1905.)

Die Darstellung von Kasein geschah bis jetzt durch Behandeln der abgerahmten Milch mit Lab oder Säuren. Die neue Methode beruht auf Anwendung der Elektrolyse. Nachdem man in die auf 75° erwärmte Milch eine mit leitender Lösung (oder ebenfalls mit Milch) gefüllte poröse Zelle gesetzt hat, schickt man einen Strom hindurch, der bei genügender Spannung die gelösten Substanzen, speziell die Phosphate zersetzt. Die Kathode befindet sich in der Zelle; an der Anode (außerhalb derselben) entsteht Phosphorsäure und ein Kaseïnniederschlag scheidet sich ab. Letzterer wird nach Beendigung vom übrigen getrennt. Die Weiterbehandlung ist dieselbe wie bei den alten Darstellungen. In der Zelle kann sich Sodalösung befinden, die durch die Elektrolyse reich an Alkali wird und dann als Nebenprodukt Verwendung finden kann. Als Elektrodensubstanzen nimmt man Platin, Kohle, Eisen usw. Bringt man auch die Anode in einer Zelle unter, so ist noch die Gewinnung von Phosphorsäure und Phosphaten möglich. Die Methode gibt bessere Ausbeuten an Kasein und ist billiger als die Lab- und Säuremethoden. Sie ist namentlich für eßbares Kasein vorzuziehen, da keinerlei fremde Substanz in die Milch gebracht wird. *Bucky.*

N. Schoorl und P. C. J. van Kalmthout. Über einige Farbenreaktionen der wichtigsten Zuckerarten. (Berl. Berichte **39**, 280—285. 27./1. 1906 [30./12. 1905]. Amsterdam.)

Verff. haben die von Pinoff beschriebenen Farbenreaktionen, mit deren Hilfe nicht nur die wichtigsten Zuckerarten unterschieden werden, sondern auch die verschiedenen Kohlehydrate in Gemischen nachzuweisen sein sollen, einer Nachprüfung unterzogen und dieselben teils als unbrauchbar, teils als den bisher bekannten Reaktionen nicht überlegen gefunden. Auch eine von Berg angegebene Farbenreaktion ist nur bedingungsweise anwendbar. Bei der Prüfung von Zuckerarten auf Reinheit sind die bis jetzt bekannten Farbenreaktionen nicht zuverlässig. *pr.*

E. v. Raumer. Zum Nachweis von Talk und Farbstoffen in Graupen und Reis. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 744—746. 15./12. 1905. Erlangen.)

Von 53 untersuchten Reisproben waren 40 mit Talk oder Speckstein und 25 davon gleichzeitig mit blauem Farbstoff behandelt. Der Zweck des Talkens und Färbens ist lediglich Vortäuschung besserer Beschaffenheit. Die direkte Bestimmung der Magnesia in der Asche der getalkten Produkte ist zu verwerfen; dagegen eignet sich zur Talkbestimmung das dreimalige Abschlämmen mit Chloroform und Glühen des Verdampfungsrückstandes, oder bei gleichzeitig mit Sirup behandeltem Reis usw. das Abschlämmen mit Wasser oder verdünntem Alkohol. *C. Mai.*

H. Frerichs und G. Rodenberg. Über die Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen. (Ar. d. Pharmacie **243**, 675—683. 30./12. [16./12.] 1905. Braunschweig.)

Der Gehalt an Mineralsubstanzen, Rohfaser, Fett, Stickstoffsubstanzen und Gesamtkohlenhydraten ist bei jungen Erbsen keinen erheblichen Schwankungen

Digitized by Google

unterworfen. Dagegen schwankt der Rohrzuckergehalt nicht nur nach dem Reifezustand, sondern auch bei gleich großen Samen bedeutend, z. B. bei ganz jungen Erbsen von 16,05—28,37, bei mittleren von 10,33—17,6 und bei reiferen von 4,97 bis 13,61%. Ähnliche, wenn auch nicht ganz so große Unterschiede, fanden sich auch bei Konservenerbsen. Bei letzteren fand sich in der von den Erbsen eingeschlossenen Flüssigkeit ein erheblich höherer Zuckergehalt, als in der die Erbsen umgebenden Brühe; es gleicht sich somit der Zuckergehalt durch die Membranen hindurch nicht aus. Ergibt sich daher bei der Untersuchung von Konservenerbsen nach leichtem Abpressen der Brühe hierin ein höherer Zuckergehalt, als in den Erbsen selbst, so ist damit der Nachweis eines Zuckerzusatzes erbracht. *C. Mai.*

Neumann Wender. Die Feinheitsbestimmung der Mehle. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 747—756. 15./12. 1905. Czernowitz.)

Das mitgeteilte Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß die Wasserstoffsuperoxyd katalysierenden Enzyme im Korn derart verteilt sind, daß die äußeren Schichten, ebenso der Keim bedeutend reicher an Enzymen sind, als das Endosperm. Das zu prüfende Mehl wird mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht und der entwickelte Sauerstoff entweder gemessen oder durch Gewichtsverlust gewogen. *C. Mai.*

C. v. Seelhorst und **Fresenius. Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Gehalt des Haferstrohes an Gesamteiweißstickstoff.** (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 295—296.)

Der Einfluß der Feuchtigkeit des Bodens auf den Stickstoffgehalt des Strohes ist ziemlich bedeutend. Mit zunehmender Feuchtigkeit der Erde nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen der Stickstoffgehalt des Strohes sehr rasch ab, und zwar um so rascher, je stickstoffärmer der Boden war. Nach Versuchen an Hafer nimmt der Eiweißstickstoff in geringerem Maße ab, als der Gesamtstickstoff, der verdauliche Eiweißstickstoff aber mit Zunahme der Bodenfeuchtigkeit mehr, als der Gesamteiweißstickstoff. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist daher das in einem trockenen Jahre, resp. auf einem trockenen Boden gewachsene Stroh durch den größeren Gehalt an verdaulichem Protein wesentlich wertvoller, als das in feuchten Jahren und auf feuchtem Boden produzierte Stroh. *Rh.*

H. Kober. Über den derzeitigen Stand der Begutachtung von Himbeersirup und Himbeermarmelade. (Südd. Apothekerztg. **45**, 816—817 und 823—825. Chemnitz.)

Bei der Untersuchung von 9 selbstgepreßten Himbeerrohsäften 1905er Ernte wurden folgende Werte erhalten: Feuchtigkeit 87,1—88,3%, freie Säure 1,380—1,796%, Asche 0,372—0,523% (im Durchschnitt 0,431%), Gesamtalkalität 5,46—6,46 ccm (im Mittel 5,73 ccm), Wasserlösliche Alkalität 2,86 bis 4,34 ccm, Alkalitätszahl 11,5—15,5.

Drei mit diesen Rohsäften fabrikmäßig hergestellte Himbeersirupe besaßen 0,202—0,235 Asche und 2,42—3,44 ccm Gesamtalkalität, während sich diese Zahlen zu 0,151 und 2,00 berechnen würden. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten konnte nicht gegeben werden. Die Grenzzahl von 0,18% Asche läßt sich für Himbeersirupe diesjähriger Ernte nicht aufrecht erhalten, wogegen die Aschenalkalität diesjähriger Rohsäfte gute Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen zeigt. *C. Mai.*

H. Lührig. Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung diesjähriger Fruchtsäfte. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 714—726. 15./12. [September] 1905. Chemnitz.)

1. Johannisbeersaft. Bei roten Johannisbeeren betrug der berechnete Wert für zuckerfreies Extrakt im Mittel 5,32, der analytisch gefundene 4,75%. Die Menge der Gesamtsäure betrug rund 2,4 g für 100 ccm Saft. Die Asche und ihre Alkalität zeigt erhebliche Schwankungen. Geringe Abweichungen bestehen dagegen in dem Verhältnis der Gesamtasche zu ihrem wasserlöslichen Teil einerseits und der Gesamtalkalität zu ihrem wasserlöslichen Anteil andererseits; beide Werte stehen offenbar in engem Zusammenhang. Bei der Gesamtasche war die Alkalitätszahl im Mittel 10,85; für den wasserlöslichen Teil ist diese Zahl stets geringer, und zwar im Mittel um rund 0,50, während die Alkalitätszahl des wasserunlöslichen Teils durchweg höher als die der Gesamtasche ist.

Bei schwarzen Johannisbeeren scheinen alle Werte eine Erhöhung aufzuweisen.

2. Kirschsaft. Es wurden folgende Mittelwerte festgestellt: Säure 0,5394, Asche 0,6041 Alkalität 6,39 ccm, Alkalitätszahl 10,59.

3. Heidelbeersaft. Es fanden sich Mittelwerte für: Säure 1,099, Asche 0,2732, Alkalität 3,27 ccm, Alkalitätszahl 11,93.

4. Himbeersaft. Die Mittelwerte liegen in diesem Jahre allgemein erheblich tiefer, als bei den Säften vorjähriger Pressung; der diesjährige Saft erweist sich gegenüber dem vorjährigen um rund $^1/_5$ verdünnter. Ein normal zusammengesetzter Himbeersirup würde mindestens 0,138 g Asche bei einer Alkalität von 1,84 ccm aufweisen müssen. Der Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen betrug bei Gartenhimbeeren im Mittel 4,67, bei Waldhimbeeren 9,52%.

5. Brombeersaft. Im Mittel wurden festgestellt für: Säure 1,251, Asche 0,4421, Alkalität 5,83 ccm, Alkalitätszahl 13,19. *C. Mai.*

A. Beythien und **L. Waters. Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 726—729. 15./12. 1905. Dresden.)

Bei der Untersuchung von 22 Himbeerrohsäften 1905er Ernte wurden folgende Mittelwerte erhalten: Asche 0,483, Alkalität 5,81 ccm, Alkalitätszahl 12,0. Wie aus den mitgeteilten Ergebnissen der eingehenden Untersuchung von 13 Aschen dieser Säfte hervorgeht, sinkt das Verhältnis von Asche zur Alkalität im allgemeinen nicht unter 1 : 10. Die Untersuchung von 10 Zuckerproben ergab für Asche Zahlen von 0,007—0,03% und für ihre Alkalität von 0,03—0,3 ccm. Die Zuckerasche ist im Gegensatz zur Fruchtsaftasche arm an Phosphorsäure und Alkalien, hingegen reich an Schwefelsäure und Kalk. Eine Zuckerasche enthielt 32,74% SO_3. *C. Mai.*

A. Juckenack. Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 729—730. 15./12. 1905. Berlin.)

Die Untersuchung von 11 Himbeerrohsäften 1905er Ernte führte zu Werten, die bei Extrakt von 3,77 bis 5,25, Asche 0,4070—0,5196, Alkalität 4,21—6,61 ccm schwanken. Bei den damit hergestellten Sirupen lagen die Werte für Asche zwischen 0,1604 bis 0,2236 und Alkalität 1,72—2,60 ccm. *C. Mai.*

E. Baier. Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 731—732. 15./12. 1905. Berlin.)

Es wurden 7 Proben Himbeeren 1905er Ernte verarbeitet und davon Vor-, Haupt- und doppelte Nachpresse, sowie der daraus hergestellte Sirup getrennt untersucht. Bei der Vorpresse lag der Gehalt an Asche bei 0,349—0,463, für Alkalität 3,82 bis 5,36 ccm; bei der Hauptpresse 0,384—0,521 und 4,02—6,44 ccm, bei der Nachpresse 0,191—0,355 und 2,04—4,75; beim Sirup 0,161—0,186% und 1,70—2,43 ccm. Die Alkalität des Zuckers ist so gering, daß sie unberücksichtigt bleiben kann, dagegen ist die Alkalität der Filterasche erheblich; die Asche eines Filters von 8 ccm Durchmesser entspricht etwa 0,5 ccm N.-Säure. *C. Mai.*

F. Morschök. Beiträge zur Beurteilung des Himbeersaftes. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 733—735. 15./12. 1905. Berlin.)

Die Untersuchung von 10 Himbeerrohsäften, die aus auf Sandboden mit Düngerberieselung gezogenen Kulturhimbeeren hergestellt waren, ergab als Mittelwerte für: Asche 0,417% und Alkalität 5,03 ccm. Die Witterungsverhältnisse scheinen von großem Einfluß auf die Zusammensetzung des Himbeersaftes zu sein. *C. Mai.*

A. und **M. Dominikiewicz. Zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und Fruchtsirupen.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 735—744. 15./12. 1905. Lodz.)

Die Untersuchung von 1905er Himbeerrohsäften ergab als Mittelzahlen für Extrakt 5,0, Asche 0,5860, Alkalität 6,11 ccm, Alkalitätszahl 10,4.

Durch die Bestimmung der Zähigkeit mit dem Viskosimeter nach Reischauer-Aubry ließ sich sowohl die Klassifizierung der reinen Sirupe, wie der Nachweis einer Beimischung von Stärkesirup ermöglichen; die Viskositätszahl der Sirupe wächst mit der Extraktmenge und ist bei Sirupen mit Stärkesirupzusatz größer, als bei reinen Sirupen mit gleichem Extraktgehalt. Es wurde der Begriff des „Reinheitskoeffizenten" des Extraktes eingeführt; er wird durch Division der Extraktmenge durch die ihr entsprechende Viskositätszahl erhalten, er ist um so niedriger, je mehr Stärkesirup der Sirup enthält.

Durch die Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Zeißschen Butterrefraktometer läßt sich die Extraktmenge mit einer Genauigkeit bis zu 1% rasch feststellen. Die Refraktion kann auch zur Extraktbestimmung in Stärkesirup enthaltenden Sirupen benutzt werden, um durch die Bestimmung der Viskosität den Reinheitskoeffizienten des Extraktes zu erhalten. *C. Mai.*

P. Köpcke. Über den Eisengehalt der natürlichen Handelszitronensäfte. (Pharm. Zentralh. **46**, 974—975. 28./12. 1905.)

Selbstgepreßter, durch Papier filtrierter Zitronensaft ist schwach gelblich und zeigt keine Eisenreaktion, während durch Kieselgur filtrierter oder mit Talk geklärter mehr oder weniger stark gelb ist und mit Ferrocyankalium Eisenreaktion gibt. Mit Ammoniak wird ersterer stark gelb, letzterer braun. Durch Zusatz von Eisenchlorid zu eisenfreiem Saft ließ sich die Reaktion mit Ammoniak nach Küttner und Ulrich erhalten. Da es in der Praxis schwer sein dürfte, eisenfreie Säfte zu erhalten, so würde die Tatsache, daß echte Zitronensäfte des Handels diese Reaktion geben, während sie bei selbstgepreßten Säften ausbleibt, ihre Erklärung finden. Der Gerbstoffgehalt der Säfte wird auf die Stärke der Reaktion auch von Einfluß sein. *C. Mai.*

Hermann Matthes und **Fritz Müller. Über eine neue Verfälschung von Zitronensaft.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 20—21. 1./1. 1906. [15./11. 1905.] Jena.)

Ein Zitronensaft hatte, anscheinend zum Zwecke der Vortäuschung von Pektinstoffen, einen Zusatz von Stärkesirup erhalten. Die Vortäuschung echten Saftes war ferner durch Zugabe eines Phosphates versucht. *C. Mai.*

Die schweizerische Weinstatistik. Bearbeitet vom schweiz. Verein analyt. Chemiker. 5. Jahrgang. Die Weine des Jahrganges **1904.** 25 S. 8°.

Die Tabellen umfassen die Untersuchungsergebnisse von 966 Weinen. *C. Mai.*

Die schweizerische Weinstatistik. Bearbeitet vom schweiz. Verein analyt. Chemiker. 4. Jahrgang. Die Weine des Jahres 1903. 25 S. 8°.

Die tabellarischen Angaben, die sich auf Gemeinde, Namen und Lage des Rebberges, Farbe, spez. Gew., Alkohol, Extrakt, Zucker, Gesamtsäure und Asche beziehen, umfassen die Untersuchungsergebnisse von 912 Weinen. *C. Mai.*

E. Lepère. Über direkte und indirekte Extraktbestimmung. (Z. öff. Chem. **12**, 1—10. 15./1. 1906. [29./11. 1905.] Leipzig.)

Die auffälligen Abweichungen der Ergebnisse der direkten Extraktbestimmung und dem Additionsverfahren nach Farnsteiner bei der Untersuchung extraktreicher Flüssigkeiten, namentlich Fruchtsäften, waren die Veranlassung zu einer Nachprüfung letzteren Verfahrens. Es zeigte sich, daß das Additionsverfahren nach Farnsteiner als das zurzeit zuverlässigste und genaueste von allen indirekten Verfahren gelten kann und ihm möglichst vielseitiger Gebrauch zu wünschen ist. Ein Fehler des Systems scheint dagegen in der Berechnung der Mineralstoffe zu liegen, und der von Farnsteiner z. B. für die Mineralstoffe von Zitronensaft angegebene Faktor 7,17 zu hoch zu sein. Es zeigte sich, daß dieser Faktor sowohl vom Säuregehalt, als auch von der absoluten Konzentration des Kaliumcitrats selbst abhängig ist, so daß sich seine Veränderlichkeit nicht einfach zahlenmäßig zum Ausdruck bringen läßt. Je größer der Säureüberschuß ist, desto niedriger ist der Faktor. *C. Mai.*

Ludwig Krámszky. Bestimmung des Gerbstoffgehalts der Weine. (Z. anal. Chem. **44**, 756—765. Dezember 1905. Budapest.)

Digitized by Google

Verf. benutzt zur Ausfällung des Gerbstoffs aus Weinen eine ammoniakalische Zinksulfatlösung, welche sämtlichen Gerbstoff als Zinktannat ausscheidet. Der im Goochtiegel abgesaugte und bei 100° getrocknete Niederschlag wird gewogen und dann nach Oxydation mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure geglüht. Die Differenz zwischen dem Gewicht des getrockneten und dem des geglühten Niederschlags gibt das Gewicht des Gerbstoffs. — Die normalen Bestandteile des Weines haben keinen Einfluß auf die Fällung, desgleichen wird der Farbstoff des Weines nicht mitgefällt, was diesem Verfahren einen großen Vorzug vor dem Neubauer-Löwenthalschen verleiht. *Wr.*

Utz. Über Limonadenessenzen. (Z. öff. Chem. **12**, 12—13. 15./1. 1906. [14./11. 1905.] Würzburg.)

Wie aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen von 4 Limonadenessenzen hervorgeht, waren 2 Himbeeressenzen mit Teerfarben gefärbt und eine davon mit Saponin versetzt. 2 Zitronenessenzen waren gleichfalls mit Teerfarben gefärbt und eine davon mit Saponin versetzt. Zucker war in keinem Fall vorhanden. *C. Mai.*

E. A. Mann. Spiritusgehalt in Essenzen. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1284. Dezember 1905.

Verf. hat 3 Methoden zur Bestimmung des Alkoholgehalts in Essenzen und anderen Präparaten nachgeprüft, bei denen der Alkohol ätherische Öle oder andere Bestandteile in Lösung hält, welche mit dem Spiritus überdestillieren, nämlich 1. die von Thorpe und Holmes (J. Soc. Chem. Ind. **22**, 232 [1903]); 2. Allens Methode (Commercial Organic Analysis, 3. Aufl. Bd. 1, S. 162) und 3. die Methode der „Association of Official Agricultural Chemists of America" (Bulletin 46, U. S. Departement of Agriculture und „Food Analysis and Inspection" [Leach]). Er kommt zu dem Ergebnis, daß alle 3 Methoden übereinstimmende Resultate geben, wenn die Stärke des destillierten Alkohols mit dem Pyknometer gemessen wird. Für gewöhnliche Zwecke genügt die Amerikanische Methode, weil sie am schnellsten auszuführen ist; für Kontrollanalysen wird das Verfahren von Thorpe und Holmes empfohlen. *Wr.*

A. Jonscher. Zur Beurteilung von Weinessig und dessen Abkömmlingen. (Z. öff. Chem. **11**, 467—471. 30./12. 1905. Zittau.)

Auf Grund seines Gehaltes an Extrakt, Asche, Wein- und Phosphorsäure ist ein Weinessig nicht als solcher charakterisierbar; diese Bestandteile vermögen lediglich zu beweisen, daß ein Essig unter Beihilfe von Most- oder Traubenbestandteilen hergestellt wurde.

Beweisend für das Vorliegen von Weinessig ist dagegen der Glyceringehalt, der für reinen Weinessig im Durchschnitt 0,5 und mindestens 0,3% betragen soll. Unter Berücksichtigung des Glyceringehalts der Spritessige ist für einfachen Weinessig ein Glyceringehalt von mindestens 0,065 und für Traubenessig von 0,035% zu fordern. *C. Mai.*

Rudolf Woy. Über elektrische Kafferöstung. (Z. öff. Chem. **11**, 476—479. 30./12. [17./11.] 1905. Breslau.)

Wie aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, ist der Gehalt an wasser- und an ätherlöslicher Substanz bei einem in dem elektrischen Röstapparat „Electric" gerösteten Kaffee höher, als bei dem gleichen in einem Koksröster gerösteten Kaffee. Das Mehr an wasserlöslicher Substanz, auf die im wasserfrei berechneten Koksröstungskaffee vorhandene wasserlösliche Trockensubstanz bezogen, betrug 7,8—9,4, an ätherlöslicher Substanz 5,9—2,6%. *C. Mai.*

R. Jaeger. Beitrag zur Kenntnis der Kakaoschalen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 761—762. 15./12. 1905. München.)

Kakaoschalen und -kerne liefern bei der Destillation mit Salzsäure sehr verschiedene Furfurolmengen, die durch die Fällung mit Barbitursäure bestimmbar sind. Ist die „Furfurolzahl" nicht größer als 1,8, und der Fettgehalt des Kakaos normal, also etwa 30%, so ist er in bezug auf Schalenzusatz nicht zu beanstanden. Steigt jedoch die Furfurolzahl und eventuell auch die Fettzahl, so ist eine völlige Entfettung des Kakaos und nachherige Bestimmung der Furfurolzahl vorzunehmen. Für guten Kakao darf die Furfurolzahl nach der Entfettung nicht über 2,3 liegen. *C. Mai.*

W. Spring. Über den Ursprung der grünen Färbung der natürlichen Wässer und über die gegenseitige Beeinflussung der Calciumverbindungen einerseits und der Eisenverbindungen und Humussubstanzen andererseits. (Recueil trav. chim. Pays-Bas **25**, 32—39 [1906].)

Der historische Teil des Themas ist bereits von v. Aufseß (Die Farbe der Seen, Inaug.-Diss., Bonn 1903) eingehend behandelt worden. Nach v. Aufseß rührt der Umschlag der natürlichen blauen Farbe des Wassers in grünlich oder bräunlich nur von aufgelösten Substanzen her, während die Beugung des Lichtes in dem trüben Medium ohne Einfluß sein soll. Verf. bestätigt durch eigene Versuche, daß die Auflösung von Calciumverbindungen dem Wasser eine grüne Farbe verleiht, während Humussubstanzen die braune Färbung hervorbringen. Die grünen Calciumlösungen sind zwar anscheinend vollkommen durchsichtig, lassen aber doch, von einem Lichtstrahl durchsetzt, einen schwachen Lichtstreifen erkennen, sind also nicht optisch leer. Die Ursache der Trübung wird in Spuren von kolloidal aufgelöster Kieselsäure, sowie in organischen Substanzen gesucht. In der Tat gelingt es dem Verf., durch Filtration der Calciumlösung mit Tierkohle eine durchaus blaue und ungetrübte Lösung zu erhalten. Eisenverbindungen bringen allerdings bereits in ganz geringer Konzentration eine deutliche Braunfärbung des Wassers hervor. Durch Calciumverbindungen (Calciumcarbonat, Calciumbicarbonat, Calciumsulfat) wird aber das Eisen in Form des Hydroxydes nach einiger Zeit ausgeflockt. Ebenso werden die Humussubstanzen von Calciumbicarbonat und Calciumsulfat niedergeschlagen, wie Versuche an torfhaltigem Wasser zeigten. Verf. zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß die Calciumverbindungen keineswegs die Ursache der Farbänderung der natürlichen Wässer sind. Vielmehr dienen diese zur Erhaltung und Wiederherstellung der blauen Farbe. Wenn alle kalkhaltigen natürlichen Wässer nicht blau sind, so liegt dies daran, daß sich ein

Digitized by Google

Gleichgewicht einstellt zwischen der reinigenden Wirkung der Calciumverbindungen einerseits und dem stetigen Zufluß an Eisenverbindungen und Humussubstanzen andererseits. *Liesche.*

Richard B. Moore und **Herman Schlundt. Über die Radioaktivität einiger natürlichen Wässer von Missouri.** (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1905, advance sheet.)

Verf. haben die Radioaktivität einer Anzahl natürlicher Quellwässer und Brunnenwässer untersucht und teilen die Ergebnisse mit. Die Wasserbestande in chlorhaltigen, alkalischen, sulfathaltigen, Lösch- (chalybeate) und schwefelhaltigen Wässern. Die Resultate weichen sehr voneinander ab, in der Regel bleibt die Radioaktivität der Brunnenwasser hinter derjenigen der Quellwasser zurück. Ein Zusammenhang zwischen den in dem Wasser enthaltenden Mineralien und der Aktivität ließ sich nicht feststellen. *D.*

Kolkwitz. Die Beurteilung der Talsperrenwässer vom biologischen Standpunkt. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 934 [1905].)

Verf. ist auf Grund eingehender Untersuchungen, insbesondere an der Talsperre bei Remscheid zur vollen Überzeugung gelangt, daß Talsperren eine sehr segensreiche Einrichtung für Wasserversorgung sind, wenn sie gut gebaut sind und gut geleitet werden. Aus seinen Betrachtungen über Selbstverbesserung (natürliche Verbesserung) etwa nicht ganz einwandfreien, von einer bestimmten Stelle mit zugeflossenen Wassers, in den Talsperren, sei nur das folgende herausgegriffen. Schon die Verdünnung, die etwa infiziertes Wasser in einem derartigen Becken durch die verschiedenen Strömungen, Temperaturdifferenzen, Wind usw. erfährt, bildet einen beachtenswerten Sicherheitsfaktor. An der Oberfläche wird sich die keimtötende Wirkung des Lichts bemerkbar machen. Vor allem trägt aber der Sedimentierungsprozeß zur Reinigung des Wassers von Keimen bei, desgleichen die Wirkung der bakterienfressenden Organismen, wie man solche auch als wesentlichen Bestandteil der dichten Haut auf Sandfiltern findet. Betreffs Untersuchung der Planktonschicht sowie der Bemerkungen des Verf. über die im gegebenen Falle zweckmäßigste Filtration von Talsperrenwasser (Sandfiltration, Rieselwiesen u. dgl.) sei auf das Original verwiesen. *—g.*

Fr. König. Die Wasserbeschaffung für Deutsch-Südwestafrika. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 655 [1905].)

Verf. beschreibt die Eigentümlichkeiten der südafrikanischen hydrologischen Verhältnisse, stellt Betrachtungen an über die zu treffenden Maßregeln zur Erhaltung des Grundwassers und ist der Ansicht, daß die Ausführung der Grundwasserregulierung mit den zugehörigen Bewässerungsanlagen sich recht wohl lohnen würde. *—g.*

H. Bolze. Agga-Verbundfilter für größere Wassermengen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 1112 [1905].)

Die qualitativ außergewöhnliche Wirkung dieser Filter ist bedingt durch die Trennung der Filtration in eine Grobfiltration durch losen Sand und eine Feinfiltration durch porösen Kunststein. Die Reinigung erfolgt durch Rückspülung mit einem Wasser ohne Sandwäsche und ohne Ersatz des Filtermaterials. Die spezielle Konstruktion der Filter, ihre Funktionierung und Bedienung wird im Original an der Hand von Detailzeichnungen genauer beschrieben. Der Kunststein ist hergestellt aus reinstem Quarzsand, der durch ein eigenartiges Verfahren bei sehr hohen Temperaturen zusammengefrittet ist. Er ähnelt bestem Sandstein und ist geradezu unverwüstlich. Da auch bei der Rückspülung kein Sand verloren geht, so ist eine Ergänzung oder gar ein Ersatz der Filtermaterialien vollständig ausgeschlossen. *—g.*

Karl Schreiber. Enteisenung bei Einzelbrunnen nach dem Verfahren der Firma Deseniss & Jacobi in Hamburg. (Mitt. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. 1905. Heft 6. Sonderabdruck, 8 S.)

Wie aus den mitgeteilten Ergebnissen dreimonatlicher Prüfung einer Bastardpumpe von Deseniss & Jacobi hervorgeht, entspricht diese allen Anforderungen, die hinsichtlich der Einfachheit der Einrichtung, der leichten Bedienung, der Entfernung des Eisens und des Schutzes gegen Verunreinigung an eine Handpumpe zu stellen sind. *C. Mai.*

Karl Schreiber. Zur Beurteilung des Ozonverfahrens für die Sterilisation des Trinkwassers. (Mitt. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1905. Heft 6. Sonderabdruck, 15 S.)

Auf Grund eingehender Untersuchungen des Paderborner Wasserwerkes der Firma Siemens & Halske, mit besonderer Rücksicht auf die Betriebssicherheit und die Überwachung von Ozonanlagen kommt Verf. zu dem Schlusse, daß die Ozonbehandlung des Wassers bei sachverständiger Leitung und genügender Überwachung bezüglich der bakteriologischen Leistung und der Betriebssicherheit, alle bisherigen zur Trinkwasserreinigung im Großbetrieb angewandten Verfahren übertrifft und hierin allen Ansprüchen genügt. Diesem Vorzuge des Verfahrens gegenüber können die höheren Einrichtungs- und Betriebskosten einer solchen Anlage bei einem Wasser, das der Verseuchung mit Krankheitskeimen, wie Typhus oder Cholera, ausgesetzt ist, nicht ernstlich ins Gewicht fallen. *C. Mai.*

Cavalier und **Artus. Die Bestimmung von Ammoniak im Trinkwasser.** (Bll. Soc. chim. Paris **33**, 745—747. 5./7. [1905]. Rennes.)

Die Verff. haben die von Trillat und Turchet angegebene Methode zur Bestimmung von Ammoniak (Ref. diese Z. **19**, 98 [1906]) hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die Trinkwasseranalyse nachgeprüft. Sie fanden, daß die Jodstickstoffreaktion nicht empfindlich genug ist, um allgemein direkt für die Ammoniakbestimmung im Trinkwasser brauchbar zu sein; in den meisten Fällen wird man das Wasser vorher stark eindampfen müssen. Das schnelle Verschwinden der Färbung erschwert außerdem die Beobachtung. Für die Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser scheint den Verff. daher diese Methode keinen Vorzug vor der Schloesing-Nesslerschen Methode zu haben. *V.*

Auerbach. Die Typhusepidemie in Detmold und die Trinkwassertheorie. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 862—869, 887—897 [1905].)

Digitized by Google

Aus den ausführlichen Darlegungen des Verf. dürfte hervorgehen, daß die Detmolder Typhusepidemie aus dem Jahre 1904 nicht auf das Wasser zurückzuführen sei. *—g.*

Spitta und **Weldert. Indikatoren für die Beurteilung biologisch gereinigter Abwässer.** (Mitt. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1906. Heft 6. Sonderabdruck, 24 S.)
Die Mitteilungen beziehen sich auf ein Verfahren, das erlaubt, innerhalb weniger Stunden sich mit einer praktisch genügenden Sicherheit über die Reinigungswirkung mit einem Blick zu unterrichten, und das die chemische Untersuchung und Faulproben nach dieser Richtung hin für die gewöhnliche tägliche Überwachung der Anlage entbehrlich macht. Es beruht auf der Entfärbung von Methylenblau, das nicht ein Reagens auf vorhandene organische Substanz überhaupt, sondern auf noch nicht abgebaute organische Substanz ist. *C. Mai.*

K. Thumm. Die Abwasserreinigung mit Rücksicht auf die Reinhaltung der Wasserläufe vom hygienisch-technischen Standpunkt. (Techn. Gemeindeblatt 1905, Nr. 14 u. 15. Sonderabdruck S. 16. Berlin.)
Bei der Errichtung von Abwasserreinigungsanlagen ist der Schlammbeseitigung und der Möglichkeit einer Desinfektion der Gesamtabwässer die gleiche Beachtung zu schenken, wie der Abwasserreinigung selbst.

Die intermittierende Bodenfiltration bietet bezüglich der Beseitigung fäulnisfähiger Stoffe und Krankheitskeime die gleiche Sicherheit, wie die Landberieselung; die Abflüsse enthalten aber größere Mengen an Nährsalzen, als die Rieselfeldabflüsse. Die biologischen Reinigungsverfahren nach dem Füll- und Tropfsystem sind im Wesen gleichwertig; bei geringerem Gefälle kommt hauptsächlich das erstere, bei stärkerem Gefälle das letztere in Betracht. Rechenanlagen bewirken nur eine teilweise Entfernung der gröberen, ungelösten Stoffe.

Für die erfolgreiche Wirkung größerer Reinigungsanlagen ist es unerläßlich, sie wissenschaftlich geschulten Betriebsleitern dauernd zu unterstellen. *C. Mai.*

Beseitigung von Algen. (Papier-Ztg. 1906, 167.)
Die Papierztg. bringt interessante Mitteilungen über erfolgreiche Versuche zur Bekämpfung von Algen. Ein völlig mit grünem Schaum bedeckter Teich in Denver wurde mit Kupfervitriol versetzt (1 T. auf 2 000 000 T. Wasser). 90 Stunden nach Zusatz der Lösung waren die Algen der Mehrzahl nach abgestorben, das Wasser jedoch völlig kupferfrei. Ähnlich war das Resultat beim Marstonsee, dessen stark nach Gras riechendes Wasser innerhalb 9 Tagen völlig geruchlos gemacht wurde. — Abwässer der Papierfabrikation geben auch häufig Anlaß zur Algenbildung; sie sollten auch versuchsweise mit Kupfervitriol behandelt werden. *x.*

Karl Schreiber. Bericht über Versuche an einer Versuchsanlage der Jewell Export Filter Compagnie. (Mitt. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1906. Heft 6. Sonderabdruck, 73 S.)
Das Jewell Schnellfilter ist bei richtiger Anpassung der Betriebsbedingungen an die bestehenden Verhältnisse hinsichtlich der Leistungsfähigkeit in bakteriologischer Beziehung der langsamen Sandfiltration gleichwertig, in bezug auf die Entfernung von Trübungen und Färbungen des Rohwassers unbedingt überlegen. Der Schnellfiltration gebührt auch wegen des geringen Raumbedürfnisses der Vorzug, wenn bei der Anlage die horizontale Raumausdehnung eine wichtige Rolle spielt, wie z. B. in gebirgigem Gelände, bei der Reinigung von Talsperrwässern, bei Festungen im Kriegsfalle. Über die Kosten des Schnellfilterverfahrens gegenüber der langsamen Sandfiltration läßt sich auf Grund der bei einer kleinen Versuchsanlage gemachten Beobachtungen kein Urteil abgeben. *C. Mai.*

Kupfersalze als Desinfektionsmittel. (The Oil And Colourman's J. **28**, 975. 30./9. 1905.)
Verf. weist darauf hin, daß, im Gegensatz zu dem herrschenden Vorurteil, die Kupfersalze sich sehr gut zu Desinfektionszwecken eignen, sie sind mindestens nicht giftiger als die meisten gebräuchlichen Mittel und in den wirksamen Konzentrationen ganz unschädlich, am geeignetsten sind Kupferchlorid- und Kupfersulfatlösungen. Eine Lösung von $CuCl_2 . 2H_2O$ 1 : 10 000 tötet den Bacillus coli communis in einer Stunde, den Staphylococcus pyogenes aureus in weniger als zwei Stunden. Von einer 1‰igen Lösung werden die meisten pathogenen Keime in weniger als einer Stunde zerstört. $CuSO_4 . 5H_2O$ 1 : 10 000 braucht 3 Stunden, um den Bacillus coli communis, weniger als 3 Stunden, um den Bacillus typhosus zu töten. Eine 1%ige Lösung kann als Desinfektionslösung betrachtet werden. Die keimtötende Wirkung scheint von der Menge vorhandener Kupferionen abhängig zu sein. Auch kolloidale Kupferlösung wirkt keimtötend. Nach 24stündigem Aufbewahren in kupfernen Gefäßen soll sich verseuchtes Wasser als vollkommen keimfrei erweisen und zu allen häuslichen Zwecken Verwendung finden können. *Bucky.*

Nußberger. Mitteilungen über bündnerische Mineralwässer. (Protokoll u. Bericht über die Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Chur. 22. u. 23./9. 1905. 10—12.)
Die Mineralwässer Graubündens sind sämtlich Eisensäuerlinge, die sich nur hinsichtlich ihrer quantitativen Zusammensetzung unterscheiden. Trübungen durch Eisenhydroxyd oder Carbonate sind vermeidlich, wenn das Wasser unter Luftabschluß und unter Vermeidung eines Kohlensäureverlustes in die Flaschen gefüllt wird. Schwefelwasserstoff bildet sich durch Reduktion von Sulfaten durch organische Substanzen und ist als normaler Quellbestandteil zu betrachten. Bei einzelnen Wassern ist der Geruch nach Jodoform bemerkbar, das der Einwirkung von Sauerstoff auf Jodkalium und des dabei gebildeten Jodes auf Carbonat und organische Substanz seine Entstehung verdankt, und dessen Bildung durch Ausschluß von Luft, Licht und Wärme verhindert werden kann. *C. Mai.*

Verfahren zur Herstellung eines milchzuckerarmen Milchpräparats. (Nr. 166 847. Kl. 53e. Vom 20./9. 1904 ab. Samuel Ridgway Kennedy in Philadelphia.)
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines michzuckerarmen Milchpräparates unter gleichzeitiger Gewinnung von Milchzucker, darin bestehend, daß man pasteurisierte Milch bis auf

Digitized by Google

11—27° Bé. am besten im Vakuum eindampft, sie dann abkühlt und bei etwa 0° längere Zeit stehen läßt, den auskristallisierten, einen Teil der Milchsalze enthaltenden Milchzucker durch Filtration abtrennt, eventuell durch Waschen mit kaltem, alkalisch gemachtem Wasser von Eiweißstoffen befreit und das Filtrat von dem Milchzucker bis auf einen beliebigen Grad weiter konzentriert. —

Durch die Entfernung des Milchzuckers wird ein Produkt von gleichmäßiger öliger Beschaffenheit, ohne den gewöhnlichen griesigen und widerlich süßen Geschmack, erhalten. Letzterer tritt tritt auch nach längerer Zeit nicht auf, auch jeder brenzliche Geschmack fehlt. Eine zur Ausführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift dargestellt. *Karsten.*

Dasselbe. (Nr. 166 848. Kl. 53*e*. Vom 20./9. 1904 ab. Derselbe. Zusatz zum vorst. Patente.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 166 847 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines milchzuckerarmen Milchpräparates, dadurch gekennzeichnet, daß in beliebiger Weise die Sahne von der Milch abgeschieden, letztere in der in dem Hauptpatent angegebenen Weise kondensiert und dann die Sahne wieder mit der kondensierten Milch dadurch innig vermischt wird, daß beide in einem hohen Vakuum, ohne Kochen, in fein verstäubtem Zustande gegeneinander geführt werden. —

Durch das Verfahren werden der kondensierten Milch der Geruch und die flüchtigen Öle der frischen Milch erhalten. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift dargestellt. *Karsten.*

Ausführungsform des aus der Patentschrift 103 156 bekannten Verfahrens zur Gewinnung eines aus Albumin und Kasein bestehenden Produkts für Backzwecke. (Nr. 166 849. Kl. 53*i*. Vom 20./1. 1905 ab. Gebr. Schredelseker in Horchheim b. Worms.)

Patentanspruch: Ausführungsform des aus der Patentschrift 103 156 bekannten Verfahrens zur Gewinnung eines aus Albumin und Kasein bestehenden Produkts für Backzwecke, dadurch gekennzeichnet, daß man der Magermilch entweder kurz vor dem Labzusatz oder nach demselben, und zwar nach erfolgter Gerinnung des Kaseins, flüssiges Eigelb zusetzt. —

Der Zusatz von Eigelb hat den Vorteil, daß das Produkt das Gebäck besser auftreibt, es gelb färbt und mürbe macht. Diese Eigenschaften des Eigelbes sind an sich bekannt, können aber nicht erreicht werden, wenn man dem ohne Eigelbzusatz fertiggestellten Produkt getrocknetes Eigelb beimischt, weil eine solche Mischung sich nicht hält. Konservierungsmittel können nicht verwendet werden, ohne die Brauchbarkeit zu beeinträchtigen. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines Teeextraktes in fester Form. (Nr. 166 770. Kl. 53*k*. Vom 11./10. 1902 ab. John Roger in London und Montague Kelway Bamber in Colombo [Ceylon].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Teeextraktes in fester Form, dadurch gekennzeichnet, daß der in bekannter Weise gewonnene flüssige Teeextrakt auf eine so niedrige, über dem Gefrierpunkt des Wassers liegende Temperatur abgekühlt wird, daß ein aus Teïn, Tannin und den übrigen wichtigen Bestandteilen des Teeblattes bestehender Niederschlag erhalten wird, welchen man, wie üblich, von der Flüssigkeit trennt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Gewinnung des ersten Niederschlags erhaltene Lösung konzentriert und nochmals dem unter 1. angegebenen Verfahren unterworfen wird. —

Die Teeblätter werden etwa 5 Minuten lang mit Wasser von 82—100° getränkt und dann ausgepreßt. Das trübe Extrakt wird bei 94—100° in einer Zentrifuge von den festen Verunreinigungen befreit, die gereinigte Flüssigkeit wird bis auf etwa 0,5° abgekühlt, wo sich das Tannin, Teïn und die anderen Bestandteile des Teeblattes ausscheiden. Der abzentrifugierte Niederschlag wird getrocknet und besitzt das Aroma und den Geschmack des Tees in vollem Maße. *Wiegand.*

Verfahren zur Reinigung von Wasser durch Permanganate bei gleichzeitiger Zuleitung des elektrischen Stroms. (Nr. 166 625. Kl. 85*a*. Vom 10./2. 1903 ab. Eugène Pellas und Julien Legrand in Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Reinigung und Entkeimung von Wasser durch alkalische oder erdalkalische Permanganate, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser mit einem Zusatz von wasserlöslichem Permanganat versehen und gleichzeitig der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird, worauf die Niederschläge abfiltriert werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überschuß von Permanganat gegeben wird, der durch die Elektrolyse als unlösliches Manganoxyd niedergeschlagen wird und durch Filtration ausgeschieden werden kann. —

Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes zersetzen sich die dem Wasser beigemengten Permanganate sehr schnell, und es wird Übermangansäure, sowie auch Alkali frei. Die sehr unbeständige Übermangansäure oxydiert alle organischen Stoffe, während die überschüssige Übermangansäure sich zersetzt und in Form von unlöslichen Manganoxyden niederschlägt. *Wiegand.*

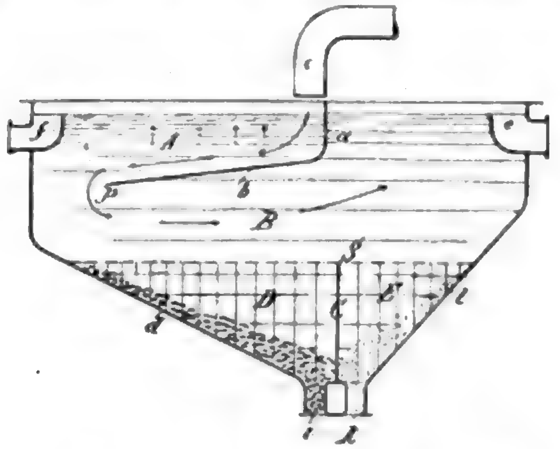
Klärapparat, insbesondere für Abwässer. (Nr. 165 406. Kl. 85*c*. Vom 11./12. 1904 ab. Paul Heyer in Prag-Smichow.)

Patentanspruch: Klärapparat, insbesondere für Abwässer, gekennzeichnet einerseits durch eine in den Klärbehälter eingebaute, von dem senkrechten Eintritt (a) ab schwach geneigte Wand (b), welche den von der Flüssigkeit durchströmten Raum des Klärbehälters in zwei gegenzügige Kanäle (A und B) teilt, und andererseits durch die gegenüber der Ablenkungsstelle (p) befindliche, sanft abfallende Gefäßwandung (d), zu dem Zwecke, in dem Raume (A) zunächst die spezifisch leichteren Stoffe an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen zu lassen und abzuleiten und darauf die spezifisch schwereren Teile aus der aus ihrer Einströmungsrichtung abgelenkten, in bekannter Weise oberhalb einer ruhenden Flüssigkeitsschicht (C) wandernden Flüssigkeit (B) zu Boden sinken zu lassen und ferner die Abscheidung der schweren Teile dadurch zu beschleunigen, daß der von der Ablenkungsstelle (p)

Digitized by Google

abfließende Strom durch die in diesem Teile sanft abfallende Gefäßwandung (d) eine Querschnittsvergrößerung erfährt und verlangsamt wird. —

Dadurch, daß die wandernde Schicht in einem absichtlich verlangsamten tiefen Strom fließt, wird auch mit kleinen Behältern ein gutes Ergebnis erzielt, während bei der bisherigen Ausbreitung in



dünner Schicht unter möglichster Vergrößerung der Ausscheidungsfläche keine Gewinnung sämtlicher in der Flüssigkeit enthaltenen Stoffe erzielt werden konnte, weil die nachfließende Schicht auch die noch in Ausscheidung begriffenen Stoffe mit abführte. *Karsten.*

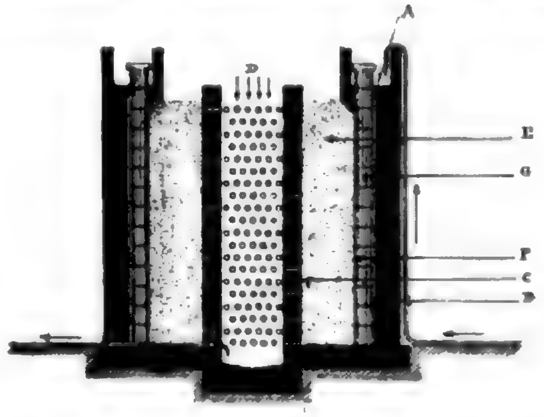
Tropfvorrichtung für Abwässerreinigungsanlagen. (Nr. 166 693. Kl. 85c. Vom 1./3. 1904 ab. Gustav Schulze in Groß-Lichterfelde-West.)

Patentanspruch: Tropfvorrichtung für Abwasserreinigungsanlagen mit einem die Flüssigkeit aufnehmenden Überlaufbehälter, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks selbsttätiger Regulierung der Berieselung entsprechend der zugeführten Menge und der spezifischen Zusammensetzung der Flüssigkeit an dem Überlaufbehälter nach unten durchgebogene, über den Filterkörper sich erstreckende Drähte befestigt und an den äußeren Enden derselben ein Knick oder verstellbare Klammern oder Zäpfchen angebracht sind. —

Die Aufgabe ist, bei biologischen Oxydationskörpern eine gleichmäßige, tropfenweise Berieselung der Körper zu schaffen. Nach der vorliegenden Erfindung soll das Abwasser an den Drähten herabrinnen, so daß die Wassertropfen früher oder später, d. h. an einer von dem Überlaufbehälter näher oder weiter abgelegenen Stelle abtropfen. Der an dem Draht übrig bleibende Wassertropfen fließt am Draht weiter und wird durch Zuführung neuer Flüssigkeitsmenge allmählich wieder derartig größer, daß der sich neu bildende Wassertropfen an einer anderen Stelle des Drahtes abtropft. Die Biegungen usw. des Drahtes können je nach Art und Zusammensetzung der in Tropfen überzuführenden Flüssigkeit geändert werden. *Wiegand.*

Vorrichtung zur chemischen, mechanischen und biologischen Reinigung von Wasser. (Nr. 165 414. Kl. 85c. Vom 9./8. 1904 ab. Dr. Friedrich Wilhelm Dünkelberg in Wiesbaden.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur chemischen, mechanischen und biologischen Reinigung von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß an dem inneren Umfange eines aus wasserdichtem Material hergestellten und oben eine Verteilungsrinne (A) für das zu reinigende Wasser tragenden Zylinders (B) zwecks gleichmäßiger Verteilung und Vorfiltrierung des zu reinigenden Wassers mit feinen Öffnungen ausgestattete, zweckmäßig aus Metall gebildete Rohre (F) ange-



ordnet sind, welche mit übereinandergeschichteten, senkrecht stehenden, kurzen Drainröhren (G) aus Ton oder dgl. gefüllt sind, innerhalb der Verteilungsrinne (A) über deren Boden etwas hinausragen und zwischen sich und einem mit Drainröhren (D) versehenen zweiten Zylinder (C) die Filterschicht (E) einschließen. —

Das rohe, in den Trog (A) geflossene Wasser setzt in der Ruhe seine gröberen Sinkstoffe ab, die zeitweilig entfernt werden können, und kommt dann in den Metallröhren (F) mit den Drainröhren (G) in innige Berührung, welche vermöge ihrer großen Absorptionskraft für tonig-lehmige Teile und gelöste Salze auch die feinsten Sinkstoffe festhalten. Erst nach dieser doppelten mechanischen Vorreinigung gelangt das Wasser durch enge Schlitze, fein verteilt, in das eigentliche Filtermaterial, und zwar zuerst in die Koksschicht, die ihrer starken Porosität halber eine sehr große Absorptionsfläche für die schädlichen Beimengungen darbietet, und die gelösten organischen Stoffe unter Mithilfe aerober Bakterien zersetzt. Hierauf gelangt das verbesserte Wasser in eine feine Sandschicht, die ein längeres Verweilen des Wassers in der Koksschicht verursacht. Die Bildung einer Filterhaut, an der feinen Sandschicht, unterstützt ebenfalls die Reinigung. Eine weitere größere Sandschicht läßt das Wasser rascher in die Drainröhren des inneren Sammelzylinders gelangen. *Wiegand.*

Verfahren zur Abtötung schädlicher Lebewesen in geschlossenen Räumen unter gleichzeitiger Desinfektion dieser Räume durch Gasgemische. (Nr. 165 354. Kl. 45*l*. Vom 24./6. 1902 ab. Dr. F. Sauer in Potsdam.)

Patentanspruch: Verfahren zur Abtötung schädlicher Lebewesen in geschlossenen Räumen unter gleichzeitiger Desinfektion dieser Räume durch Gasgemische, welche spezifisch schwerer als Luft sind, dadurch gekennzeichnet, daß diese Gemische dem zu behandelnden Raume von der tiefsten Stelle aus zugeführt werden. —

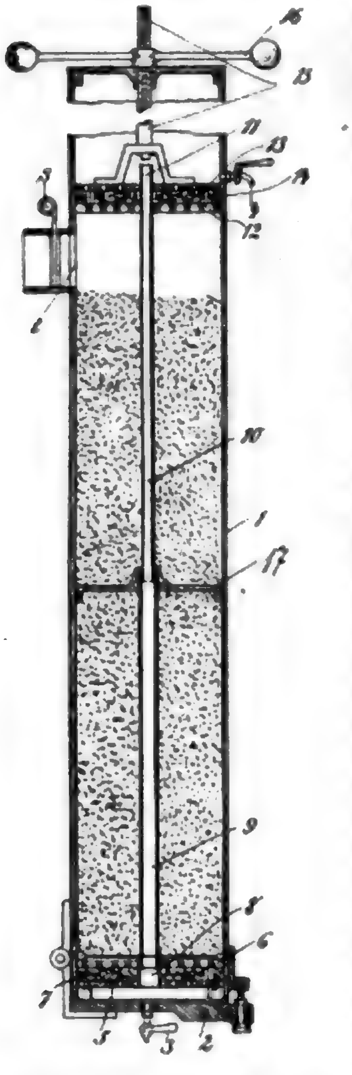
Das Verfahren sichert das Eindringen der tötlichen Gase in alle Räume, was bei den auf Mischung dieser Gase mit der Luft beruhenden Verfahren nicht der Fall war. Durch die Verdrängung der Luft

Digitized by Google

nach oben hin werden gleichzeitig die zu vernichtenden Tiere ebenfalls zunächst nach oben getrieben, so daß ihr Einsammeln oder auch Einfangen erleichtert wird. Durch Zurücksaugen des Gases in die Zuführungsleitung wird die vollständige Wiedererfüllung des Raumes mit frischer Luft gesichert. Ein Zusatz von desinfizierenden Gasen zu den speziellen schweren Gasen braucht nur so gering zu sein, daß die Verdrängungskraft des Gemisches so gut wie nicht verändert wird. *Karsten.*

Vorrichtung zur Absonderung des Klärschlammes aus Abwässern in wasserarmem Zustande. (Nr. 165 413. Kl. 85c. Vom 24./3. 1904 ab. Gesellschaft für Abwasserklärung m. b. H. in Berlin.)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Absonderung des Klärschlammes aus Abwässern in wasserarmem Zustande, gekennzeichnet durch einen von zwei ineinanderschiebbaren Rohren (9 und 10) in der Mitte durchzogenen Sinkkasten (1), von denen das einschiebbare Rohr (10) in seinem oberen Teil eine Preßvorrichtung trägt, welche zwischen zwei gelochten Platten (12 und 13) eine für Wasser durchlässige Filterschicht (14) aus Torf oder dgl. enthält, während das andere Rohr (9) in eine gleichgestaltete, am Boden des Sinkkastens vorgesehene Filtervorrichtung mündet, so daß beim Niederschrauben der das verschiebbare Rohr (10) und die Preßvorrichtung (12, 13, 14) in der unwirksamen Lage festhaltenden Schraubenspindel (15, 16) das aus dem Schlamm ausgepreßte Wasser durch am Ende des verschiebbaren Rohres (10) über der Preßvorrichtung vorgesehene Löcher (11) tritt und durch die Rohre (10, 9) und den am Boden vorgesehenen Ablaßhahn (3) abläuft, ohne daß beim Pressen der weiche Schlamm durch die Preßvorrichtung hindurchtreten kann.



Wiegand.

I. 8. Elektrochemie.

F. Haber und **A. Moser. Das Generatorgas- und das Kohlenelement.** (Z. f. Elektrochem. **11**, 593 bis 609. 8./9. [3./8.] 1905. Karlsruhe.)

Kohle oder Kohlenoxyd und Sauerstoff unter Erzeugung elektrischer Energie zu vereinigen, ist bis jetzt trotz vielfacher Versuche nicht geglückt. Die Verwirklichung des Kohlenelements wäre wegen der großen Reaktionsträgheit von Kohle (und CO) gegen Luftsauerstoff nur bei höheren Temperaturen zu erreichen. Die Verff. haben als Elektrolyt Glas benutzt, das oberhalb 400° den Strom genügend gut leitet. Sie verwandten ein außen und innen mit Platinschwamm überzogenes Reagensrohr; die Stromableitung von den Platinüberzügen erfolgte mittels Platindrahtbürsten. In das innere des Reagensrohrs wurde Luft oder Sauerstoff, außen ein Gemisch von CO_2 und CO vorbeigeleitet. Die ganze Vorrichtung befand sich in einem Glasmantel, der durch siedenden Schwefel (444°) oder Schwefelphosphor (518°) auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Thermodynamisch lassen sich Formeln ableiten, nach denen man die maximale Arbeit der Reaktionen $CO + O = CO_2$ und $CO_2 + C = 2CO$ für beliebige Temperaturen berechnen kann. Die so berechneten Werte stimmten innerhalb der Versuchsfelder mit den an der beschriebenen Vorrichtung gemessenen elektromotorischen Kräften überein. Auch die Einflüsse, die durch Änderung der Kohlenoxyd-, Sauerstoff- oder Kohlensäurekonzentration hervorgerufen wurden, entsprachen sehr gut der thermodynamischen Theorie. Durch Verwendung konz. Kohlenoxyds bringt man den Übergang des Generatorgaselements in das Kohlenelement hervor. Auch die Knallgaskette kann mit Glas als Elektrolyt bei hoher Temperatur in der gleichen Weise gemessen werden. Allerdings wurde hierbei keine ganz genügende Übereinstimmung mit der Theorie erzielt: an Stelle des berechneten Werts von 1,153 Volt wurde der Wert 1,190 Volt gefunden. Die Aufklärung dieser Differenz soll durch weitere Versuche angestrebt werden. *Dr—*

Julian Zedner. Über die chemische Zusammensetzung der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edisonakkumulator. (Z. f. Elektrochem. **11**. 809—813. 7./11. [21./10.] 1905. Göttingen.)

Das auf chemischem Wege durch Oxydation mittels Chlor in Kalilauge auf einem vernickelten Nickelblech erzeugte Nickeloxyd zeigte gegen Zink eine Spannungsdifferenz von 1,74—1,79 Volt, denselben Wert, den auch die positive Jungner-Edisonplatte liefert. Andererseits gab auch das anodisch aus schwach alkalisch gehaltener Nickellösung abgeschiedene Nickeloxyd, das der Analyse zufolge sich als Ni_2O_3 erwies (Wassergehalt schwankend von 1—11 H_2O), denselben Potentialwert (1,757 Volt). In dem genannten Akkumulator ist sonach kein höheres Oxyd des Nickels als Ni_2O_3 wirksam. *Dr—*

Erwin S. Sperry. Die Fabrikation von Nickelanoden. (The Brass World and Platers Guide **1**, 327—336. Oktober 1905.)

Verf. gibt eine erschöpfende Darstellung der amerikanischen Nickelanodenindustrie. Die verschiedensten Arten des im Handel vorkommenden Nickels werden besprochen, die beim Gießen der Anoden benutzten Formen, der Einfluß von Verunreinigungen, das Walzen von Nickelanoden. Als neue Anodenformen werden die von H. L. Haas von der Zucker und Levelt und Loeb Co. in New-York ersonnene gewellte Anode und die von H. E. Starrett von der Hanson und Van Winkle Co.

Digitized by Google

in Newark, Neu-Jersey, erfundene elliptische Anode erwähnt. Nickelanoden werden gegenwärtig in fünf Qualitäten hergestellt, deren Nickelgehalt sich auf 92—97 bzw. 90—92, bzw. 85—87, bzw. 82—84 und bzw. 80—82% stellt. Verf. gibt die folgenden von ihm erhaltenen Analysenresultate von Nickelanoden:

	90%ige Anode	85%ige Anode	80%ige Anode
Nickel	90,13%	81,11%	77,72%
Eisen	4,67%	12,15%	15,16%
Zinn	3,20%	4,01%	3,89%
Silicium . . .	1,12%	1,56%	2,17%
Kupfer . . .	0,09%	0,19%	0,11%
Kohlenstoff. .	0,79%	0,98%	0,95%
Mangan . . .	—	—	—
Aluminium . .	—	—	—

D.

K. Elbs. Über Nichtbleiakkumulatoren. (Z. f. Elektrochem. **11**, 734—735. 27./10. 1905. Gießen.)

Von den zwei in letzter Zeit bekannt gewordenen Nichtbleiakkumulatoren, dem Jungner-Edisonschen und dem Cersulfatakkumulator von Auer v. Welsbach, wird der erstere näher besprochen. Als negative Platte dient bei diesem Eisen als positive Nickeloxyd, Elektrolyt ist Alkalilauge, die sich am chemischen Prozeß nicht beteiligt, sondern nur den Strom leitet. Damit das Eisen in der Lauge nicht passiv wird, muß es in geeigneter Weise vorbehandelt werden: man verwendet zweckmäßig Eisenfeile, die erst geglüht, dann reduziert und schließlich kathodisch polarisiert ist. Bei der Entladung geht das Eisen in ein Oxyd über, und zwar wahrscheinlich in die Oxydulform $Fe(OH)_2$. Die positive Platte ist $Ni(OH)_3$ (mit Graphit gemengt); bei der Entladung ensteht stets $Ni(OH)_2$. Der Akkumulator arbeitet sonach im Sinne der Gleichung: $Fe + 2Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$. Ladung und Entladung verläuft bei den positiven Platten vollkommener als bei den negativen, doch wurde auch hier schon bei mäßigen Stromdichten geringe Sauerstoffentwicklung beobachtet. Auch wächst die Kapazität nicht bei öfterem Laden und Entladen; die aktive Masse bleibt stets nur eine dünne Schicht auf der Oberfläche. Kobalt an Stelle von Nickel ist nicht brauchbar, da dessen Hydroxyde in Alkalilauge zu löslich sind. *Dr—*

Gräfenberg. Über Nichtbleiakkumulatoren. (Z. f. Elektrochem. **11**, 736—739. 27./10. 1905. Kalk bei Köln.)

Zur Ergänzung der Untersuchung von Elbs (s. vorst. Ref.) macht der Verf. einige nähere Angaben über die Herstellung des Jungnerschen Akkumulators in den Kölner Akkumulatorenwerken in Kalk. Eine Zelle wiegt 3 kg. Als Elektrolyt dient möglichst reine 20%ige Kalilauge, der Eisenmasse sind 10%, der Nickelmasse 40% vernickelter Graphit zugesetzt. In vierstündiger Entladung gibt die Zelle 35—40 Ampèrestunden mit einer mittleren Klemmspannung von 1,23 Volt, also 16—18 Wattstunden pro kg Gesamtgewicht. Das Volumen der Zelle beträgt 2,9 l pro 100 Wattstunden gegen 1,4 l beim Bleiakkumulator. Ruhespannung 1,35 Volt. Bei der Ladung steigt die Spannung auf 1,7—1,8 Volt, wobei ziemlich lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Die Abnahme der Kapazität mit zunehmender Stromdichte ist äußerst gering; das Hauptanwendungsgebiet des Nickel-Eisenakkumulators wird daher dort sein, wo eine große Beanspruchung notwendig ist. Wegen der frühzeitig einsetzenden Gasentwicklung bei der Ladung ist es unmöglich, das Ende der Ladung messend festzustellen, und daher ist die Bestimmung des Nutzeffektes sehr schwierig. In der Praxis wird man kaum einen höheren Nutzeffekt als 40% in Wattstunden erzielen, da man ein starkes Überladen nicht vermeiden kann. Über die Haltbarkeit im Dauerbetriebe liegen noch keine ausreichenden Erfahrungen vor. Die Nickelelektrode ist sehr beständig, die Eisenelektrode weniger; letztere verliert nach 200 Entladungen bis 17% ihrer anfänglichen Kapazität. *Dr—*

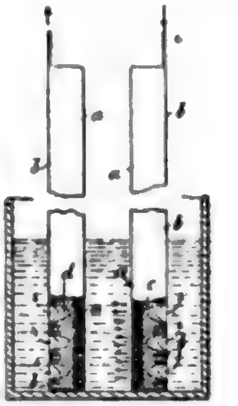
Nickelsauerstoffverbindungen enthaltende und mit besser leitenden Stoffen versetzte wirksame Masse für positive Polelektroden von alkalischen Sammlern. (Nr. 166 369. Kl. 21*b*. Vom 11./12. 1904 ab. Thomas Alva Edison in Llewellyn Park [V. St. A.].)

Patentanspruch: Nickelsauerstoffverbindungen enthaltende und mit besser leitenden Stoffen versetzte wirksame Masse für positive Polelektroden von alkalischen Sammlern, gekennzeichnet durch die Beimischung von Wismuthydroxyd, die entweder gleichzeitig mit der Fällung der Nickelmasse oder nach deren Herstellung erfolgt ist. —

Der Zusatz von Wismuthydroxyd erhöht die Kapazität der Masse bis zu 20%, was nicht zu erwarten war, da Wismuthydroxyd allein als depolarisierendes Material praktisch wertlos ist. *Karsten.*

Aufbau von Sammlern mit Elektroden der durch Patent 139 805 geschützten Art. (Nr. 166 316. Kl. 21*b*. Vom 16./7. 1904 ab. Albert Ricks in Groß-Lichterfelde.)

Patentanspruch: Aufbau von Sammlern mit Elektroden der durch Patent 139 805 geschützten Art, dadurch gekennzeichnet, daß die mit zahlreichen Lochungen versehenen und zweckmäßig gewellten, nichtleitenden Masseträger jedes Elektrodenpaares einander zugekehrt sind, damit die entwickelten Gase vorwiegend auf der dem Stromweg im Elektrolyten abgekehrten Seite der Elektrode durch die die ableitende Metallplatte durchsetzenden und tief in die wirksame Masse eingesenkten Gruben entweichen. —

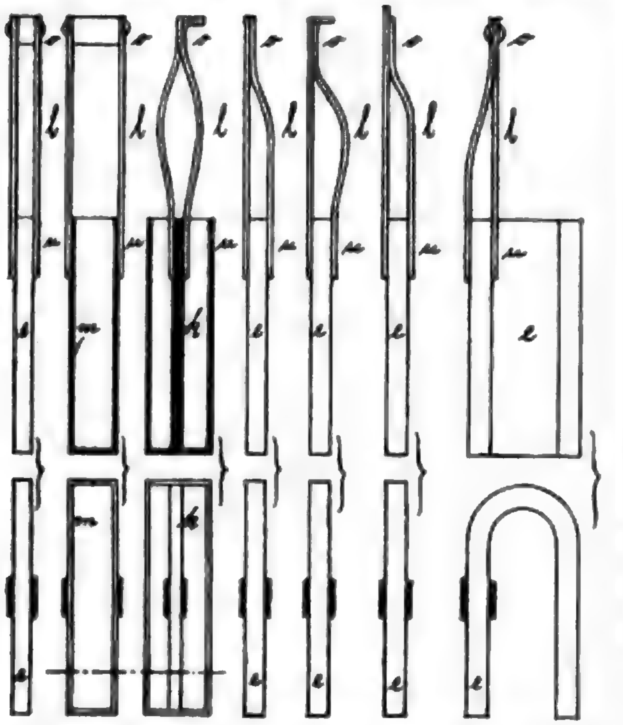


Die Elektroden nach Patent 139 805 sind in der Weise abgeändert, daß der Masseträger vielfach gelocht wird und eine wellenförmige Oberfläche erhält. Infolge der zahlreichen, tief eingesenkten Gruben haben die Gasblasen in der Masse nur einen kurzen Weg zurückzulegen, so daß keine zerstörende Einwirkung auf die Masse zu befürchten ist. *Karsten.*

Digitized by Google

Ableitung für hängende Elektroden, mittels welcher letztere zugleich in einer Klemmvorrichtung befestigt werden können. (Nr. 166 450. Kl. 21*b*. Vom 15./8. 1903 ab. Ernst Wiechmann in Tempelhof b. Berlin.)

Patentanspruch: Ableitung für hängende Elektroden, mittels welcher letztere zugleich in einer Klemmvorrichtung befestigt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus zwei zweckmäßig strebenartig gestalteten Lamellen gebildet wird, die an dem einen Ende mit der zwischen ihnen befindlichen Elektrode verlascht werden, zum



Zwecke, unter verhältnismäßig geringem Materialaufwand seitliche Schwankungen der Elektroden möglichst zu verhindern. —

Die Lamellen bilden mit der Elektrode zusammen ein Trägersystem, welches seitliche Schwingungen und Berührung der Elektroden ausschließt. Bei Aufhängung an nur einem Ableitungsstreifen müßte dieser eine größere Stärke und größeren Querschnitt erhalten, als für die zulässige Betriebsstromstärke hinsichtlich der Temperaturerhöhung und des Spannungsverlustes erforderlich ist. *Karsten.*

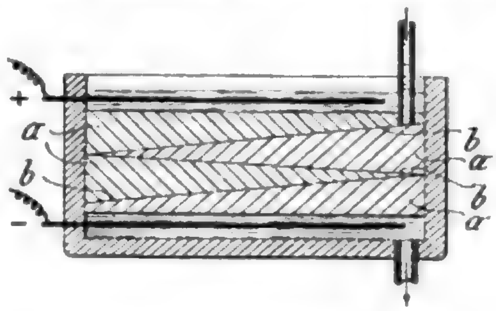
Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragmen ausgerüsteten Zellen. (Nr. 162 361. Kl. 12*h*. Vom 23./4. 1903 ab. Konsortium für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg.)

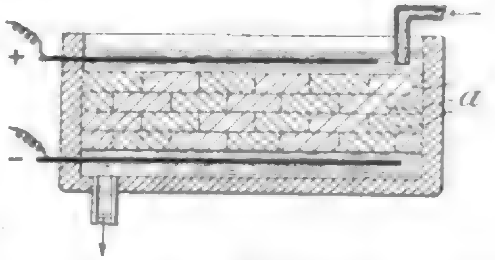
Patentanspruch: 1. Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragmen ausgerüsteten Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke einer gründlichen Auslaugung des Diaphragmas von kathodischen Reaktionsprodukten frischer Elektrolyt vom Anodenraume her oder von dem ihm zunächst liegenden Teile des Diaphragmas her durch innerhalb des Diaphragmas senkrecht oder nahezu senkrecht zur Bewegungsrichtung der Diffusionslinien verlaufende Kanäle oder dgl. im Zickzack in den Kathodenraum geführt wird.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß keilförmige Diaphragmenblöcke in der Weise übereinander gelegt werden, daß die zwischen ihnen befindlichen Spalten einen zickzackförmigen Weg für den an der Anodenseite zugeführten Elektrolyten bilden.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß rechtwinklige Diaphragmenblöcke, nach Art eines Ziegelmauerwerkes gegeneinander versetzt, übereinander geschichtet werden, so daß der von der Anodenseite einströmende Elektrolyt auf seinem Wege zum Kathodenraume die einzelnen Diaphragmenblöcke allseitig umspülen muß. —

Das Verfahren hat nicht die Übelstände der älteren, die darin bestehen, daß bei dem Durchpressen von Flüssigkeit vom Anodenraum in den

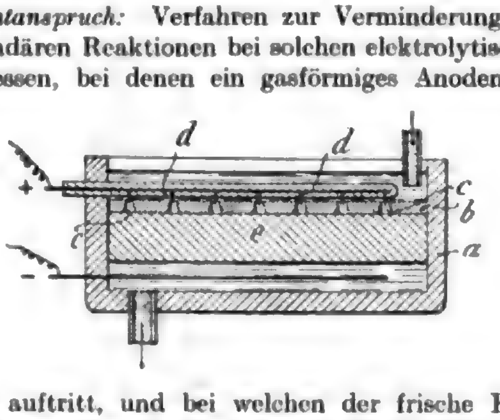




Kathodenraum durch hydrostatischen Überdruck hohe Pressungen erforderlich sind, denen die Diaphragmen auf die Dauer nicht widerstehen können, während bei Anordnung eines dauernd durchspülten Mittelraumes die in diesen Mittelraum diffundierenden Produkte verloren gehen. *Karsten.*

Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei elektrolytischen Prozessen. (Nr. 164 720. Kl. 12*h*. Vom 23./4. 1903 ab. Dasselbe.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei solchen elektrolytischen Prozessen, bei denen ein gasförmiges Anodenpro-



dukt auftritt, und bei welchen der frische Elektrolyt zunächst in einen der Anode benachbarten, der elektrolytischen Wirkung fast vollständig entzogenen Raum einströmt, dadurch gekennzeichnet, daß dem frischen Elektrolyten der Eintritt in den der Stromwirkung unterworfenen Raum nur durch enge Öffnungen oder Schlitze eines nicht leitenden flüssigkeitsundurchlässigen Körpers gestattet ist.

Digitized by Google

in welche auch die Anoden derart hineinragen, daß sie fortwährend von ziemlich rasch gegen die Kathode hin strömendem Elektrolyten umhüllt sind, welcher die zur Anode wandernden Kathodenprodukte von den Anoden zurückdrängt. —

Das Verfahren ermöglicht die schnelle Entfernung der Reaktionsprodukte, so daß sie nicht an die entgegengesetzte Elektrode gelangen können. Bei den bisher vorgeschlagenen Vorrichtungen wurde keine genügende Bespülung der Anode erzielt. Bei e wird zweckmäßig ein Diaphragma eingeschaltet, um schädliche Strömungen zu vermeiden.

Karsten.

II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

Albert Vesterberg. Zur Kenntnis der Koniferenharzsäuren. V. (Berl. Berichte **38**, 4125—4132 1./12 1905 Ultuna, Upsala, November 1905.) Aus Galipot und Bordeauxkollophonium läßt sich Dextropimarsäure und Abietinsäure isolieren. Ist der Gehalt an Abietinsäure im Harz nur gering, so kann man Pimarsäure leicht durch Auflösen in heißem Ammoniak und Stehenlassen bis zur Kristallisation als ein in Nadeln sich abscheidendes Ammoniumsalz charakterisieren, während Abietinsäure mit Ammoniak nur eine nicht kristallisierende gelatinöse Seife liefert. Ist der Gehalt an Abietinsäure groß, so muß vorher durch oftmaliges Umkristallisieren aus 85%igem Alkohol die Pimarsäure angereichert werden. Das Vorkommen von Dextropimarsäure im Harz von Pinus Pinaster Sol. (syn. Pinus maritima Poiret) und Pinus sylvestris L. ist nachgewiesen, im Harz von Abies excelsa D. C. (syn. Picea vulgaris Linck) wahrscheinlich.

Massot.

A. Tschirch und **A. B. Stevens. Untersuchungen über die Sekrete. 74. Über den Japanlack Ki-urushi.** (Ar. d. Pharmacie **243**, 504—553. 6./11. [29./9.] 1905. Bern.) Jedem sind die wundervollen japanischen Lackarbeiten bekannt. Japanlack ist der Milchsaft des Lackbaumes, Rhus vernicifera DC., Urushi-no-ki, der in China und Japan kultiviert wird. Dieser Lack zeichnet sich durch große Härte ohne Sprödigkeit, einen Jahrhunderte überdauernden Hochglanz und eine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Agenzien wie siedendes Wasser aus. Nach Verff. Untersuchungen befinden sich im alkohollöslichen Anteile des Japanharzes Essigsäure und Urushin, aus dem sich durch Oxydation das Oxyurushin bildet. Beide Stoffe sind stickstoffhaltig und somit die ersten bekannt gewordenen Harzkörper, die Stickstoffe enthalten. Durch diese Eigenschaft behalten diese Substanzen eine Sonderstellung, wie auch das Sekret selbst, der Japanlack, eine solche unter den Sekreten einnimmt. Der ursprüngliche Harzkörper ist sehr unbeständig, resp. sehr leicht oxydabel. Am raschesten erfolgt die Oxydation durch die Lakkase in Gegenwart von Wasser und Luft oder beim Verarbeiten des von der Lakkase abgetrennten Harzkörpers. Im alkoholunlöslichen Anteile sind die giftige nicht flüchtige, lokalwirkende Substanz des Japanlackes, das Lackgift, das die sogenannte Lackkrankheit, Hautentzündungen, zur Folge hat, ferner ein Gummi (Lackgummi) und die Lakkase vorhanden. Gummi und Enzym sind miteinander verbunden und nicht trennbar, weshalb der Nachweis des Gummis indirekt geführt wurde. Die Lakkase-Gummimischung liefert beim Schmelzen mit Ätzkali nicht Ammoniak sondern Pyrrol. Die Oxydase, das oxydierende Ferment des Japanlackes, ist, sowie alle anderen Enzyme, noch nicht in reiner Form erhalten worden. Lakkase ist ein lösliches, oxydierendes Ferment, das auch in vielen anderen Pflanzen, besonders Pilzen (Pilzlakkase) sich vorfindet, und es ist nicht ausgeschlossen, daß in der Lakkase ein Gemisch mehrerer Enzyme vorliegt. Der Pyrrolnachweis deutet auf die Verwandtschaft mit den Eiweißsubstanzen. Im trockenen Zustande ist Lakkase ziemlich widerstandsfähig, während sie in Lösung bereits durch Erwärmen auf 70° abgetötet wird. Nach Verff. bisherigen Ergebnissen stehen Gummi und Oxydase in irgend einer Beziehung zueinander. Es soll daher für die mit gummiartigen Substanzen vergesellschafteten Oxydasen vorläufig die Bezeichnung Gummasen (Gummienzyme, Gummioxydasen) benutzt werden, wonach die Lakkase eine Lackgummase wäre.

Fritzsche.

Louis Edgar Andés. Prüfung harz- und ölsaurer Verbindungen von Leinölfirnissen und flüssigen Trockenmitteln. (Chem. Revue **12**, 261—262. November 1905.) Von harzsauren Salzen kommen hauptsächlich die des Bleis und Mangans in Frage; ölsaure Salze, in Terpentinöl gelöst, kommen als Sikkative in den Handel. Die Präparate beider Gattungen sind ganz außerordentlich verschieden in ihrer Brauchbarkeit und Wirksamkeit. Zur Prüfung löst man entweder in nicht brechendem Leinöl (d. h. solchem, das bei 270 - 300° keine Ausscheidung gibt) oder in Terpentinöl. Die Lösung in Leinöl erfolgt bei gefällten harzsauren Salzen schon in der Kälte, bei geschmolzenen harzsauren und bei leinölsauren Salzen in der Regel erst etwa bei 140°; Lösungen in Terpentinöl sind nur in der Hitze zu erhalten. Von letzteren setzt man dann dem Leinöl geeignete Beträge zu. Die Proben läßt man in Flaschen 3—4 Tage bei mäßiger Wärme stehen und stellt dann ihre physikalische Beschaffenheit fest. Alsdann führt man Trockenproben aus, indem man Tropfen der Firnisse auf Glasplatten ausbreitet und nun in Luft stehen läßt. *Bo.*

Lösen von Leim und Zubereitung zum Gebrauch. (The Oil And Colourman's J. **28**, 1190. 21./10. 1905.) Der langsamen Methode des „Weichens" in kaltem Wasser zum Lösen des Leims stellt Verf. ein in Amerika verbreitetes Verfahren gegenüber. Danach wird der zerkleinerte Leim zu auf 37—55° erhitztes Wasser gegeben und die Mischung ca. 30—40 Minuten in steter Bewegung gehalten. Bei Anwendung von reinem, gemahlenem Leim ist sie schon in 5 Minuten gebrauchsfertig. Neben Zeitersparnis kommt noch in Betracht, daß man jeden beliebigen Kessel verwenden kann. Die Klebkraft wird nicht im

Digitized by Google

mindesten beeinträchtigt. Die Gewohnheit vieler Verbraucher von Leim, die Lösungen zu kochen, ist durchaus zu verwerfen, da hierdurch die Adhäsionskraft nicht vermehrt, sondern vermindert wird. Auch sollten stets reine, vollkommen lösliche Sorten genommen werden, nicht jene Mischungen mit Chemikalien, Antiseptika usw., die vielfach auf dem Markt anzutreffen sind. *Bucky.*

Verfahren zur Herstellung eines festen Pflanzenschleims. (Nr. 167 275. Kl. 22*i*. Vom 14./2. 1903 ab. G e r s o n & S a c h s e in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung neutralen Pflanzenschleims aus Stärke in fester Form, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke und stärkehaltige Materialien in 1%iger Natronlauge mazeriert und so lange mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln behandelt, bis die Masse, nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit Säure und Auswaschen des Aktionsmittels, in kochendem Wasser sowie in kalter Lauge löslich geworden ist.

Das neue Produkt ist im Gegensatze zu älteren frei von den angewendeten Chemikalien. Unter den beschriebenen Bedingungen wird nur die Hüllensubstanz der Stärkekörnchen, nicht aber die Stärkesubstanz selbst oxydiert. Wesentlich ist die Neutralisation der gebildeten Natron- oder Kalistärke, wodurch das Alkali in ein leicht auswaschbares Salz übergeführt wird. *Karsten.*

Verfahren zur Behandlung von Ölen für die Lack- und Firnisbereitung. (Nr. 161 941. Kl. 22*h*. Vom 2./10. 1902 ab. W i l h e l m T r a i n e in Wiesbaden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verhinderung der beim Erhitzen von fetten Ölen auf hohe Temperaturen auftretenden Abscheidungen bzw. der Bildung gelatinöser Massen, darin bestehend, daß den Ölen kleine Mengen von Alkalien, kohlensaurer Alkalien oder alkalischer Erden, insbesondere Kalk, zugesetzt werden. —

Zusätze von Alkali sind zwar schon verwendet worden, aber nur zur Abscheidung gewisser Beimengungen. Daß der Zusatz die Abscheidungen beim Erhitzen verhindert, die die Öle zur Herstellung von Firnissen und Lacken unbrauchbar machen, war bisher nicht bekannt. Es genügt meist ein Zusatz von $^1/_8$—$^1/_2$% Kalk oder entsprechenden molekularen Mengen anderer Alkalien. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse. (Nr. 166 563. Kl. 22*g*. Vom 1./12. 1904 ab. N o r d d e u t s c h e W o l l k ä m m e r e i u. K a m m g a r n s p i n n e r e i in Delmenhorst b. Bremen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer klaren, homogenen, flüssigen und flüssig bleibenden Anstrichmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man einerseits Kolophonium mit der maximalen Menge eines geeigneten Metalloxydes, besonders Zinkoxyd, unter eventuellem teilweisen Ersatz des Zinkoxyds durch Magnesia verseift, andererseits ein Neutralwollfett mit Gehalt an geringen Mengen von Magnesiaseife der Wollfettfettsäuren herstellt und das Gemisch der so gewonnenen Körper in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. schwerem Steinkohlenteeröl, auflöst. —

Die neue als Grundmasse für wetterfeste Farbenanstriche zu benutzende Anstrichmasse kann als Ersatzmittel für Leinöl und Leinölfirnis dienen, ist aber außerdem in bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen verseifende Agenzien diesen Mitteln noch überlegen, so daß also Anstriche auf stark alkalische, frische Kalk- und Zementwände gebracht werden können, außerdem auch ein Reinigen der fertigen Anstriche mit stark alkalischen Stoffen, wie Schmierseifen, Soda usw. ohne weiteres zulässig ist. Zu 1 T. präpariertem Wollfett werden $^1/_3$—1 T. Harz verwandt. Die aus dieser Masse durch Verseifen mit etwas Zinkoxyd erhaltene klare, gelbbraune Schmelze wird in 0,75—0,8% ihrer Gewichtsmenge schweren Steinkohlenteeröls aufgelöst. *Wiegand.*

II. 10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin.

Johannes Hirsch. Tetrachlorkohlenstoff im Vergleich zu Benzin bei der Extraktion. (Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 799. Oktober 1905.)

Verf. weist darauf hin, daß man bei einem Vergleich über den Wert von Extraktionsmitteln das Volumen derselben und ihre „Wärmeverhältnisse" in Rechnung stellen müsse. Er nimmt für CCl_4 als Verdampfungswärme 50 Kal., als spezifische Wärme 0,2, als Kp. 76° und als Dichte 1,6 an, dagegen für Benzin die Verdampfungswärme zu 80 Kal., die spezifische Wärme zu 0,5, die mittlere Siedetemperatur zu 115° und die Dichte zu 0,75. Als Anfangstemperatur wird 15° angenommen. Danach würden 100 l Tetrachlorkohlenstoff 9952 Kal. zur Verdampfung und die Dämpfe rund 225 l Kühlwasser von 15° zur Wiederverdichtung brauchen, während die entsprechenden Zahlen bei Benzin 9755 Kal. und 220 l Wasser sein würden. Da nun Tetrachlorkohlenstoff dreimal so teuer ist als Benzin und bei Knochenentfettung der Verlust an ersterem mehr als doppelt soviel beträgt als bei letzterem, so wird hierdurch der Gewinn an Versicherungsprämie bei Tetrachlorkohlenstoff gegenüber Benzin mehr als ausgeglichen, und die Arbeit mit Benzin muß als billiger bezeichnet werden. *Bo.*

M. Stern und **Otto Brücke. Tetrachlorkohlenstoff als technisches Fettlösungsmittel.** (Chem. Revue **12**, 236—237 [Oktober 1905]; 299—301 [Dezember 1905].)

Für das lange Wort „Tetrachlorkohlenstoff" scheint sich in der Technik der gekürzte Ausdruck „T e t r a" einzubürgern. Die V o r z ü g e dieses Extraktionsmittels sind die Feuersicherheit, die bessere Beschaffenheit des damit extrahierten Fettes wie der Rückstände, die Ersparnis an Dampf und Kühlwasser infolge des niedrigen Siedepunktes und der geringen spezifischen Wärme von CCl_4, und endlich die starke lösende Kraft der Flüssigkeit. Als N a c h t e i l e müssen aber die folgenden Eigenschaften genannt sein. Die Extraktionsanlage ist sehr teuer, weil der Tetrachlorkohlenstoff nicht mit Eisen in Berührung kommen darf, die Apparate also innen verbleit oder verzinnt sein müssen. Aber auch der Preis des Extraktionsmittels selbst ist recht hoch, was durch die stärker lösende Kraft des Tetrachlorkohlenstoffs dem Benzin gegenüber nicht

Digitized by Google

ausgeglichen wird. Nach Ansicht Sterns wird sich CCl_4 nur für sehr große Anlagen als Extraktionsmittel nutzbringend verwenden lassen, da hier der Nutzen der geringeren Feuerversicherungsprämie erheblich sein wird. Brücke ist der Meinung, daß man auch die Art der Fabrik in Rücksicht ziehen müsse. Eine Ölfabrik mit ihren großen Vorräten an feuergefährlicher Saat werde bei Einführung des minder gefährlichen Tetrachlorkohlenstoffs als Extraktionsmittel wesentlich größeren Nutzen haben, als eine Knochenfettextraktionsanlage, deren Rohmaterial nicht feuergefährlich und billiger sei, die auch nicht mit größeren Vorräten zu rechnen brauche. Trotzdem sei aber auch für Knochenentfettung bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff statt des Benzins ein erheblicher Nutzen zu erzielen, was Brücke durch eine ausführliche Berechnung belegt. Der Vorzug des „Tetras", auch feuchte Rohstoffe gut zu extrahieren, wird kurz erwähnt; als Grundbedingung einer nutzbringenden Anlage werden guter Tetrachlorkohlenstoff und vorzügliche Apparatur und Armatur angeführt. *Bo.*

E. Bertainchand und **R. Marcille. Versuche mit neuen Ölfabrikationsapparaten.** (Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 720—721, 741—742, 765—766, 781. September, Oktober 1905.)

Es handelt sich in der Hauptsache bei dieser Arbeit um die Gewinnung des Olivenöls. Die jetzt gebräuchlichen Verfahren der Ölgewinnung aus Oliven sind zeitraubend und unsparsam, erfordern auch zu viel Handarbeit. Sie werden zunächst beschrieben. Dann wird angeführt, daß die Versuchsölfabrik, die dem tunesischen Laboratorium für Ackerbau- und industrielle Chemie angegliedert ist, sich mit dem Studium von verbesserten Apparaten und Methoden beschäftigt habe, und es werden im einzelnen die folgenden besprochen. Die kontinuierliche Presse, System Colin, ist eine Neubelebung einer recht alten Idee (zuerst von Bessemer und Heywood angewendet). In einem liegenden Zylinder bewegt sich eine Transportschnecke derartig, daß sie die Olivenpülpe nach einem siebartig gelochten Teile des Zylinders hin befördert und hierbei so stark komprimiert, daß das Öl ausfließt, während die ausgepreßten Massen schließlich durch ein Mundstück ausgeworfen werden. Leider ist das Öl durch so feine Teilchen getrübt, daß Klärung durch Absitzen nicht erzielt werden kann. Die Rückstände enthalten nur 6—7% Öl (gegen 11—12% bei der jetzigen Preßmethode). — Der Zentrifugalseparator von Hignette hat den Zweck, das Öl vom Fruchtwasser zu trennen und ist den Zentrifugen zum Entrahmen der Milch nachgebildet. Er wird mit der von den Pressen ablaufenden Flüssigkeit und Wasser beschickt, macht 2700 Umdrehungen in der Minute und liefert vollständige Trennung. Doch ist das Öl noch milchig wegen eingemischter Luft, daher man ihm etwa 24 Stunden Ruhe gönnen muß, bis es geklärt erscheint. Eine neuere Anordnung des Apparates, die abgebildet ist, vermeidet auch diesen Übelstand. — Was endlich den gleichen Zwecken dienenden Ölabscheider von Moncada anlangt, so ist er nach dem Prinzipe der Florentiner Flasche eingerichtet und gestattet, eine Waschung des Öls auszuführen. Er scheint gute Leistungen zu zeigen. *Bo.*

Andrew Turnbull. Dorschlebertran und seine Verfälschungsmittel. (Collegium 1905, Nr. 159. 3./6.)

Verf. beschreibt die Gewinnung des in der Lederindustrie gebrauchten Lebertrans, seine Eigenschaften und die Änderungen, welche durch Fälschungsmittel hervorgerufen werden. Hauptsächlich kommt das Öl des Hai- und Alatfisches, Harzöl- und Mineralöl zur Fälschung in Frage, weniger Leinöl und Baumwollsamenöl des hohen Preises wegen. Der Nachweis von Fälschungen geschieht durch Bestimmung der physikalischen Konstanten, der Verseifungs-, der Jod- und Maumené- (Reaktionswärme mit konz. Schwefelsäure) und Säurezahl. Für besten unverfälschten Dorschlebertran gibt Verf. die folgenden Werte an, in Klammern sind die entsprechenden Zahlen für Alatöl, Leinöl, Harzöl und Mineralöl beigefügt. Spez. Gew.: 0,9279 bis 0,9342 (0,9330; 0,9320; 0,9600—0,9900; 0,8500 bis 0,9200). Brechungsindex: 1,4815—1,4834 (1,4823; 1,4834; —; —; Verseifungszahl: 186,1—189,5 (195,9; 185,6; —; —). Jodzahl: 162,6—172,7 (159,9; 177,6; —; —; Maumenézahl: 253,8 (292,3; —; —; —). Haifischöl erniedrigt besonders die Verseifungszahl, Alatöl erhöht die Maumenézahl, Harzöl erhöht das spez. Gew. und den Brechungsindex, erniedrigt die Verseifungszahl. Mineralöl erhöht den Brechungsindex und erniedrigt das spez. Gew. und die Verseifungszahl. Guter Tran darf namentlich bei mäßiger Temperatur beim Stehen kein festes Stearin ausscheiden. *Schröder.*

Franz Hartl. Fabrikation von Knochenöl. (Chem. Revue **12**, 214—216. September 1905.)

Das Knochenöl ist der durch Auspressen zu gewinnende flüssige Anteil des Knochenfetts, der als Schmieröl und in der Lederfabrikation verwendet wird. Seine Gewinnung soll in einem durch Skizze näher erläuterten Apparat geschehen. Extrahiertes Knochenfett wird durch Außendampf geschmolzen und nach einem Mischgefäße abgeseiht. Hierin wird das filtrierte Fett bei 60—70° mit einer kochsalzhaltigen Sodalösung gemischt (1500 kg rohes Fett, 15 kg 30°ige Sodalösung, $7^1/_2$ kg Kochsalz, 8 Stunden Umrühren). Hierauf läßt man auf 25—30° erkalten, fügt Kaliumbichromat ($7^1/_2$ kg) in gesättigter Lösung und nach einiger Zeit rauchende Salzsäure (23 bis 30 kg) hinzu und rührt fortgesetzt, bis ein grünlichweißer Schaum entstanden ist. Jetzt ist die Bleichung beendet, und eine Pumpe bringt den gesamten Inhalt des Mischbottichs auf zwei Waschbottiche mit Rührwerk und Dampfbrause. Der austretende Dampf wäscht das Fett, eine Wirkung, die dadurch vervollständigt wird, daß man mit Hilfe der Pumpe das Fett fortgesetzt absaugt und durch das Wasser wieder in die Waschbottiche preßt. Schließlich läßt man das Wasser ab und wiederholt dann die Waschung so oft und so lange, bis das Fett säurefrei geworden ist. Alsdann läßt man das Fett in einen Holzbottich mit Kühlschlange ab und bringt das erstarrte Fett in hydraulische stehende Pressen mit Filterplatten, die einen Druck bis 300 Atmosphären ausüben. Hier läuft das Knochenöl ab, das man in der Kälte in hohen Absitzgefäßen sich klären läßt. Die Knochenölausbeute beträgt 65 bis 70%, an kältebeständigem Öl (bei —15° noch

Digitized by Google

flüssig) nur 50%. Verwendbar ist nur solches Knochenfett, das sich überhaupt bleichen läßt; hiervon muß man sich durch Vorversuch überzeugen. *Bo.*

P. Krebitz. Das Münchner Glyceringewinnungs- und Verseifungsverfahren. (Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 893, 937, 957, 978, 997. November, Dezember 1905.)

Das Verfahren beruht auf der Kalkverseifung der Fette, die so zu leiten ist, daß eine poröse Kalkseife entsteht. Diese muß dann gemahlen und durch Auswaschen vom noch anhaftendem Glycerinwasser befreit werden, so daß sie höchstens noch 0,25% Glycerin enthält. Hierauf wird sie mit einer konz. Sodalösung versotten, so daß unlösliches Calciumcarbonat und lösliche Natronseife sich bilden. Ist der Umsatz beendet, so salzt man aus und erhält Kernseife, die höchstens 0,1% $CaCO_3$ enthält. Den Absatz von Calciumcarbonat muß man allerdings aufs sorgfältigste noch mit Sodalösung und heißem Wasser auswaschen, um Seifenverlusten vorzubeugen. Das ganze Verfahren läßt sich sowohl mit Dampf wie mit direktem Feuer ausführen. Verf. beschäftigt sich nun in seiner Arbeit hauptsächlich mit der historischen Entwicklung seiner neuen Methode etwa seit 1902 und mit Hervorhebung der Punkte, die bei technischer Ausführung am meisten zu beachten sind, wenn gute Betriebsresultate gezeitigt werden sollen. Er weist u.a. auf die Notwendigkeit der Verwendung von gutem, reinem Kalk (namentlich magnesiafrei), auf die Bedeutung der physikalischen Beschaffenheit der Kalkseife und die grundlegende Wichtigkeit einer völligen Auswaschung von Kalkseife und Calciumcarbonat hin. Ganz besonders wird schließlich betont, daß nur bei Beschaffung möglichst vollkommener Apparate (Stockwerksystem zur systematischen Glycerinauswaschung, Rückstandentseifung nach B. Hoffmann in Ratibor usw.) der höchste Nutzeffekt erzielt werden kann, so daß nicht mehr als 0,1% Fettverlust eintritt. Der gefällte kohlensaure Kalk soll sich besonders als Düngemittel eignen. *Bo.*

Karl Braun. Zur Bindung des freien Alkalis in den Seifen. (Seifenfabrikant **25**, 998 [1905].)

Um Kernseifen völlig alkalifrei zu machen, wurde zuerst die Überfettung angewendet, am besten mit Lanolin. Neuerdings wird hierzu auch Kasein benutzt, das sich mit Alkali oder Alkalicarbonat zu einem nicht hydrolysierbaren Albuminat verbindet. In ähnlicher Weise soll Malzzucker ein Saccharat liefern. Borax, den man bei Toiletteseifen empfohlen hat, soll sich nach Gleichung $Na_2B_4O_7 + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 2NaBO_2$ hydrolytisch zerlegen, worauf die freie Borsäure das Alkali neutralisiert. Wasserglas in Lösung von 40° Bé. wirkt ähnlich wegen Abspaltung von Kieselsäure. Pflanzenschleim endlich soll eine schwache organische Säure enthalten, welche die gewünschte Neutralisation besorgt. *Bo.*

Hilde. Saure Seife. (Seifenfabrikant **25**, 1071. November 1905.)

Ölsäure wird im Rührkessel bei 50—60° mit konz. Lauge verleimt. Auf je 100 kg verseifte fügt man dann noch 17 kg freie Ölsäure zu. Durch langes Rühren in der Hitze erhält man eine dicke, honigartige Masse, die bis zu 10,3% Säuregehalt aufweist und in warmem Wasser sich klar löst. Angeblich besteht dieselbe aus neutralem und saurem Alkalioleat. *Bo.*

G. Lutz. Reisöl in der Seifenfabrikation. (Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 738. September 1905.)

In Amerika wird aus Reiskleie und Reiskeimen durch Extraktion mit Benzin das Reisöl gewonnen, welches auch schon in größeren Mengen auf den europäischen Markt kommt. Das Öl ist von schmalzartiger Konsistenz, grünlichbrauner Farbe und starkem Geruch nach Reismehl. Es enthält noch einen kleinen Betrag an feinstem Kleienmehl, der natürlich unverseifbar ist. Als Säurezahl werden 145,7 und 89,9 und als Verseifungszahl 189,3 und 193,1 angeführt; die Jodzahl ist zu 100,35 angegeben. Das Reisöl kann als Zusatzfett zu dunklen Schmierseifen als Ersatz für dunkles Olein, wie für Mohn- und Sesamölnachschlag verwendet werden und gibt auch eine dunkle Kernseife von mäßiger Festigkeit. *Bo.*

J. Kochs. Untersuchung verschiedener Seifen. (Mitgeteilt von H. Thoms. Apothekerztg. **21**, 17—18. 6./1. 1906. Berlin.)

Es mögen hier nur Verfs. Resultate über die Sunlight-Seife der Sunlight-Seifenfabrik, G. m. b. H., Rheinau-Baden, Erwähnung finden. Verf. fand 75,28% Gesamtfettsäuren, 8,85% Alkali (auf NaOH berechnet) und 17,28% Wasser. Nach ihm ist Sunlightseife eine fast neutrale Harzkernseife mit etwa 12% Harz, frei von fremdartigen Zusätzen. *Fritzsche.*

Verfahren zur Darstellung fester Fettsäuren. (Nr. 166 610. Kl. 23*d*. Vom 7./6. 1903 ab. C. Dreymann in Turin [Italien].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung fester Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die mit konz. Schwefelsäure behandelten Fettsäuren nach dem Auswaschen der freien Schwefelsäure behufs Neutralisation der noch vorhandenen Säure mit einem Oxyde, Carbonate oder anderem die Säure bindenden Körper versetzt und dann destilliert werden. —

Durch das Verfahren wird die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation und die Dunkelfärbung vermieden, die durch das Zurückbleiben von Schwefelsäure, selbst bei langem Auskochen mit Wasser, verursacht wird. *Karsten.*

Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure oder dgl. in andere Produkte von höherem Schmelzpunkt. (Nr. 167 107. Kl. 23*d*. Vom 30./3. 1904 ab. Dr. Alexandre de Hemptinne in Gent [Belg.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure oder dgl. in andere Produkte von höherem Schmelzpunkt mittels elektrischer Glimmentladung in einer Wasserstoffatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrischen Glimmentladungen auf eine äußerst fein verteilte und in Bewegung erhaltene Ölsäureschicht einwirken läßt. —

Die Anlagerung von Wasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren mittels elektrischer Glimmentladungen ist bereits bekannt, doch bilden sich leicht Kondensationsprodukte und harzartige Körper, wenn man nicht, wie bei vorliegendem Verfahren, den Wasserstoff auf eine in Bewegung gehaltene Schicht einwirken läßt. Letzteres hat noch den weiteren Vorteil, daß stets frische Oberflächen der

Digitized by Google

Einwirkung ausgesetzt werden, wodurch sich die Ausbeute erhöht. Gasdruck und Temperatur beeinflussen die Ausbeute ebenfalls. Die Entladungen werden zweckmäßig zwischen einer Reihe von Metallplatten erzeugt, die parallel in geringem Abstand angeordnet und durch Glasplatten zur Vermeidung von Kurzschluß getrennt sind. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift dargestellt. Man kann so zunächst etwa 20% Stearinsäure enthalten, diese durch reine Ölsäure ersetzen und das Gemisch nochmals behandeln. Dies läßt sich mehrfach wiederholen, jedoch nicht zu oft, da wegen der Bildung von Kondensationsprodukten der Gehalt des Öls an in Stearinsäure umwandelbarer Ölsäure vermindert wird. *Karsten.*

Verfahren zur Entfernung des Harzfarbstoffs aus Harzseifen. (Nr. 167 240. Kl. 23e. Vom 12./6. 1904 ab. Hugo Schladitz in Prettin a. Elbe.)

Patentanspruch: Verfahren zur Entfernung des Harzfarbstoffs aus Harzseifen mittels Kochsalz, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Kochsalzlösung von solcher Konzentration, daß sie sich mit den von ihr aufgenommenen Verunreinigungen über der Harzseife abscheidet. —

Das Verfahren ermöglicht die Ausscheidung der Verunreinigungen und Farbstoffe, ohne daß das verseifte Harz große Mengen von Salz festhält, wie es bei einfacher Übertragung des bei Fetten und Ölen üblichen Aussalzverfahrens der Fall ist. *Karsten.*

II. 15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

Joh. H. Fiebiger. Das Chlorieren der Wolle. (Lpz. Färberztg. **55**, 17 f. [1905], nach Text. World Rec.)

Das Behandeln der Wolle mit Chlor zum Hervorbringen gewisser vorteilhafter Eigenschaften ist eine Erfindung von John Mercer. Nach seinen Feststellungen absorbiert die Wolle bis zu 33% Chlor. Lightfoot entdeckte etwas später, daß die Aufnahmefähigkeit der Wolle für Farbstoffe durch Chlorbehandlung wesentlich erhöht wird. Endlich stellte Behrens fest, daß die Wolle durch Chlorieren ihre Filzfähigkeit einbüßt. Dadurch ist es möglich Creponeffekte auf Wollenstoffen hervorzurufen. Chlorierte Wolle nimmt eine gelbliche Färbung und erhöhten Glanz an. Sie besitzt seidenartig krachenden Griff. Die Ausführung des Chlorierverfahrens ist bekannt, sie erfolgt unter Einwirkung von Hypochloriten auf die mit Salzsäure vorbehandelte Wollfaser. Bromierungen lassen sich mit Hypobromiten vornehmen. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Ränder der Oberhautschuppen des chlorierten Wollhaares ein abgerundetes und gewissermaßen glasiertes Aussehen haben, ein Umstand, der möglicherweise die mangelnde Filzfähigkeit und den erhöhten Glanz erklärt. Wichtig ist ferner die Steigerung der Elastizität der Wollfaser von 7—10%. Diese letzte Tatsache wird auf einen festeren Zusammenschluß der Oberhautschuppen zu einem homogenen Gebilde zurückgeführt. Durch chemische Analyse ließ sich bei dem in der üblichen Weise ausgeführten Chlorieren eine Chloraufnahme von 14—20% ermitteln. Durch eine Nachbehandlung mit Natriumbisulfit konnte nicht mehr als $^1/_{10}$ der von der Faser aufgenommenen Chlormenge entfernt werden, jedoch wurde dadurch die der Faser anhaftende Gelbfärbung beseitigt. Die gebräuchlichsten Verwendungsarten der chlorierten Wolle sind die folgenden: Erzielung zweifarbiger Effekte durch Zusammenverarbeiten chlorierten und unchlorierten Materiales. Herstellung von Creponeffekten. Fabrikation durch die Wäsche nicht eingehender, wollener Kleidungsstücke, Unterziehzeuge, Strümpfe usw. Endlich kommt von Verfahren in Betracht die Vorbereitung wollener Stoffe für den Druck durch Chlorierung, um dieselben aufnahmefähiger für die Druckfarben zu machen und ihnen eine größere Haltbarkeit zu geben. *Massot.*

Eine neue Textilpflanze. (Z. f. d. ges. Textilind. **8**, 662 [1905].)

Von der Zapupepflanze des Staates Tuxpam in Mexiko wird eine Faser gewonnen, welcher in nächster Zukunft wohl größeres Interesse zugewendet werden dürfte. Die Indianer stellen schon seit Jahrhunderten die verschiedensten Gegenstände wie Seile, Tauwerk, Zügel, Netze u. dgl. daraus her. Die Zapupepflanze ist der im Staate Yukatan heimischen Henequenpflanze sehr ähnlich, der Hauptunterschied liegt in der Blattbeschaffenheit. Die Fasern werden aus den Blättern gewonnen, sie sind von weißer Farbe, sehr widerstandsfähig und elastisch. Taue, welche daraus hergestellt sind, zeigen weder Augen, noch werden sie unter dem Einfluß der Feuchtigkeit stockig. Solche Waren kommen daher in hervorragender Weise für Schiffszwecke in Betracht. Die Zapupepflanze liefert schon drei Jahre nach dem Einpflanzen der jungen Stecklinge die erste Ernte und unterscheidet sich auch in dieser Hinsicht vorteilhaft von anderen derartigen Textilpflanzen, welche gewöhnlich erst nach 5 bis 7 Jahren ertragsfähig werden. Die von einer Pflanze gewonnene Fasermenge beläuft sich jährlich im Durchschnitt auf 1—$1^1/_2$ kg pro Pflanze. Die Ernte findet mehrmals im Jahre durch Abschneiden von Blättern statt. Besonders soll es von Wichtigkeit sein, daß die Blätter nahe dem Stengel abgeschnitten werden, da ungleich geschnittene Pflanzen leicht eingehen. Zur Fasergewinnung aus den Blättern werden entweder Maschinen der alten, einfachen Typen oder moderne, automatisch betriebene Maschinen verwendet, welche in der Stunde 100 000 Blätter verarbeiten können. Eine in Tuxpam begründete Gesellschaft beabsichtigt die Kultur der Pflanze in großem Maßstabe, um sie der Textilindustrie nutzbar zu machen. *Massot.*

F. J. G. Beltzer. Studien über die Mercerisierverfahren. (Moniteur Scient. 1904, 732 f., nach Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 472 f. [1905].)

Nach einer Schilderung des allgemeinen Ganges des Mercerisierverfahrens werden zunächst die Mercerisierlaugen besprochen. Dieselben können in drei Klassen eingeteilt werden, in saure, alkalische und zusammengesetzte Laugen. Theoretisch sind alle konz. Säuren zum Merceri-

sieren geeignet, sowie alle Flüssigkeiten, welche Zellulose in Hydrozellulose umwandeln. Jedoch sind die Alkalien die einzigen praktisch brauchbaren Mercerisieragenzien, die bei allen Temperaturen von 0° bis zum Siedepunkt wirksam sind. Der Mercerisiereffekt kann durch die Verkürzung der Faser gemessen werden. Gardner hat eine Tabelle aufgestellt, welche die Verkürzung in Prozenten, bei bestimmter Temperatur und Konzentration ergibt. Es läßt sich daraus ersehen, daß der Mercerisiereffekt mit der Temperaturerhöhung sinkt, jedoch hauptsächlich für die Temperaturgrade nahe 30—80° derart, daß man für die Konzentrationsgrade von 30—35° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann. Es wird gegenwärtig nicht mehr unter Kühlung mercerisiert, da die für die Abkühlung notwendigen Kosten den Vorteilen nicht entsprechen. Aus der Tabelle ergibt sich ferner, daß der Mercerisierungseffekt fast momentan erzielt wird. Die besten Arbeitsbedingungen sind Konzentration der Lauge von 30—35° Bé. bei einer Temperatur von 18°.

Die zusammengesetzten Mercerisierflüssigkeiten verfolgen den Zweck, den Effekt ohne Verkürzung der Faser zu erreichen. Man sucht dies durch Zusatz von Alkohol, Benzin, Petroleum, Mineralsalzen usw. zu den Alkalilaugen zu bewirken. Solche Verfahren gestatten die Anwendung leichterer und weniger kostspieliger Maschinen, weil die Spannung eine geringere sein kann. Die Arbeiten von Cross und Bevan über das Zellulosexanthogenat haben das Mercerisieren mittels einer Natronlauge angeregt, welche Schwefelkohlenstoff in Suspension enthält. Verwendet wird Natronlauge von 36° Bé. mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff pro Liter bei 15°. Auch Kupferoxydammoniak ist als Zusatz zur Natronlauge in Vorschlag gebracht. Nach einer ausführlichen Besprechung der mechanischen Operationen des Mercerisierens und der dazu nötigen Apparate wendet sich der Verf. zum Mercerisieren der Ramie. Das Abkochen wird mit einer Lauge von Sodoxylin von 0,5—1° Bé. und 1—2% Bleichereiöl vorgenommen, die Natriumhypochloritbäder messen 0,5 chlorometrische Grade. Das Mercerisieren wird stets in gespanntem Zustande vorgenommen. Man erhält im allgemeinen steife Fäden. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit muß mit weichem Wasser gewaschen und nicht gesäuert werden. Zum Schlusse behandelt man mit einer Emulsion aus Tournantpetroleumöl und spült mit weichem Wasser, worauf energisch chevilliert wird. Der höhere Glanz der Ramiegarne und -gewebe im Vergleich mit den baumwollenen Waren tritt auch nach dem Mercerisieren deutlich hervor. Nach einem Überblick über die Gesamtkosten des Mercerisierens werden die Gesamtkosten für 100 kg mercerisiertes Garn mit 33,20 M angegeben. *Massot.*

F. J. G. Beltzer. Studien über die Technik des Mercerisierens. (Moniteur Scient. 1905, 641—651.) Anschließend an seine früheren Ausführungen in einem Artikel der genannten Zeitschrift vom 1./10. 1904 über dasselbe Thema, beschäftigt sich der Verf. in der vorliegenden Abhandlung mit Vorschlägen zur Verminderung der Darstellungskosten der mercerisierten Waren, wobei das Interesse hauptsächlich der kaustischen Lauge und ihrer rationellen Wiedergewinnung durch Konzentration der Waschwässer zugewandt wird. Abhängig von den Bedingungen, unter welchen das Auswaschen ausgeführt wird, erhält man verdünnte Laugen von 8° Bé. oder noch schwächere Laugen von 4° Bé. und weniger. Durch Eindampfen gelingt es, die Laugen wieder zu konzentrieren und schließlich auf die gewünschte Stärke zu bringen. Ganz schwache Laugen können für das Abkochen von Rohbaumwolle wieder nutzbar gemacht werden. Unter den gebräuchlichen Konzentrationsapparaten zur Einengung der schwachen Laugen beschreibt der Verf. eingehend den Kestnerschen Konzentrator. Eine vertikale Röhre von ungefähr 7—8 m Höhe ist an der Basis mit einem Reservoir verbunden, welches der beständig zulaufenden, zum Abdampfen bestimmten Flüssigkeit dient. Dieses Reservoir steht in einer bestimmten Höhe über dem unteren Endteile der vertikalen Röhre, so daß die im Reservoir und in der Röhre befindlichen Flüssigkeitsmengen nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren gleich hoch stehen. Die vertikale Röhre, die sogenannte Verdampfungsröhre, befindet sich in einer Dampfhülle. Die im Rohre stehende Flüssigkeit fängt an, sich zu erhitzen, und kommt bis zum Sieden. Der sich bildende Dampf steigt in die Höhe und reißt fortgesetzt ein Quantum Flüssigkeit in Form einer Kette mit in die Höhe (abwechselnd Dampf und Flüssigkeit). An der oberen Partie der Verdampfungsröhre befindet sich zur Trennung von Dampf und Flüssigkeit eine besondere Vorrichtung. Sie besteht aus einem kugelförmigen Raume, welcher wiederum direkt über der Rohröffnung eine besondere Vorrichtung in Gestalt schraubenförmiger Flügel besitzt, den sogenannten Dampftrenner. Der mit großer Heftigkeit austretende Dampf wirft die mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen wider die Flächen des Dampftrenners, dadurch eine schnelle drehende Bewegung der Flügel herbeiführend. Die an den Wandungen des Hohlraumes herabfließenden und sich vereinigenden Flüssigkeitsteilchen fließen durch eine besondere Öffnung nach dem Konzentrationsgefäße ab, welches zur Aufnahme der durch Verdampfung konzentrierten Laugen bestimmt ist. Der entweichende Dampf dagegen behält seine aufsteigende Richtung bei und entweicht durch eine besondere Öffnung. Die Trennung von Dampf und Flüssigkeit beruht auf der Wirkung der Zentrifugalkraft. Ein solcher Verdampfungsapparat besitzt nicht nur eine solche Verdampfungsröhre der beschriebenen Art, sondern eine gewisse Anzahl, welche in einem Bündel vereinigt und in einem den Heizdampf einschließenden Zylinder befestigt sind. Zweckmäßig verbindet man bei der Konzentration mehrere derartige Apparate zum gemeinsamen Betriebe, um die Konzentrationswirkung zu verstärken, doch genügt in der Regel für die Konzentration der Mercerisierlaugen ein Doppelsystem, also die Verbindung von zwei Apparaten. Nach einer Skizze, des Arbeitsganges der Mercerisation schließt sich ein Überblick an über die für die einzelnen Operationen aufzuwendenden Kosten. *Massot.*

Auflösung der Zellulose in den alkalischen Sulfocyanverbindungen. (Lpz. Färberztg. 55, 19- [1905], nach Bll. ind. Rouen.)
Unter den Sulfoderivaten gibt es eine Klasse von

Digitized by Google

Körpern, welche sich besser als das Kupferoxydammoniak zur Auflösung der Zellulose ohne vorhergehende Veränderung dieses Körpers eignet. Es sind dies die alkalischen Sulfocyanide. Die Zellulose, in welcher Form sie sich auch befinden mag, löst sich in den Auflösungen der Sulfocyanverbindungen des Ammoniums, Kaliums, Baryums, Natriums, Calciums und sogar des Eisens. Die Reaktion geht am besten in der Hitze vor sich. Bei der Lösung von Zellulose in Sulfocyanid, unter diesen Umständen bis zur Sättigung, erhält man eine sirupartige Masse von charakteristischem Geruche, welche gänzlich das physikalische Aussehen des Kollodiums besitzt. Die Lösung ist mit reinen Sulfocyaniden hergestellt, farblos, durch Abkühlung verdichtet sich dieselbe zu einer dicken, dem Kautschuk ähnlichen Masse, aus welcher sich das Sulfocyanid auswaschen läßt. Das in der Wärme gesponnene Kollodium gibt eine Seide, welche in allen Punkten mit der künstlichen Seide vergleichbar sein soll. *Massot.*

Paul Klemm. Der Alaunüberschuß bei der Harzleimung. (Wochenbl. f. Papierfabrikation **37**, 14--16 [1906].)

Als praktische Regel für das Verhältnis von Alaun zum Harzleim gilt 1 kg Alaun auf 1 kg Harz. Selbst bei Verwendung braunen Leimes ist sehr viel mehr Alaun vorhanden, als zur Absättigung des in dem Harzleim befindlichen Alkali notwendig ist. Sind ungenügende Mengen Alaun vorhanden, oder ist die Lösung des Alauns an den Zuführungsstellen zu verdünnt, so bildet sich neben harzsaurer Tonerde — deren Entstehen übrigens noch fraglich ist, basisches Aluminiumsulfat von der Formel $(AlO)_2SO_4 + 9H_2O$. Dieses Salz reagiert mit den sauren Tinten und hat geringe Leimfestigkeit des Papiers zur Folge. Außer diesem unlöslichen Salz kann sich das lösliche $Al_2O(SO_4)_2$ bilden, das jedoch auf dem Trockenzylinder in das eben erwähnte unlösliche Salz übergehen kann. Es ist daher mehr als das Doppelte der Alaunmenge notwendig, deren Gehalt an Schwefelsäure dem Alkali des Harzleims äquivalent ist. Die Bedeutung des Alaunüberschusses liegt in der Beschränkung der Bildung der Nebenprodukte: harzsaure Tonerde und basisches Aluminiumsulfat. *x.*

Verfahren zum Aufschließen von pflanzlichen Stoffen aller Art, z. B. Stroh, Holz usw. für die Papierfabrikation. (Nr. 166 411. Kl. 55*b*. Vom 18./2. 1904 ab. Werschen-Weißenfelser Braunkohlen-A.-G. in Halle a. S.)

Patentanspruch: Verfahren zum Aufschließen von pflanzlichen Stoffen aller Art, z. B. Stroh, Holz usw., für die Papierfabrikation, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kreosotnatron oder Kali und ähnlicher, bei der Behandlung oder Destillation von Teeren verschiedener Abkunft mit Natron- oder Kalilauge entstehender Produkte. —

Kreosotnatron und Kali schließen die pflanzlichen Stoffe besser auf als die bekannten Einwirkungsmittel, indem sie die Inkrusten der Lignite lösen, ohne dabei die Zellulose selbst anzugreifen. Auch fällt der sonst von organischen Schwefelverbindungen erzeugte schlechte Geruch fort, was auf die Anwesenheit der Phenole zurückzuführen ist. Das Kreosotnatron usw. kann unmittelbar oder nach Verdünnung mit Wasser benutzt werden. In letzterem Falle erhält man leichter bleichbare Stoffe, weil bei der Verdünnung die sogenannten neutralen Kreosote abgeschieden werden, die bei der Bleichung hinderlich sind. *Karsten.*

Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinsten, Geweben, Leder, Papier u. dgl.). (Nr. 166 350. Kl. 8*k*. Vom 12./5. 1904 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinsten, Geweben, Filz, Leder, Papier, Pappe u. dgl.), dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe zuerst mit wässerigen Emulsionen aus Ammoniumsalzen wasserunlöslicher Fettsäuren oder Harzsäuren einerseits und Fetten, Wachsen, festen Kohlenwasserstoffen, Paraffin, Ceresin o. dgl., event. unter Zusatz von Ölen andererseits in der Wärme getränkt werden, hierauf — vorteilhaft in der Wärme — getrocknet werden, um aus den Ammoniumsalzen das Ammoniak abzuspalten, und zuletzt heiß behandelt (gebügelt, kalandriert o. dgl.) werden. —

Das Verfahren beruht darauf, daß die mittels Ammoniakseife emulgierten Mineralöle beim Stehen an der Luft oder beim Erwärmen infolge des Ammoniakverlustes die Emulsionsfähigkeit verlieren, eine Eigenschaft, die bei der Verwendung solcher Öle zu Schmierzwecken unerwünscht war, das vorliegende Verfahren aber gerade ermöglicht. Für Herstellung von Imprägnierungsmitteln werden zweckmäßig feste Fette und Fettsäuren verwendet, weshalb die Emulsionen in der Wärme hergestellt werden müssen. Das Verfahren hat den Vorzug, daß keine leicht entzündlichen Lösungsmittel notwendig sind. Gegenüber anderen Verfahren wird die Verwendung komplizierterer Apparate, wie Zentrifugen, vermieden. *Karsten.*

Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben. (Nr. 165 201. Kl. 8*k*. Vom 18./6. 1903 ab. F. Sauerland in Görlitz.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise durch Beizen und Überziehen mit gegen Wasser undurchlässigen Stoffen vorbehandelten Gewebe in einer kochenden Lösung von Harzseife nachbehandelt werden, um unter gleichzeitiger Verminderung der Quellfähigkeit der Faser die ursprüngliche Porosität des Gewebes wieder herzustellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewebe auf der einen Seite mit wachsartigen Stoffen, auf der anderen Seite mit der Lösung eines Klebemittels, wie Paragummi, überzogen werden. —

Durch die Nachbehandlung mit Koch- oder Harzseife werden außer der Erzeugung eines Niederschlags von unlöslichen Seifen auf der Faser die wachsartigen Stoffe zum Schmelzen gebracht, wobei sie teils in die Fasern eindringen, teils die sich ausscheidenden Metallsalze umhüllen und mit der Faser verkitten. Hierdurch wird die Quellfähigkeit der Faser wesentlich vermindert und mithin die Wasserdichtheit des Gewebes wesentlich erhöht, während durch das Verschmelzen der wachsartigen Stoffe auf der Gewebefaser die durch Überziehen mit Wachs verloren gegangene ursprüngliche Porosität nahezu wiederhergestellt wird. *Wiegand.*

Digitiz

Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen und elastischen Zellulosefäden und Films. (D. R. P. 169 567. Vom 17./1. 1905. Vereinigte Glanzstoffabriken, Elberfeld.)

Das Verfahren besteht darin, daß man Zellulosefäden oder Films, welche in bekannter Weise erhalten werden, indem man Kupferzelluloseammoniaklösungen durch zylindrische oder schlitzförmige Mundstücke in Schwefelsäure auspreßt, auf eine Walze, die in konz. Natronlauge rotiert, aufwickelt, dann mit Wasser oder schwacher Säure wäscht und unter Spannung trocknet. *Cl.*

Vorrichtung zur Gewinnung von Kunstfäden. (D.R.P 169 906. Vom 21./3. 1905. Rudolf Linkmeyer, Brüssel.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Gewinnung von Kunstfäden, insbesondere von Fäden aus einer Lösung von Kupferoxydalkalizellulose, gekennzeichnet durch eine sich drehende Leitwalze, welche die Fäden aus dem Spinnbade zieht und diese, ohne sie aufzuwickeln, einem leicht auswechselbaren Spinntopf zuführt, auf dessen Boden die Fäden in sich kreuzenden Lagen aufgeschichtet werden.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Ablagerung der Fäden in sich kreuzenden Schichten der Spinntopf mit nicht größerer Umfangsgeschwindigkeit als der des hereinfallenden Fadens in Drehung versetzt wird und außer dieser Drehbewegung noch eine seitlich hin- und hergehende Bewegung erhält. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe. (D. R. P. 170 051. Vom 3./8. 1904 ab. Dr. Friedrich Todtenhaupt, Köln-Ehrenfeld.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Kaseïn in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst und dann in Form dünner Fäden in ein Säurebad eingebracht wird. *Cl.*

III. Rechts- und Patentwesen.

Entscheidungen des Patentamts. (Pat.-, Must.- u. Zeichenw. **11**, 24—26 und 97—101. 22./2. und 29./3. 1905.)

1. Beschwerdeabteilung II. 13./12. 1904 In Sachen der Anmeldung B. 30 211 IV/4a:

„Welche Bedeutung hat der Widerruf einer Umschreibungsbewilligung, welche in beweisender Form nebst der Annahmeerklärung desjenigen, auf den das Patent in der Rolle umgeschrieben werden soll, dem Patentamt übergeben ist."

Sachverhalt: § 19 Absatz 2 des Patentgesetzes schreibt vor, daß jede Änderung in der Person des Patentinhabers, die in beweisender Form (notarielle oder gerichtliche Beglaubigung) zur Kenntnis des Patentamts gebracht wird, in der Patentrolle zu vermerken ist. Im vorliegenden Falle hatte der ursprüngliche Patentinhaber, zwar zwei Tage früher als die Umschreibung zur Kenntnis des Patentamts gebracht wurde, aber in einer den Vorschriften nicht genügenden Form, die Übertragung widerrufen. Die Beschwerdeabteilung hat jedoch diesem einseitigen Widerruf eines zwischen den Beteiligten zustande gekommenen zweiseitigen Rechtsgeschäfts keine rechtliche Bedeutung beizumessen vermocht und den Beschwerdeführer auf den Weg der Klage vor den ordentlichen Gerichten gewiesen.

2. Beschwerdeabteilung II, 21./1. 1905. In Sachen der Anmeldung C. 11 465 IV/12o:

„Welche Rechtswirkung hat die Tatsache, daß die Erklärung des Verzichts auf eine Anmeldung die Folge eines Irrtums eines Angestellten im Bureau des Anmelders gewesen ist?"

Sachverhalt: Die Beschwerdeabteilung faßt das „Mißverständnis in der Expedition" als ein „internes Versehen" auf, das als entschuldbarer Irrtum der nach außen hin handelnden Vertreter der Anmelderin nicht angesehen werden kann. Der Erklärende sei weder bei der Abgabe der Willenserklärung über den Inhalt im Irrtum gewesen, noch habe er eine Erklärung dieses Inhalts überhaupt nicht abgeben wollen. Daher war der Antrag, den Verzicht als nicht geschehen zu betrachten, abzulehnen.

3. Beschwerdeabteilung I, 28./1. 1905. In Sachen der Anmeldung W 19 010 I/14e:

Rechtsverhältnis zwischen Verfahrenspatent und dem Erzeugnispatente. Ein Verfahrenspatent schließt die Patentierung des Erzeugnisses nicht aus. Die Vorschrift des § 4 Satz 2 des Patentgesetzes betrifft den von den ordentlichen Gerichten zu bestimmenden Umfang des Schutzes und ist nicht Einspruchsgrund im Erteilungsverfahren.

Sachverhalt: Durch das deutsche Patent 136 796 ist ein Verfahren zur Herstellung von Turbinenschaufeln geschützt. Der Inhaber des Patents wünschte auch die Schaufeln selbst, also das Erzeugnis, zu schützen. Die Anmeldung wurde jedoch zurückgewiesen mit dem Hinweis auf § 4, Satz 2: „Ist das Patent für ein Verfahren erteilt, so erstreckt sich die Wirkung auch auf die durch das Verfahren unmittelbar hergestellten Erzeugnisse", und den § 3, Absatz 1: ......Eine spätere Anmeldung kann den Anspruch auf ein Patent nicht begründen, wenn die Erfindung Gegenstand des Patents des früheren Anmelders ist...". Die Beschwerdeabteilung weist in ihrer Entscheidung darauf hin, daß durch das Patent 136 796 nur diejenigen Turbinenschaufeln geschützt werden, die nach ihm hergestellt sind, keineswegs aber derartige Schaufeln ganz allgemein, also nicht die Herstellung der nämlichen Schaufeln auf ganz abweichende Art. Es reicht mithin der Schutz des vom Anmelder nachgesuchten „Erzeugnispatents" weiter als das „Verfahrenpatent". In wiefern zwischen beiden Patenten Abhängigkeit herrschen wird, ist bei der Erteilung des zweiten Patents seitens des Patentamts nicht zu prüfen.

4. Beschwerdeabteilung II, 14./2. 1905. In Sachen der Anmeldung L. 17 096 X/89d:

„Ist es statthalt, eine spätere Anmeldung unter dem Gesichtspunkte der Priorität der früheren Anmeldung des nämlichen Anmelders auf die nämliche Erfindung zu prüfen?"

Sachverhalt: Auf Grund der Erklärung des Anmelders, daß eine ältere Anmeldung als zurückgezogen gelten solle, falls das Patent auf eine jüngere erteilt werde, hatte die Anmeldeabteilung die Prüfung der älteren Anmeldung ausgesetzt. Dieses Verfahren ist unzulässig und widerspricht dem § 3, Absatz 1 des Patentgesetzes.

Digitized

5. Beschwerdeabteilung II, 18./2. 1905. In Sachen der Anmeldung B. 32 709 VI/4g:

„Bis zu welchem Zeitpunkt erfolgt die Stundung der 1. Jahresgebühr, wenn das Erteilungsverfahren länger als 1 Jahr gedauert hat? — Auf welche Art kann die Bedürftigkeit eines Anmelders festgestellt werden?"

Sachverhalt: Die Anmeldeabteilung hatte das Gesuch eines Anmelders um Stundung der 1. Jahresgebühr abgelehnt, weil durch ein von der Armendirektion beigebrachtes Zeugnis die „Bedürftigkeit" nicht ausreichend nachgewiesen sei, obwohl aus jenem Zeugnis das „Unvermögen" (des Anmelders), in einem bürgerlichem Rechtsstreite die Kosten zu tragen, hervorging. Die Beschwerdeabteilung war entgegengesetzter Meinung. Der Nachweis der „Bedürftigkeit" im Sinne des § 8, Absatz 4 des Patentgesetzes unterstehe keineswegs einer strengeren Prüfung, als sie die Bewilligung des Armenrechts gemäß der Zivilprozeßordnung voraussetze; es seien im Gegenteil gerade durch die Wahl des umfassenderen Ausdrucks „Bedürftigkeit" die Grenzen für die Gewährung der Stundung weiter gezogen. — Im vorliegenden Falle hatte sich das Erteilungsverfahren bis in das 3. Patentjahr erstreckt, und es schien daher fraglich, ob eine weitere Stundung im Hinblick auf § 8 Absatz 4 („bis zum 3. Jahre") zulässig wäre. Die Beschwerdeabteilung gelangt auf Grund einer sehr eingehenden Prüfung zu dem Ergebnis, daß bis zur Zustellung des endgültigen Erteilungsbeschlusses Stundung gewährt werden könne, da mit jenem Zeitpunkte erst die Gebühren für das 2., 3. Jahr usw. fällig werden.

6. Nichtigkeitsabteilung, 26./9. 1904. In Sachen des Patents 91 670:

„Nach der Zurücknahme der Nichtigkeitsklage kann der Nebenintervenient nicht allein die Fortsetzung des Verfahrens betreiben".

Sachverhalt: Nachdem die Hauptklägerin den Antrag auf Nichtigkeit gegen das deutsche Patent 91 670 zurückgezogen hatte, stellte der Nebenintervenient, unter gleichzeitiger Einzahlung einer Gebühr von 50 M, selbständig den Antrag auf Nichtigerklärung. Der Antrag wurde als unzulässig verworfen mit der Begründung, daß durch Zurücknahme der Klage seitens der Hauptpartei nicht nur der Rechtsstreit als solcher, sondern auch die Streitgenossenschaft ein Ende gefunden habe, so daß eine Übernahme des Prozesses durch den Nebenintervenienten nicht statthaft ist.

7. Nichtigkeitsabteilung, 29./9. 1904:

„Die gleichzeitige Erhebung der Nichtigkeits- und Zurücknahmeklage ist nicht nur statthaft, sondern auch unter Umständen im wirtschaftlichen Interesse des Klägers geboten."

Sachverhalt: Die oben entschiedene Frage hatte mit Rücksicht auf die Kostenfestsetzung Interesse. Die Gleichzeitigkeit der beiden Klagen wurde deshalb für zulässig erachtet, weil die Entscheidung der Nichtigkeitsklage bisweilen sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, was die Lahmlegung des klägerischen Betriebs nach sich ziehen kann. Gegebenenfalls sei es daher angezeigt, daß auch die Nichtigkeitsabteilung beide Klagen ohne Verzug in Behandlung nehme.

Bucherer.

Entscheidungen des Reichsgerichts, 1. Zivilsenat. (Pat.-, Must.- u. Zeichenw. **11**, 26 ff. 22./2. 1905.)

1. Entscheidung vom 26./9. 1904. In Sachen des deutschen Patents 131 977.

Zum Begriff der Erfindung. „In der bloßen Ausdehnung einer maschinellen Betriebsweise im Gasanstaltsbetriebe auf alle im Fabrikbetriebe vorkommenden Förderungen liegt keine eigenartige Einrichtung."

Sachverhalt: Das Patent war von der Nichtigkeitsabteilung für nichtig erklärt worden auf Grund der Behauptung des Klägers, daß der Gegenstand des Patents keine Erfindung, sondern nur eine Konstruktion darstelle und auch offenkundig vorbenutzt worden sei. Das Reichsgericht bestätigte die Entscheidung.

2. Entscheidung vom 30./11. 1904.

„Ist ein Patent für nichtig erklärt, so kann der vormalige Patentinhaber für Verletzungen dieses Patents vor der Erklärung der Nichtigkeit keinen Schadensersatz beanspruchen."

Mit dieser Entscheidung hat das Reichsgericht einer schon in zahlreichen früheren Urteilen anerkannten Auffassung erneuten Ausdruck verliehen.

Bucherer.

Entscheidung des Commissioners der Vereinigten Staaten vom 19./4. 1904. (Pat.-, Must.- u. Zeichenw. **11**, 27 f.)

„In eine Prüfung auf Neuheit darf im Patenterteilungsverfahren nicht eher eingetreten werden, als bis der Anmelder sich entschlossen hat, sich auf eine von mehreren Erfindungen, welche in einer Anmeldung enthalten sind, zu beschränken."

Der Antrag, auf Neuheit zu prüfen, wurde abgelehnt mit dem Hinweis darauf, daß ein Eingehen auf denselben zur Folge haben würde, daß das Amt in einer Anmeldung so viele Anmeldungen zu prüfen haben würde, wie es dem Anmelder einzureichen beliebt. Die Teilung der Anmeldung muß also der Prüfung auf Neuheit vorausgehen.

Bucherer.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Englands Außenhandel im Jahre 1905[1]).

Die Gesamteinfuhr im Jahre 1905 bezifferte sich auf 565 279 402 £, d. i. um 14 240 774 £ mehr als im Vorjahre. Davon wurden Waren im Werte von 77 798 521 £ (gegenüber 70 304 281 £) im Durchgangsverkehr wieder ausgeführt. Die Ausfuhr von Inlandsfabrikaten im Gesamtwerte von 230 023 467 £ betrug um 29 312 427 £ mehr als im Jahre 1904.

Der Verkehr in den hier interessierenden Zolltarifklassen weist die nachstehenden Ergebnisse auf:

[1]) Vgl. diese Z. **18**, 1032 (1905).

Digitized by Google

Zolltarifklasse		Einfuhr 1905 £	Einfuhr 1904 £	Ausfuhr 1905 £	Ausfuhr 1904 £
Chemikalien, Drogen und Farbstoffe		9 624 607	9 211 770	14 535 195	13 647 449
Erze, Eisenerze		5 530 784	4 599 200	474 866	500 621
Andere Metallerze		7 611 185	6 597 702	116 011	130 630
Fette, Gummen und Öle		23 594 010	25 290 505	2 597 319	2 759 019
Glas- und Steinwaren		4 310 916	4 337 273	3 209 281	3 116 223
Kohle, Koks und Briketts		42 582	2 689	26 061 117	26 862 386
Leder und Lederwaren		11 037 762	10 893 182	5 658 574	4 758 999
Metalle und Metallwaren:	Eisen, Stahl	8 588 571	8 216 772	31 827 142	28 066 671
	Andere Metalle	21 840 599	20 953 877	8 934 590	6 991 421
Papier und Papierwaren		5 256 145	4 940 619	1 938 379	1 876 797
Textilrohstoffe		93 536 427	91 371 949	1 900 350	1 793 409
Textilfabrikate		39 688 715	37 462 496	135 129 784	123 762 986

Die Klasse der Chemikalien, Drogen und Farbstoffe weist die nachstehenden Mengen und Werte aus, wobei der vorläufig ermittelte Wert der Einfuhr „C. I, F." und der der Ausfuhr „F. O. B." angegeben ist:

Warenbenennung	Mengeneinheit	Einfuhr		Ausfuhr (Landesprodukte)	
		Menge	Wert: £	Menge	Wert: £
Anstrichfarben und Pigmente	Cwts	2 076 356	1 433 779	1 786 110	2 161 668
Bleiweiß	„	306 113	250 703	349 914	339 414
Diverse andere	„	1 770 243	1 183 076	1 437 196	1 822 254
Chemikalien:					
Alkali (Soda compounds)	„	365 704	115 606	4 721 235	1 436 524
Ätznatron	„	—	—	1 513 598	741 521
Glaubersalz (Salt cake)	„	—	—	742 332	64 175
Natrium, doppelkohlensaures	„	—	—	426 390	149 018
Soda, calziniert	„	—	—	1 491 625	314 957
Soda, kristallisiert	„	—	—	200 103	32 885
Bleichstoffe	„	336 396	61 302	937 267	192 043
Borax	„	254 608	103 565	—	—
Glycerin	„	75 924	141 630	147 169	301 141
Kunstdünger, chemisch bereitet	Tons	—	—	521 204	3 466 768
Kupfervitriol	„	—	—	55 893	1 125 827
Natronsalpeter	Cwts	104 436	1 104 687	—	—
Salmiak	„	4 569	6 393	99 269	128 292
Schwefel	„	400 313	99 783	—	—
Schwefelsäure	„	92 691	7 224	85 752	34 706
Teerprodukte (ausschl. Farbst.)	„	92 303	66 477	10 324 789	1 347 674
Anilin und Kohlenteeröle	„	—	—	901 416	236 565
Anthracen und Naphtalin	„	—	—	99 917	20 545
Carbolsäure	„	—	—	135 761	157 571
Diverse	„	—	—	9 187 689	932 993
Weinsäure	„	36 443	177 196	1 572	7 687
Weinstein	„	66 840	247 881	1 194	4 612
Diverse, nicht besonders ben.	„	—	1 943 008	—	2 484 719
Drogen und Medikamente:					
Chinin und Chininsalze	Ounces	708 866	32 708	891 579	48 657
Perurinde	Cwts	31 251	74 724	—	—
Diverse, nicht besonders ben.	„	—	1 137 844	—	1 416 563
Farbstoffe, ausgenommen Farbhölzer und Gerbstoffe:					
Extrakte		—	652 174	—	—
Gerberrinde	„	563 608	243 580	—	—
Gambir	Tons	7 078	148 172	—	—
Indigo, natürlicher	Cwts	8 201	116 902	—	—
Katechu	Tons	3 247	72 543	—	—
Myrobalanen	Cwts	576 924	159 474	—	—
Teerfarbstoffe	„	—	—	60 356	198 828
Alizarin und Alizarinfarbstoffe	„	57 703	217 636	—	—
Anilinfarbstoffe	„	174 363	975 644	—	—
Indigo, synthetischer	„	32 246	121 269	—	—
Diverse andere	„	1 331	3 890	185 743	181 486
Valonea	Tons	25 642	262 819	—	—

N.

Digitized by Google

Londoner Bericht über Terpentinöl und Kolophonium 1905. (Mitgeteilt von Fa. James Watt & Son.) Das abgelaufene Jahr brachte die höchsten Preise für beide Artikel, die seit rund 40 Jahren gefordert wurden, besonders als Anfangs Dezember anscheinend eine Verständigung der konkurrierenden amerikanischen Produzenten erfolgt war.

Terpentinöl. Der höchste Wertstand des Öls war 63/6 im Juni (= 127,6 M pro 100 kg), der niedrigste 37/— (74,4 M) im Februar. Der höhere Preis im Mai und Juni war hauptsächlich auf die überall erschöpften Vorräte zurückzuführen. Die von Amerika ins Werk gesetzte Produktionseinschränkung, die nun schon 4 Jahre besteht, hat dem Markt ein ganz verändertes Gepräge verliehen. Trotz der vermehrten Einfuhr von französischem Öl und der stetig zunehmenden Verwendung von Ersatzmitteln, wie russischem Terpentinöl, Harzölen usw. sind die Vereinigten Staaten immer noch die Hauptproduzenten; die einzig ernstere Konkurrenz, Frankreich, ist wegen der geringen Ausdehnung der Terpentinwälder und des Verbots des Raubbaus selten und nur bei hohen Ölpreisen in der Lage, größere Posten auf den Markt zu bringen. Das an Bedeutung zunehmende spanische Öl kommt nicht nach England, da es seiner hohen Preise wegen vornehmlich seinen Weg nach Mitteleuropa nimmt, falls es nicht im Lande selbst verbraucht wird. Die Verwendung von Surrogaten hat den jährlichen Mehrverbrauch an Terpentinöl in England, der bisher gegen 4% betrug, in den letzten Jahren ausgemerzt; so waren 1901 3,41% der Gesamteinfuhr russisches Terpentinöl, 1905 aber schon 13,74%; letzthin hat jedoch die Zufuhr dorthin infolge der Unruhen fast ganz aufgehört. Die französische Ölausfuhr stieg von 3557 t im Jahre 1902 auf 12 042 t in den ersten 11 Monaten von 1905; eine weitere Steigerung dieser Produktion erscheint jedoch unwahrscheinlich. Die Gesamteinfuhr aller Länder nach Großbritannien betrug:

1901	1902	1903	1904	1905
32 192 t	26 623 t	26 655 t	26 406 t	26 335 t

In noch stärkerem Maße sanken die am Ende jedes Jahres disponiblen Vorräte und stiegen die Preise daselbst und in Savannah.

Kolophonium. Die geringeren Sorten waren knapp und stark gefragt. Marke „common strained" stand Oktober 10/9 (21,6 M) und schwankt seitdem zwischen 7/6 (15,1 M) und 9/5 (19,1 M). Weniger groß waren die Schwankungen der besseren Marken. Die Einfuhr von „Pale rosin" amerikanischer Provenienz ließ erheblich nach, an dessen Stelle französisches, teilweise auch spanisches Produkt trat. Aus Frankreich wurden insgesamt 1903 23 326 t, 1905 (11 Monate) 56 562 t Harz exportiert, von denen die weitaus größte Menge helle Marken umfaßte. Die Verschiebungen in der Einfuhr von Harz aus den verschiedenen Produktionsgebieten gehen aus folgender Gegenüberstellung hervor:

1901	1902	1903	1904	1905
Gesamtzufuhr aus:				
den Vereinigten Staaten:				
87 298	79 015	81 542	71 816	58 425
(96,33%)	(85,04%)	(96,45%)	(79,44%)	(72,55%)
Frankreich:				
3126	13 584	2486	17 860	17 902
(3,44%)	(14,62%)	(2,95%)	(19,75%)	(22,2[illegible]%)
Spanien:				
—	—	—	—	3429
				(4,27%)
Allen übrigen Ländern:				
200	318	510	726	775
(0,23%)	(0,34%)	(0,60%)	(0,81%)	(0,95%)

Rochussen.

Mexiko. Im Staate Chihuaba (Rancho „los papelotes y artesianos" Distroto de Bravos) wurde ein Lager von Saponit (Seifenstein, wasserhaltiges Aluminiummagnesiumsilikat) gefunden; das Mineral wird, nach den Analysen zu schliessen, eine wertvolle Beimischung zu Seifen und Schmiermitteln abgeben. Der Besitzer, ein gewisser C. Burke aus Chicago hat bei der Regierung von Mexiko um eine Konzession zu einer technischen Verwertung nachgesucht. Es sollen Fabriken in folgenden Städten errichtet werden: Mexiko, Torreon, später auch in Monterrey, San Louis Potosi und Selaya. (Diario oficial.) *R.*

Wien. Schwierigkeiten der Vermögensverwaltung einer Erzherzogin, die zum Teil durch mißglückte Engagements bei der Aktiengesellschaft für chemische Industrie hervorgerufen wurden, haben die Aufmerksamkeit auf dieses Unternehmen gelenkt: Die A.-G. für chemische Industrie in Wien ist eine im März 1903 gebildete Trustgesellschaft zahlreicher österreichischer Leimfabriken, der es jedoch nicht gelang, den Markt vollkommen zu beherrschen. Das Unternehmen wurde damals weitaus übergründet und den Vorbesitzern der Wert der überlassenen Fabriken größtenteils in Aktien ausgezahlt. Infolge der Übergründung und der seither eingetretenen ungünstigen Konkurrenzverhältnisse im Leimabsatz, ferner infolge Auflösung des Knocheneinkaufssyndikats hat die Gesellschaft während der ersten zwei Geschäftsperioden keine Dividende verteilen können. Diese Umstände gelangten auch klar zum Ausdruck, als der Umtausch der Aktien in Anteilscheine der deutschen Scheidemandel A.-G. im Verhältnis 14 000 Kronen zu 3000 M erfolgte, wodurch sich eine Minderbewertung der Aktien von rund 40% ergab.

Die allgemeine Situation der Petroleumindustrie hat durch Meldungen über den geplanten Bau neuer Raffinerien eine Verschärfung erfahren. Wie verlautet, hat der ehemalige Direktor der Apolloraffinerie, Neumann, in Budapest ein bedeutendes Grundstück angekauft, auf welchem der Bau einer Petroleumraffinerie in Aussicht genommen wird. Außerdem ist die Anlage mehrerer kleinerer Petroleumraffinerien in Galizien und in Oberungarn projektiert. Das Kartell der österreichisch-ungarischen Raffinerien liefe im April des nächsten Jahres ab; der Bau der erwähnten neuen Raffinerien würde jedoch eine vorzeitige Auflösung des Kartells zur Folge haben. *N.*

Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das IV. Quartal 1905 und das I. Quartal 1906. — Der Absatz an Rohkohlen war im vergangenen Semester durchschnittlich derselbe und an einigen Stellen sogar höher als im gleichen Zeit-

Digitized by Google

raume des Vorjahres. Die Erhöhung ist wohl auf die in diesem Jahre länger als sonst währende Zuckerrübenkampagne zurückzuführen. Der Ertrag an Rüben war sehr hoch, und die Verarbeitung ging wegen der durch das ungünstige Wetter bedingten langsamen Anfuhre nicht so flott als üblich von statten.

Die Braunkohlenbriketts gelangten, wie sie erzeugt wurden, zum Versandt. Das Geschäft wurde auch gegen Ende des I. Quartals 1906 hin nur wenig stiller. Viele Fabriken haben gar nicht, andere nur in geringem Umfange auf Lager, wie es sonst um diese Zeit üblich war, arbeiten können.

Die Nachfrage nach Naßpreßsteinen ist seit Jahren nicht so rege als im verflossenen Semester gewesen. Wohl alle Fabriken haben mit den Vorräten geräumt, mehrere konnten ihre Kunden nicht befriedigen. Unter diesen Umständen wird wohl die Produktion im kommenden Sommer sehr flott und größer als im Vorjahre werden.

Die Preisvereinigung mitteldeutscher Braunkohlenwerke sah sich gezwungen, die Preise für ihre Waren vom 1./4. 1906 ab, wenn auch nur um ein Geringes, zu erhöhen. Die Preise für 10 t Rohkohle stiegen um 1 M. Die für 10 t Naßpreßsteine und 10 t Briketts um 5 M. Veranlaßt wurde dieser Schritt durch die von Jahr zu Jahr höher werdenden Löhne und durch den Umstand, daß die Industrien, von denen die Braunkohlenindustrie ihre Bedürfnisse einkauft, gleichfalls wiederholt Preiserhöhungen hatten eintreten lassen.

Die im Berichte über das II. und III. Quartal geschilderte Lage[1]) des Mineralölmarktes hat angehalten. Außer der laufenden Produktion konnten von den Lagerbeständen weitere Ölmengen verkauft werden. Auch für das Jahr 1906 scheint das Geschäft einen günstigen Verlauf zu nehmen.

Die Preise für das Paraffin sind die bisherigen geblieben. Die Produktion fand schlanken Absatz.

Das Paraffinkerzengeschäft verlief in normaler Weise, die abgeschlossenen Mengen gelangten zum Versandt. Um den sehr gedrückten Preis dieses Artikels, dem jetzigen Paraffinpreise entsprechend, etwas zu heben, erhöhten die Kerzenfabrikanten vom 1./4. 1906 ab die Preise für Paraffinkerzen um 3 M.

Der Grudekoks fand fast an allen Stellen flotten Absatz.

Das Geschäft mit den Nebenprodukten der Industrie, Asphalt, Goudron, Kreosot und Kreosotnatron war kein befriedigendes; an den meisten Erzeugungsstellen ist Vorrat dieser Waren auf Lager.

Bemerkt sei noch, daß zurzeit im Gebiete der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie ein Abeiterausstand herrscht, dessen Verlauf noch nicht abzusehen ist, und der lediglich eine Kraftprobe des Bergarbeiter-Verbandes den Bergwerksbesitzern gegenüber darstellt. *S.*

Berlin. Wie die „Deutsche Tagesztg." hört, ist man jetzt an den zuständigen Stellen mit den vorbereitenden Arbeiten zu einem Entwurfe über Einführung eines Ausfuhrzolles auf Kalisalze beschäftigt; bindende Beschlüsse darüber, ob der Entwurf eingebracht werden soll, seien jedoch noch nicht gefaßt. Nach dem, was der Handelsminister Delbrück im Abgeordnetenhause erklärt hat, klingt die Nachricht nicht recht wahrscheinlich.

Die Salpeterkonvention ist mit $99^1/_2$% Beteiligung erneuert worden. Das bedeutet vorläufig eine Beschränkung in der Produktion und den Versuch, die jetzigen hohen Salpeterpreise zu halten. Ob das möglich sein wird, wird davon abhängen, in welchem Maße es gelingen wird, die Errichtung neuer Werke zu verhindern.

Essen. Zur Frage der **Arbeiterausschüsse** liegt eine beachtenswerte Äußerung vor. Die Deutsche Industrie-Zeitung schreibt in ihrer Nr. 13 u. a. folgendes: Wiederum haben die Arbeiterausschüsse versagt. Bekanntlich sind durch die Novelle zum preußischen Berggesetz die Arbeiterausschüsse für die Bergwerke, die mindestens 100 Arbeiter beschäftigen, obligatorisch gemacht worden. Dem Ausschusse liegt es ob, wie das Gesetz ausdrücklich bestimmt, darauf hinzuwirken, daß das gute Einvernehmen innerhalb der Belegschaft und zwischen der Belegschaft und dem Arbeitgeber erhalten bleibt oder wiederhergestellt wird. Er hat Anträge, Wünsche und Beschwerden der Belegschaft, die sich auf die Betriebs- und Arbeitsverhältnisse beziehen, zur Kenntnis des Bergwerkbesitzers zu bringen und sich darüber zu äußern. Bei dem jetzt ausgebrochenem Ausstande im mitteldeutschen Braunkohlenrevier haben nun die bestehenden Arbeiterausschüsse diese Pflicht nicht erfüllt; vielmehr sind den Werksbesitzern die Forderungen der Arbeiter unter Umgehung der Arbeiterausschüsse durch eine besondere Kommission auf Veranlassung der Arbeiterorganisationen übermittelt worden. Wenn es daraufhin die Bergwerksbesitzer ablehnen, mit dieser Kommission über die Forderungen zu verhandeln, so stellen sie sich durchaus auf den Boden des Gesetzes, sie müssen verlangen, daß sich die Arbeiterausschüsse, nachdem sie einmal eingeführt sind, ihrer Aufgabe auch nicht entziehen. Der Fall beweist aber wiederum, welchen problematischen Wert die obligatorischen Arbeiterausschüsse haben. Die Hoffnungen, die man auf die Arbeiterausschüsse setzte, daß sie das vermittelnde Organ zwischen den Unternehmern und den Arbeitern seien werden, haben sie nicht erfüllt, obwohl sie mit allen Vorsichtsmaßregeln gegen eine Wahlbeeinflussung in geheimer, direkter Wahl gewählt worden sind. Die Praxis sieht eben immer anders aus als die Theorie, und in der Praxis zeigt sich die Arbeiterorganisation stärker als die Arbeiterausschüsse.

Handelsnotizen.

Berlin. Aus dem Geschäftsbericht für das Jahr 1905 der chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, über deren finanzielles Ergebnis wir bereits in Heft 13 berichtet haben, ist nachzutragen, daß die Fabrik immer noch an der Vervollkommnung des synthetischen Camphors, eines außerordentlich schwierigen Fabrikationszweiges, arbeitet, der erst von Mitte des Be-

[1]) Diese Z. 18, 1878 (1905).

Digitized by Google

richtsjahres ab zum Ergebnis beitrug. In der ersten Hälfte des Berichtsjahres fielen der Gesellschaft durch den Krieg im fernen Osten indirekt wertvolle Aufträge zu, während seit Mitte des Jahres in Erwartung des Friedensschlusses und durch die russischen Wirren mit der Erteilung neuer Aufträge zurückgehalten wurde. Verluste von Belang seien für die Gesellschaft in Rußland nicht vorgekommen. In der photographischen Abteilung wurde befriedigend gearbeitet.

Die Deutsche Gasglühlicht-A.-G. hat an der Berliner Börse einen Teil ihrer neuen Aktien eingeführt. Die im vorigen Frühjahr von der Auergesellschaft erworbene und mittlerweile zur Kommanditgesellschaft umgewandelte Firma Richard Feuer & Co., A.-G. für Gasglühlicht-Industrie in Schöneberg, deren gesamtes Kapital von 900 000 M die Auergesellschaft besitzt, muß infolge von Minerallieferungsverträgen das von ihr für die Glühkörperfabrikation benötigte Thorium in eigener Fabrik herstellen. Um ihr eine Thoriumfabrik zu verschaffen, hat die Auergesellschaft die sämtlichen 20 000 M Anteile der chem. Fabrik Germania, G. m. b. H. in Oranienburg, erworben. Gleichzeitig erwarb die Auergesellschaft für 21 000 M Anteile der Export Gasglühlicht G. m. b. H. in Weißensee, die sich mit der Herstellung von Glühkörpern befaßt. Das Erträgnis der Auergesellschaft war stets ganz ungewöhnlich starken Schwankungen unterworfen. Zwei Jahre hintereinander hatte sich die Dividende auf die Rekordhöhe von 130% gestellt, nachher ging sie stark zurück. 1900/01 bis auf 28%, 1901/02 dann weiter auf nur 7%, um sich in den folgenden Jahren wieder auf 9, 12 und 20% zu erhöhen. Das laufende Geschäftsjahr hat einen günstigen Verlauf genommen. Der Umsatz ist in allen Abteilungen bisher höher gewesen.

Die Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon, A.-G., erzielten 1905 nach 235 065 M (i. V. 313 895 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 310 488 M (13 480 M) aus dem 6% Dividende gleich 270 000 M vorgeschlagen werden. Alle Abteilungen erfuhren eine erfreuliche Zunahme an Umsätzen und Aufträgen. Die Ergebnisse würden sich noch günstiger gestaltet haben, wenn die Verkaufspreise mit der gewaltigen Steigerung der Rohstoffe hätten Schritt halten können. Die Gesellschaft hat ihren großen Bedarf an Rohasbest auf längere Zeit vorteilhaft sicher gestellt. Ebenfalls habe sie sich mit Rohgummi angemessen versorgt. Die für großen Massenabsatz errichtete Spezialfabrik zur Herstellung von Asbestdachschiefer konnte erst im zweiten Halbjahr den Betrieb eröffnen. Die Zunahme der Geschäfte erfordert eine Stärkung der Betriebsmittel. Es wird daher beantragt, das Aktienkapital um $1^1/_2$ Mill. M zu erhöhen. Nach dem Bestande der vorliegenden Aufträge erwartet die Gesellschaft ein befriedigendes Ergebnis für das laufende Jahr.

Bei den Rütgerswerke A.-G. hat 1905 das Imprägniergeschäft nicht den Umfang des Vorjahres erreicht, doch ermöglichten Gewinne aus neuen Beteiligungen, sowie eine gehobene Rentabilität der vergrößerten Teerproduktenfabrik Rauxel ein besseres Gesamtergebnis. Nach Abzug der Handlungsunkosten, sowie u. a. 527 544 M (i. V. 507 793 M) Abschreibungen, betrug der Reingewinn 940 297 M (822 961 M). Daraus soll die Dividende von $8^1/_2$% (7%) bestritten werden.

Für 3 714 000 M Aktien der chemischen Fabrik Weyl in Lindenhof-Mannheim wurden unter Ausscheidung des Fabrikgrundstückes Lindenhof aus der A.-G. im Juni 5 800 000 M bezahlt. Für das Fabrikgrundstück sei besondere Verwertung vorgesehen, an welcher die Rütgerswerke ebenso wie die früheren Großaktionäre von Lindenhof mit einer Einlage von 1 Mill. M beteiligt seien. Von den erworbenen Aktien wurden 500 000 M nebst dem entsprechenden Anteil am Grundstückgeschäft zu Orginalbedingungen an den als Direktor in Lindenhof verbliebenen Dr. August Clemm jun. zurückverkauft. Danach steht gegenwärtig das Gesamtengagement Lindenhof bei der Gesellschaft mit 5 883 353 M zu Buch, wogegen 4 250 000 M Bankschulden kontrahiert sind. Zur Abtragung derselben sollen jetzt die Aktionäre, deren ausdrückliche Zustimmung zu diesen Transaktionen seinerzeit nicht eingeholt wurde, die Ausgabe von 3 Mill. Mark neuen Aktien genehmigen. Um den „ungesunden" Wettbewerb auf dem Teerproduktenmarkte auszuschließen, hat sich ein Syndikat zunächst auf die Dauer von fünf Jahren gebildet, welchem außer der chemischen Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co. und den Rütgerswerken 15 der bedeutendsten Firmen Deutschlands auf dem Gebiete der Teerproduktenindustrie beigetreten sind.

Für 1905 schlägt die A.-G. für Anilinfabrikation eine Dividende von wieder 22% vor. Die Gesellschaft hat bekanntlich vom 1./1. 1905 ab eine Interessengemeinschaft mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. und den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer in Elberfeld abgeschlossen. Die Interessengemeinschaft sieht ein Zusammenwerfen des Gewinnes aller drei Gesellschaften vor. Auf die A.-G. für Anilinfabrikation entfallen bei der Verteilung 14% des Gesamtgewinns.

Nach Abschreibungen von 1 050 000 M (i. V. 1 090 000 M) verbleibt bei den Oberschlesischen Kokswerke und Chemischen Fabriken, A.-G., i. J. 1905 ein Reingewinn von 1 858 749 M (1 749 934 M), aus dem 9% Dividende auf 15 000 000 M alte und $4^1/_2$% Dividende auf 3 500 000 M neue Aktien ausgeschüttet werden sollen. An der Russischen Montanindustrie-Gesellschaft ist die Gesellschaft mit 240 000 M beteiligt. Die Gesellschaft hat im letzten Quartal v. J. infolge der Wirrnisse mannigfache Störungen durchzumachen und für ihre Verladungen in überaus empfindlicher Weise durch den Waggonmangel zu leiden gehabt. Nichtsdestoweniger ist die Entwicklung des Bergbaus so weit vorgeschritten, daß in der zweiten Hälfte des laufenden Jahres der Bergwerksbesitz werbend werden dürfte. Die Aussichten für das neue Geschäftsjahr werden als durchaus befriedigend bezeichnet.

Bochum. Die in Köln abgehaltene Gesellschafterversammlung des Rheinisch-Westfälischen Zementsyndikats genehmigte den Geschäftsbericht und den Abschluß für 1905. Über die Aussichten für den Abstaz an Zement für

Digitized by Google

das laufende Geschäftsjahr 1906 wurde berichtet, daß auf eine bescheidene Erhöhung der vorjährigen Versandmengen, die nur 50% der Herstellungsfähigkeit der Syndikatswerke betrugen, zu hoffen sei. Vor allzu optimistischer Auffassung der Geschäftslage wurde dringend gewarnt, da die große Anzahl von geplanten Fabrikneubauten den Mehrbedarf an Zement verzehren, ja sogar die Außerkraftsetzung des Lieferungsvertrages für 1907 zur Folge haben könnte.

Bremen. Unter der Firma Kohlen- und Kokeswerk „Hansa" wurde unter direkter Mitwirkung des Norddeutschen Lloyd eine Gesellschaft errichtet, welche neue, nach Form und Qualität für Schnelldampfer besonders geeignete Briketts herstellen will. Die Anlage soll derartig sein, daß der Norddeutsche Lloyd die Briketts direkt aus der Presse bunkern kann; auch soll durch die Ausdehnung der Brikettsanlage und die Anlage einer Kokerei der Export über die Weser gefördert werden.

Dresden. Die Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., erzielte im abgelaufenen Jahre einen Überschuß von 1 811 773 M (i. V. 1 717 607 M). Nach Absetzung der Unkosten usw. und der 281 310 M (279 536 M) betragenden Abschreibungen, ergibt sich ein Reingewinn von 417 294 M (429 702 M). Die Verwaltung beantragt hieraus wiederum auf das 5 Mill. M betragende Aktienkapital 8% Dividende auszuschütten. Der Bericht hebt die lebhafte Beschäftigung des Unternehmens und die weitere Umsatzsteigerung hervor, stellt dabei gleichzeitig fest, daß das Jahr 1905 die höchste Umsatzziffer seit Bestehen der Fabrik erbracht habe, doch enthält sich die Verwaltung auch diesmal der ziffernmäßigen Angaben in dieser Richtung. Das neue Jahr hat wieder mit lebhafter Geschäftstätigkeit für das Unternehmen begonnen.

Halle a. S. Die Direktion der Rositzer Zuckerraffinerie führt aus, daß durch die abnormen Verhältnisse des Zuckermarktes i. J. 1905 das Geschäftsresultat ungünstig beeinflußt wurde. Der Überschuß des „Zucker-, Sirup- und Schlempekonto" ist indes von 716 000 M in 1904 auf 832 000 M in 1905 gestiegen. Die Beteiligungen bei anderen Unternehmungen erbrachten 167 000 M (177 000 M). Auch im abgelaufenen Jahre hat die Gesellschaft ihren Besitz an Aktien der Zechau-Kriebitzscher Kohlenwerke und der Chemischen Fabrik Hönningen verringert. Infolge aber des geringeren Gewinnes aus Aktienverkäufen wird ein Nettoüberschuß von nur 422 000 M (i. V. 802 000 M) ausgewiesen. Die Dividende beträgt 6% (8%) und erfordert 330 000 M (440 000 M); auf neue Rechnung werden 204 000 M (202 000 M) übertragen. Mit Beginn der neuen Rübenernte konnte sich ein regelmäßigeres Geschäft entwickeln, allerdings zu weiter zurückgehenden Preisen. Bei den niedrigen Preisen zeigt sich wieder Zunahme des Verbrauchs, auch die Schätzungen der Kolonialernten scheinen nicht erreicht werden zu sollen, so daß eine weniger pessimistische Auffassung für die Zukunft gehegt werden kann, namentlich, wenn im Rübenanbau Vorsicht obwaltet. Der durch den Braunkohlenarbeiterstreik zeitweise unterbrochene Betrieb konnte inzwischen wieder aufgenommen werden.

Im abgelaufenen Geschäftsjahr haben bei der Sächsisch-Thüringischen A.-G. für Braunkohlenverwertung sowohl die Kohlenförderung (11 698 766 hl gegen 10 779 073 hl i. V.) als auch die Brikettfabrikation (222 531 t gegen 183 893 t) die Höchstzahlen früherer Jahre überschritten, während die Naßsteinproduktion zurückblieb. Nach Abschreibungen von 508 826 M (482 986 M) ergibt sich ein Reingewinn von 194 235 Mark (142 852 M), der eine Verteilung von 5% (wie i. V.) Dividende auf die Prioritäts- und 3% (2%) auf die übrigen Stammaktien gestattet. Die Verwaltung hofft, daß die Schaffung der neuen modernen großen Fabrikanlagen eine günstige Gestaltung der Verhältnisse der Gesellschaft herbeiführen wird.

Die Mansfelder Kupferschieferbauende Gewerkschaft hat den Kupferpreis in dieser Woche um 1 M auf 176—179 M erhöht.

Das Oberbergamt in Halle verlieh unter dem Namen „Preußisch-Börnicke" dem Fiskus Bergwerkseigentum in dem 2 188 995 qm großen Felde in der Gemarkung Börnicke-Schneidlingen Kreis Quedlinburg, zur Kaligewinnung.

Hamburg. Die Anglo-Continentale vorm. Ohlendorffsche Guanowerke waren infolge gesteigerten Bedarfs an Düngemitteln i. J. 1905, dem Bericht zufolge, stark beschäftigt. Die vermehrten und verbesserten Betriebseinrichtungen ermöglichten eine Erhöhung des Absatzes. Der Fabrikationsgewinn hat sich um weitere 281 000 M erhöht. Zu Abschreibungen werden 29 317 M mehr verwandt. Der Reingewinn beträgt 1 354 502 M (i. V. 1 089 120 M), woraus 7% (6%) Dividende gleich 1 120 000 M (960 000 M) gezahlt werden. Die Gesellschaft hat nach Ablauf ihres letzten Guanokontraktes mit der Peruvian-Corporation in London einen neuen Vertrag über ein größeres Quantum abgeschlossen, wodurch ihr Bedarf auf Jahre hinaus gedeckt sei. Die Vorräte sind weiter von 12,41 Mill. M auf den relativ hohen Betrag von 13,16 Mill. M angewachsen, wozu der Bericht bemerkt, daß dies durch größere, vor Jahresschluß eingetroffene Zufuhr in Rohstoffen, besonders von hochprozentigem Guano, hervorgerufen worden sei.

Hannover. Die Continental Caoutchouc- und Gutta-Percha-Compagnie erzielte i. J. 1905 nach 917 297 M (i. V. 500 065 Mark) Abschreibungen einen Reingewinn von 2 123 695 M (1 757 210 M). Über die Verwendung des nach 265 000 M verschiedenen Zuwendungen verbleibenden Gewinnes von 1 858 695 M werden der Generalversammlung Vorschläge unterbreitet. In der gegenwärtigen Lage der Automobilindustrie erblickt die Verwaltung erst die Anfänge dieser bedeutenden Industrie und meint, daß der Verkehr mit Automobilen und Automobilomnibussen auch in den nächsten Jahren noch sehr an Ausdehnung gewinnen werde. Die Beschäftigung des Etablissements für die Automobilindustrie war das ganze Jahr hindurch überaus lebhaft.

Köln. Der Bruttoüberschuß der A.-G. für Gas und Elektrizität betrug in 1905 1 360 859 M (i. V. 1 214 250 M), der Reingewinn

Digitized by Google

629 469 M (503 211 M). Es wird beantragt, einem neu zu bildenden Erneuerungsfonds 50 000 M zu überweisen, eine Dividende von 6% (5½%) zu verteilen und 25 433 M (5550 M) auf neue Rechnung vorzutragen. Die Abschreibungen betragen 250 000 Mark (265 000 M). Allem Anscheine nach dürfe das laufende Jahr eine noch lebhaftere Steigerung des Gasabsatzes erbringen, denn diese betrug in den beiden ersten Monaten 1906 bereits 13% gegenüber der gleichen Zeit des Vorjahres.

Das abgelaufene Geschäftsjahr erbrachte bei den Dürener Metallwerken, A.-G., nach 223 925 M Abschreibungen (i. V. 244 879 M) einen Reingewinn von 467 089 M (433 004 M), woraus wieder 10% Dividende verteilt werden sollen. Die gegenwärtige Beschäftigung wird als sehr gut bezeichnet. Die Gesellschaft ist mit einem Bestande an unerledigten Aufträgen von rund 2 400 000 M in das neue Jahr eingetreten und hat in den ersten beiden Monaten für rund 760 000 M neue Aufträge fest gebucht.

Leipzig. Die Generalversammlung der Union, Leipziger Preßhefefabriken und Kornbranntwein-Brennereien, A.-G. in Mockau, wird ein Antrag unterbreitet auf Erhöhung des jetzt 650 000 M betragenden Aktienkapitals um 150 000 M.

Mainz. Zu dem Berichte über das finanzielle Ergebnis des Vereins für chemische Industrie in 1905, das wir bereits in Heft 12 mitgeteilt haben, ist nachzutragen, daß der höhere Gewinn besonders auch dem flotten Absatz der deutschen Fabriken bei gleichzeitiger Verminderung der allgemeinen Unkosten zuzuschreiben sei. Für fast alle Roh- und Hilfsstoffe mußten höhere Preise bewilligt werden. Nur durch sparsame Einteilung und durch Fortschritte in der Herstellung gelang es, diese Belastungen wenigstens teilweise auszugleichen. Holzkohlen waren bei etwas gebesserten Preisen lebhaft gefragt. Essigsaurer Kalk und Essigsäure behaupteten den im Vorjahre erreichten Preisstand, dagegen hat sich die Lage für Holzgeist und Holzgeisterzeugnisse noch verschlechtert. Soweit sich das laufende Jahr überblicken läßt, sei ein Rückgang des Erträgnisses der Fabriken nicht vorauszusehen. Neben dem Erwerb der Holzverkohlungsanlage des Herrn Emil Rüggeberg in Neheim a. d. Ruhr, hat die Gesellschaft auch die Errichtung einer neuen Verkohlung beschlossen, die bei Züschen gelegen ist. Für diesen Bau sowie für Neuanlagen und Grunderwerb werden 300000 M erforderlich sein.

Staßfurt. In der Gewerkenversammlung der Gewerkschaft Glückauf in Sondershausen wurde mitgeteilt, daß die Anlagen für den zweiten Schacht im April 1907 in Angriff genommen werden sollen. Diese sollen so ausausgeführt werden, daß durch sie auch ein neues Werk werden könne. Die Ausbeute soll ab 1./4. 100 M pro Monat und Kux betragen. Direktor Bergrat Fuchs berichtete, der Aufsichtsrat des Kalisyndikats habe einstimmig beschlossen, die Anträge des Herrn Schmidtmann abzulehnen. Die Zwecke, die Schmidtmann mit seinen Anträgen verfolge, seien drei: einmal wolle er eine neue Marke einführen, ferner eine Preisherabsetzung herbeiführen und endlich die Preisbildung einem Schiedsgericht übertragen. Das letztere könne das Syndikat unmöglich zugeben, denn es sei gerade die Preisbildung dasjenige Moment, das das Syndikat hoch gebracht habe. Die Einführung der neuen Marke sei zu billigen, die Preisherabsetzung in der vorgeschlagenen Höhe müsse aber verworfen werden, da der Zweck, die schwächeren Werke so zu treffen, daß sie nicht mehr konkurrenzfähig seien, nicht erreicht werden würde, dazu reiche die in Aussicht genommene Preisherabsetzung bei weitem nicht aus. Diese würde einen Ausfall von 3 Mill. M für das gesamte Syndikat und einen solchen von 60 000—80 000 M für die einzelnen Werke zur Folge haben. Außerdem würde durch die von Schmidtmann angeregte Preisbildung die Spannung zwischen dem Auslands- und Inlandspreise außerordentlich groß und die neuen Werke dadurch erst recht in die Lage versetzt werden, den alten Werken Konkurrenz zu machen. Durch die Ablehnung der Schmidtmannschen Anträge ist der Weiterbestand des Syndikats wieder einmal in Frage gestellt.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Eisenhüttenwerk Marienhütte bei Kotzenau, A.-G.	6	4
A.-G. für Rheinisch-Westfälische Zementindustrie in Beckum	14	14
A.-G. für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens in Dresden	15	14
Zellstoffabrik Waldhof	20	15
A.-G. für Teer- und Erdölindustrie, Berlin	5	—
Gewerkschaft Carlsfund: Ausbeute für I/06 pro Kux . . . M	150	
Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld	33	30

Aus anderen Vereinen.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

Die Hauptversammlung findet vom 20.—23./5. in Dresden statt. Folgende Vorträge sind angemeldet: I. Zusammenfassende Vorträge: A) Über die Aktivierung des Stickstoffs. 1. Nernst-Berlin: Gleichgewicht und Bildungsgeschwindigkeit von Stickoxyd. 2. Foerster-Dresden: „Über die bisherigen technischen Versuche der Stickstoffverbrennung". Mit Demonstrationen. 3. Brion-Dresden: „Über ein neues Verfahren der Stickstoffverbrennung". 4. Le Blanc-Karlsruhe: „Die analytische Bestimmung von Stickoxyd in Luft". 5. Klaudy-Wien: „Die Frage der technischen Überführung nitroser Gase in Salpetersäure oder salpetersaure Salze". 6. Frank-Charlottenburg: „Die Stickstoffaktivierung durch Kalkstickstoff". B) 7. Lummer-Breslau: „Über Strahlungsgesetze. Mit Demonstrationen. C) 8. Will-Berlin: Technische Methoden der Sprengstoffprüfung". D) Über Kolloide. 9. Lottermoser-Dresden: „Das Verhalten der irreversiblen Hydrosole Elektrolyten gegenüber und damit zusammenhängende Fragen". 10. Zsigmondy-Jena: „Über Teilchengrößen in Hydrosolen und über Schutzwirkung. Mit Demonstrationen. 11. Siedentopf-Jena: „Über kolloidale Alkalimetalle". Mit Demon-

Digitized

strationen. II. Einzelvorträge: 12. Abegg-Breslau: „Die Selbstzersetzung der Nitrite und ein dabei auftretendes Gleichgewicht". 13. Bodenstein-Leipzig: „Fermentative Bildung und Verseifung von Estern". 14. Bredig-Heidelberg: „Chemische Kinetik in konz. Schwefelsäure". 15. Bredig-Heidelberg: „Über Katalyse im heterogenen System und ein neues Quecksilberoxyd". 16. Coehn-Göttingen: „Über Ammonium". 17. Cohen-Utrecht: „Physikalisch-chemische Untersuchungen über Silber und Gold". 18. Franz Fischer-Berlin: „Über Bildungsweise des Ozons". 19. Foerster-Dresden: „Über die Bedeutung der Überspannung des Wasserstoffs für die Metallabscheidung". 20. Hempel-Dresden: „Über die Bestimmung des Stickoxyduls". 21. Jordis-Erlangen: „Weitere Forschungen über Silikate, zugleich ein Beitrag zur Kolloidchemie". 22. Luther-Leipzig: „Über elektrolytische Kreisströme". Mit Demonstrationen. 23. Luther-Leipzig: „Räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen". Mit Demonstrationen. 24. Sackur-Breslau: „Passivität und Katalyse". 25. Siedentopf-Jena: „Über ein neues physico-chemisches Mikroskop". Mit Demonstrationen. 26. von Steinwehr-Charlottenburg: „Über Normalelemente".

Personalnotizen.

Geheimrat Prof. Dr. Curtius, Direktor des chemischen Universitätslaboratoriums in Heidelberg, trat einen bis Pfingsten bemessenen Urlaub an. Mit der Vertretung der Direktion ist Prof. Dr. Knoevenagel, mit der Abhaltung der fünfstündigen Vorlesung über organische Experimentalchemie der Prof. Dr. Klages beauftragt worden.

Prof. Dr. Meyerhoffer, Berlin, wurde zum auswärtigen Mitgliede der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Gesellschaft der Wissenschaften in Christiania gewählt.

Prof. Dr. J. Precht, Dozent für Physik an der techn. Hochschule zu Hannover, wurde als Nachfolger von Prof. Dieterici zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik ernannt.

Dr. A. Handl, o. Prof. der Physik an der Universität Czernowitz, wurde der Titel Hofrat verliehen.

Geheimrat Kreusler, Vorsteher des chemischen Laboratoriums der landwirtschaftlichen Akademie Bonn-Poppelsdorf, wurde zum Direktor dieser Anstalt ernannt.

Dr. Areboe, a. o. Prof. an der Universität zu Breslau, wurde zum etatsmäßigen Professor für allgemeine Landwirtschaft an der Akademie ernannt.

August Hagenbach, a. o. Prof. am Polytechnikum in Aachen, wurde zum Ordinarius für Physik in Basel ernannt.

Dr. phil. Walther Roth, seit Ostern 1903 Privatdozent für Chemie und erster Assistent bei Prof. Nernst am physikalisch-chemischen Institut der Berliner Universität, hat einen Ruf als außerordentlicher Professor an die Universität Greifswalde angenommen.

Dr. Karl Wieghardt, seit 1904 Privatdozent an der Aachener Hochschule, wurde unter Verleihung des Titels „außerordentlicher Professor" als Dozent für technische Mechanik an der technischen Hochschule zu Braunschweig berufen, an Stelle von Prof. Rudolf Skutsch.

In der staatswissenschaftlichen Fakultät der Züricher Universität ist eine außerordentliche Professor für Wirtschaftsgeographie und Mitvertretung nationalökonomischer und statistischer Fächer errichtet und auf diese der bisherige Privatdozent an der Münchener Universität Dr. oec. publ. Josef Esslen mit Beginn des Sommersemesters 1906 berufen worden.

Dr. Friedrich Ammon, der am Hamburger Hygienischen Institut tätige Nahrungsmittelchemiker, ist zum Assistenten an der Königl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel in Würzburg ernannt worden.

Prof. Dr. G. Krause legte am 1./4. 1906 die Redaktion der von ihm gegründeten Chemiker-Zeitung nieder; an seine Stelle tritt Dr. von Vietinghoff-Scheel.

Prof. Dr. L. Janke, Freiburg i. B., früher Direktor des Staatslaboratoriums zu Bremen, ist am 28./3. 1906 verschieden.

Neue Bücher.

Gattermann, L. Tabelle zur Berechnung der volumetrischen Stickstoffbestimmungen. (40 S.) kl. 8°. Leipzig, Veit & Co. 1906. Geb. M 1.20

Marzahn, Rich., dipl. Hütteningen.-Chem. Materialienkunde für den Kautschuktechniker. Ein Hand- und Nachschlagebuch. (VI, 416 S.) gr. 8°. Dresden, Steinkopff & Springer 1906. Geb. M 13.50

Strunz, Franz, Privatdoz., Dr. Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie. Eine Einleitung in die Geschichte der Chemie des Altertums. (VII, 69 S.) gr. 8°. Wien, F. Deuticke 1906. M 2.—

Stücker, N., Dr. Über den Einfluß der Substanzmenge auf die Wahrscheinlichkeit des Kristallisierens unterkühlter Flüssigkeiten. (16 S.) gr. 8°. Wien, A. Hölder 1905. M —.40

Weinschenk, Ernst, Prof. Dr. Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops. 2., umgearb. u. verm. Aufl. (VIII, 147 S. m. 135 Fig.) gr. 8°. Freiburg i. B., Herder 1906. M 4.—

Westhoff, Wilh., Justizrat, Rechtsanw., Notar. Bergbau und Grundbesitz nach preußischem Recht unter Berücksichtigung der übrigen deutschen Berggesetze. II. Band. Die Grundabtretung. Die öffentlichen Verkehrsanstalten. (XXVI, 437 S.) 8°. Berlin, J. Guttentag 1906. Geb. M 9.50

Zolltarif, der deutsche, vom 25./12. 1902 mit den auf den Handelsverträgen des Deutschen Reichs mit Belgien, Bulgarien, Griechenland, Italien, Österreich-Ungarn, Rumänien, Rußland, der Schweiz und Serbien beruhenden Bestimmungen. Herausgeg. im Reichsamt des Innern. 3. Aufl. (VIII, 160 S.) Lex. 8°. Berlin, E. S. Mittler & Sohn 1906. M 2.50; kart. M 3.—

— der rumänische, allgemeine, mit den auf den Handelsverträgen Rumäniens mit dem Deutschen Reiche und Großbritannien beruhenden Bestimmungen. Herausgeg. im Reichsamt des Innern. (50 S.) Lex. 8°. Ebenda 1906. M 1.25

Digitized by Google

Bücherbesprechungen.

Adreßbuch 1906 sämtlicher Bergwerke, Hütten und Walzwerke Deutschlands. III. Jahrgang. Verlag von Hermann Kramer, Dresden-A. 27. M 7.—

Das jetzt zum drittenmal erscheinende Adreßbuch ist vollständig neu bearbeitet und um ca. 200 Seiten erweitert. Es enthält die Adressen einerseits nach Orten geordnet, andererseits auch nach Branchen und zwar nach sich, Hüttenwerke und Walzwerke. Schließlich bringt es ein vollständig alphabetisches Namenregister sämtlicher Gruben und Schächte. Das Adreßbuch wird für viele unserer Leser ein unentbehrliches Nachschlagewerk sein. *R.*

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1905. LI Jahrgang oder Neue Folge XXXVI. Jahrgang. Bearbeitet von Dr. Ferdinand Fischer, Prof. an der Universität Göttingen. (Jahrgang I—XXV von R. v. Wagner.) 1. Abteilung: Anorganischer Teil mit 284 Abbildungen. Verlag von Otto Wiegand, Leipzig 1906. M 14.—

Noch früher fast wie in den anderen Jahren, liegt diesmal der erste Teil des Fischerschen Jahresberichtes vor. Zum Lobe des mit Abbildungen reichlich ausgestatteten Jahresberichts brauchen wir nichts hinzuzufügen. Seine Anordnung und Inhalt sind allen unseren Lesern bekannt. *R.*

Jahrbuch der österreichischen chemischen Industrie. (Chemische Industrie, Gaswerke, Petroleum, Kerzen und Seifen). Herausgegeben von Rudolf Hanel. Jahrgang 1906. Verlag von Alfred Hölder, k. k. Hof- und Universitäts-Buchhändler. M 3.30

Das Jahrbuch enthält neben den Firmen der chem. Industrie Österreich-Ungarns, das unter Mitwirkung der Handels- und Gewerbekammer revidiert und ergänzt wurde, eine Anzahl von statistischen Tabellen über Produktion und Handel mit chemischen Erzeugnissen im weitesten Sinne. Außerdem findet man darin die Zusammensetzung der für Chemiker in Betracht kommenden Behörden und Handels- und Gewerbekammern, Börsen und Vereine. Bei dem äußerst lebhaften Austausch der zwischen Deutschland und Österreich in chemischen Waren stattfindet, bildet das Buch für unsere Leser ein unentbehrliches Nachschlagewerk. *R.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 2./4. 1906.

8*m*. A. 12 142. Verfahren zum Färben von **Haaren.** (A). 21./6. 1905.

12*o*. B. 37 666. Verfahren zur Darstellung von **Kampfer** durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 15./7. 1904.

12*o*. B. 38 355. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der **Stärke** und der Zellulose mit **Formaldehyd.** E. R. L. Blumer, Zwickau. 24./10. 1904.

12*o*. D. 15 214. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CH \cdot CHO$$

(R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl; R_1 dgl.) G. Darzens, Paris. 23./9. 1904. Priorität in Frankreich vom 28./11. 1903.

12*o*. D. 15 755. Verfahren zur Darstellung von disubstituierten **Glycidsäuren** der allgemeinen Formel

G. Darzens, Paris. 23./9. 1904. Priorität in Frankreich vom 28./11. 1903.

12*o*. G. 22 079. Verfahren zur Darstellung von **Kampfer** durch Oxydation von Isoborneol. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. 4./11. 1905.

12*p*. K. 28 888. Verfahren zur Darstellung von **Narcein-** und **Homonarceinderivaten.** Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 7./2. 1905.

12*p*. M. 27 040. Verfahren zur Darstellung von C, C-Dialkyl**barbitursäuren.** (Merck). 28./10. 1904.

12*q*. A. 12 107 u. 12 540. Verfahren zur Darstellung des **Indophenols:**

(A). 5./6. u. 4./11. 1905.

12*q*. A. 12 522. Verfahren zur Darstellung einer **Di-o-phenetidindisulfosäure.** Zus. z. Anm. A. 12 077. (A). 30./10. 1905.

21*b*. E. 10 467. Einrichtung zur **Abscheidung** der **Elektrolytflüssigkeit** aus den in Sammlerzellen entwickelten Gasen gemäß Patentanmeldung E. 8926, 21*b*. Zus. z. Anm. E. 8926. Th. A. Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 10./12. 1904.

21*b*. H. 35 419. Positive **Polelektrode** für galvanische Elemente mit neutralem Elektrolyten und Bleisulfat oder einer anderen unlöslichen bzw. schwerlöslichen Bleiverbindung als Depolarisator. Ed. Heymann, Paris. 27./5. 1905.

21*f*. D. 15 537. Verfahren zur Herstellung von **Leuchtkörpern** für elektrische Glühlampen. Deutsche Gasglühlicht A.-G. (Auergesellschaft) Berlin. 17./1. 1905.

21*f*. H. 35 928. Verfahren zum Betriebe von **Quecksilberdampflampen.** Fa. W. C. Haraeus, Hanau a. M. 15./8. 1905.

21*f*. P. 17 108. Verfahren zur **Verbesserung** der **Lichtfarbe** von monochromatischen Lichtbögen zwischen Elektroden, von denen nur eine oder auch beide aus Material von niederem Schmelzpunkt bestehen, z. B. **Quecksilberlicht.** Dr. G. Peritz, Berlin. 5./4. 1905.

22*a*. B. 36 632. Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen **Monoazofarbstoffs.** (B). 9./3. 1904.

22*a*. D. 16 002. Verfahren zur Darstellung von **m-Amino-p-oxyazofarbstoffen.** Wülfing, Dahl & Co., A.-G., Barmen. 20./6. 1905.

22*g*. U. 2786. Verfahren zur Herstellung einer nicht wegwaschbaren **Kalkfarbe.** Zus. z. Anm. U. 2477. J. Ullrich, Radebeul bei Dresden, und J. H. Freund gen. Müller, Zittau. 18./12. 1905.

23*d*. St. 9754. Verfahren zur Herstellung von mittels Oxystearinsäure gehärteten **Paraffinkerzen.** Standard Oil Company, Whiting, V. St. A. 5./9. 1905.

24*k*. M. 26 089. Vorrichtung zur **Rauchverbrennung** mittels in den Weg der Rauchgase eingebauter Einsatzkörper (Heiz- und Strahlkörper). Virgilio Matricardi, Genua. 13./9. 1904.

Digitized by

Klasse:

26*a*. St. 9065. Verfahren zur Erzeugung von **Gas** aus Kohle in stehenden, nach unten erweiterten Retorten mit allmählicher Zufuhr der Kohle in kleinen Mengen von oben nach den Wänden zu. G. Steinicke, Berlin, Pariserstr. 55. 26./8. 1904.

29*b*. B. 39 288. Verfahren zur Herstellung von **Kupferhydroxydzellulose.** Zus. z. Pat. 162 866. J. P. Bemberg, A.-G., Barmen-Rittershausen. 22./2. 1905.

29*b*. F. 19 289. Verfahren zur Darstellung glänzender **Fäden** aus einer Lösung von **Zellulose** in Kupferoxydammoniak. (M). 13./9. 1904.

39*b*. R. 21 390. Verfahren zur Herstellung von **zelluloidähnlichen Massen.** Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh. 15./7. 1905.

40*a*. W. 22 943. Verfahren zur Gewinnung von **Zinn** aus Zinnschlacken und zinnhaltigen Abfällen durch reduzierendes Schmelzen. W. Witter, Hamburg-Hohenfelde. 8./11. 1904.

42*i*. L. 19 370. **Temperaturregler** mit Kontaktthermometer für die höchste und tiefste Temperatur. Maxim Lwowitch-Kostritza, Wilna. 18./3. 1904.

Reichsanzeiger vom 5./4. 1906.

6*d*. N. 7911. Verfahren und Schleudertrommel zum Verbessern von **Wein** oder dgl. F. O. Nilsson u. J. A. Jonson, Stockholm. 5./7. 1905.

8*a*. H. 32 906. Verfahren und Vorrichtung zum **Schattenfärben** von **Geweben** und Kettengarn in einer oder mehreren Farben. Hannart frères, Roubaix. 30./4. 1904.

8*a*. K. 29 894. Vorrichtung zum **Färben,** Imprägnieren usw. von **Strähngarn** aus kurzen Faserstoffen. E. Kruse, Barmen, und E. Löbbecke, Elberfeld. 6./7. 1905.

8*a*. M. 23 122. Vorrichtung zum **Färben** von **Kardenband.** Diego Mattei, Genua. 14./3. 1903.

8*m*. K. 28 877. Verfahren zur Erzeugung echter, **schwarzer Färbungen** auf Wolle. Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh. 6./2. 1905.

10*a*. K. 28 569 u. 28 570. **Koksofen** mit Zugumkehr und einräumigen Erhitzern für Luft oder für Luft und Gas. H. Koppers, Essen (Ruhr). 19./12. 1904.

12*a*. L. 21 246. Einrichtung zum schnellen **Verdichten** des **Schaumes** während des Kochens leicht schäumender Flüssigkeiten. Franz H. Lehnert, Dresden-Plauen. 26./6. 1905.

12*d*. H. 34 937. **Filterpresse** mit Preßmembranen. Dr. M. Hankel, Offenbach a. M. 15./3. 1905.

12*i*. D. 13 966. Verfahren zur Konzentration verdünnter **Salpetersäure.** Dr. O. Dieffenbach, Darmstadt. 7./9. 1903.

12*p*. V. 5638 u. 6068. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteils des **Mutterkorns.** Dr. Ernst Vahlen, Halle a. S. 9./8. u. 14./12. 1904.

15*k*. C. 13 887 u. 14 005. Verfahren zur Herstellung von Tiefdruckbildern in **Gelatinefarben** mit gefetteten Druckformen. Stephan Faujat u. Paul Charles, Frankfurt a. M. 23./8. u. 17./10. 1905.

21*c*. C. 12 516. Verfahren zur Herstellung elektrischer **Widerstandskörper** aus **Siliciumcarbid,** Borcarbid oder dgl. Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim. 20./2. 1904.

22*h*. K. 20 470. Verfahren zur Herstellung eines in den gebräuchlichen Lösungsmitteln der Harze und Öle löslichen **Dicköls** aus geronnenem **Holzöl.** Dr. A. Kronstein, Karlsruhe. 7./12. 1900.

22*h*. K. 22 995. Verfahren zur Herstellung von **löslichem Dicköl** aus den unlöslichen festen Massen, welche beim Erhitzen der Gemische von Holzöl mit anderen trocknenden Ölen oder Harzen entstehen. Derselbe. 7./12. 1900.

23*c*. K. 28 681. Verfahren zur Herstellung eines **Rostschutz-** und **Schmiermittels,** insbesondere zur Beseitigung der sogenannten Nachschläge aus Läufen in Schußwaffen. F. W. Klever, Köln a. Rh. 4./1. 1905.

24*a*. D. 15 829. **Verbrennungsofen** mit unterer Luftzuführung für minderwertige Brennstoffe, wie Brandschiefer, Waschbergmaterial und dgl. Dr. Cl. Dörr, Charlottenburg. 26./4. 1905.

39*b*. P. 16 611. Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von **Kautschukabfällen.** L. Th. Petersen, Akron (V. St. A.). 8./11. 1904.

78*c*. B. 37 561. Verfahren zum Formen von **Schießbaumwollblöcken.** G. W. Bell, Ipswich, Engl. 30./6. 1904. Priorität in England vom 11./8. 1903.

78*e*. C. 13 074. Verfahren zum Besetzen von **Sprengbohrlöchern.** Louis Cahüc, Neumarkt, Oberpfalz. 15./10. 1904.

Eingetragene Wortzeichen.

Alabastine für Anstrichfarben. Oberrheinische Kreide- und Kittwerke Carl Pflug, Straßburg i. E.

Bayerin für Heilkräuter, Parfüms, Seifen usw. A. Bayer, Budapest.

Brückners Bazillen-Tod für Desinfektionsflüssigkeit. Chemisch-technische Fabrik „Centaur", Inh. Max Brückner, Berlin.

Carino für Metallputz- und Poliermittel. Dr. Max Lehmann & Co., Berlin.

Carnatum für Parfümerien, Seifen usw. Hildesheimer Parfümeriefabrik Wilh. de Laffolie.

Deluin für Mittel zum Entkalken und Beizen von Häuten. Dr. Arthur Weinschenk, chemisch-industrielles Laboratorium, Mainz.

Dentifricin für Parfümerie- und Toilettemittel. Dr. Max Lehmann & Co., Berlin.

Donatin für Farben, Seifen, Parfümerien. L. Donat, Briesen, Westpreußen.

Ega für Seifen, Seifenpulver. Spielhagen, G. m. b. H., Berlin.

Eugol für Schutzmittel gegen das Anlaufen und Befrieren der Glasscheiben. F. Degener, Düsseldorf.

Gladit für Schmiermittel. C. Liebner & Co., Berlin.

Ipesinem für chemisch-pharmazeutische Präparate. K. E. Funck, Radebeul-Oberlößnitz.

Iskret für diverse chemisch-technische Präparate. Max Bodin, Leipzig.

Lumbatol für chemisch-pharmazeutische Präparate. E. Flick, Horrem bei Köln a. Rh.

Miol für Konservierungsmittel für Leder usw. Jos. Nieland, Münster i. W.

Nuntiar für photographische Chemikalien usw. Dr. Lüttke & Arndt, Wandsbeck.

Plastin für zahnärztliche Abdruckmasse. Mayr, Nagel & Comp., G. m. b. H., München.

Raisinol für Öle, Farben usw. Mack & Co., Straßburg i. E.

Reichert für Parfümerien, Seifen und kosmetische Präparate usw. W. Reichert, G. m. b. H., Pankow.

Dr. Roths Phosphatin für Nahrungsmittel. Dr. E. Roth, Straßburg i. E.

Digitized by Google

Sanguinal Krewel für diätetische und pharmazeutische Präparate, Schönheitspflegemittel, Seife usw. Krewel & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.

Sapalbin für Eiweißstoffe und Klebmittel. Nährmittelwerke H. Niemöller, Gütersloh.

Suevia für Parfümerien, Seifen, Putz- und Poliermittel usw. Vereinigte Seifenfabriken, G. m. b. H., Untertürkheim bei Stuttgart.

Tetryl Sprengkapseln und Zündhütchen. Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G., Köln.

Theyolip für chemische Präparate. Dr. med. H. Vörner, Leipzig.

Thuna für Milchprodukte usw. G. Kammermann & Co., Schweizerische Trockenmilch-Gesellschaft, Glockenthal bei Thun, Schweiz.

Walkeshwar für chemische Produkte, Farbstoffe usw. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.

Patentliste des Auslandes.

Herstellung aromatischer **Alkohole.** K. Mettler. Amer. 815 193. Übertr. (B). (Veröffentl. 13./3.)

Alkyloxyacetylcyanamid. A. H. C. Heitmann und E. C. Clemmensen. Amer. 814 693. Übertr. Parke, Davis & Co., Detroit, Mich. (Veröffentl. 13./3.)

Farbstoffe der **Anthracenreihe** und Zwischenprodukte. (By). Frankr. Zus. 5607/355 326. (Ert. 8.—14./3.)

Darstellung künstlicher, kohlensaurer **Bäder.** Dr. E. Majert und T. Majert, Berlin. Ung. M. 2501. (Einspr. 3./5.)

Batteriezink. H. J. Brewer, New-York. Amer. 814 825. (Veröffentl. 13./3.)

Gärverfahren zum Brauen von **Bier.** Wittemann. Engl. 16 071/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Vorrichtung zum Filtrieren von Abfall**bier.** Fischer. Engl. 7054/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Verfahren zum **Bleichen** von Fasern, Garnen und Geweben. Zeitschner. Engl. 5296/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Neuerung in der Herstellung von **Chlorwasserstoffsäure.** J. Roberts. Frankr. 360 829. (Ert. 8.—14./3.)

Dämpfen. Dewar. Engl. 7808/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Schmelzen von **Eisenerz.** P. L. T. Heroult. Amer. 815 016, 815 293. Übertr. Société Electro-Métallurgique Française, Froges, Isère. (Veröffentl. 13./3.)

Elektroden für elektrolytische Apparate. Ww. M. Kellner und Gen. Ung. K. 2639. (Einspruch 10./5.)

Elektrolytischer Apparat. Fr. MacDonald, Roaring Spring, Pa. Amer. 814 964. (Veröffentl. 13./3.)

Elektroplattierapparat. G. L. Meaker, Chicago, Ill. Amer. 815 027. (Veröffentl. 13./3.)

Erzkonzentrationsapparat. J. F. C. Abelspies, Charlestown, England. Amer. 814 896. (Veröffentl. 13./3.)

Naßmagnetischer **Erzscheider.** Fr. J. Addling und W. Jamieson, Melbourne. Amer. 815 133. (Veröffentl. 13./3.)

Blaue **Farbstoffe** der Chinolingruppe und damit empfindlich gemachte photographische Flächen. (M). Engl. 16 227/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Orthooxymonoazo**farbstoffe** der Naphtalinreihe. (Kalle.) Engl. 23 034/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Herstellung von Triazo**farbstoffen.** (C). Engl. 14 787/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Apparat zur Gewinnung von **Fetten** und **dgl.** Kremer und Gesellschaft für Abwässerklärung m. b. H. Engl. 24 030/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Kontinuierliche Fällung und Dekantation bei der Behandlung von **Flüssigkeiten.** Declercq. Engl. 5332/1905. (Veröffentl. 13./3.)

Absorptionsmittel für **Gase** oder Dämpfe und Verwendung derselben zum Reinigen oder Wiedergewinnen von Gasen oder Stoff zum **Gerben** von Häuten und Beizen von Geweben. O. H. Nowak, E. N. Eaton und J. M. MacVean. Frankr. 360 854. (Veröffentl. 8.—14./3.)

Gaserzeugungsanlage. Hills. Engl. 9171/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Gasreiniger. E. Weisse & C. Kiesselbach. Frankr. 360 720. (Ert. 8.—14./3.)

Gasreiniger. Fr. G. Hobart. Amer. 814 698. Übertr. Fairbanks, Morse & Co., Chicago, Ill. (Veröffentl. 13./3.)

Mittel zur Behandlung von Häuten beim **Gerben** und zum Beizen von Geweben. O. H. Nowak, E. N. Eaton und J. M. MacVean, Chicago. Ung. N. 648. (Einspr. 3./5.)

Automatischer Extraktionsapparat für **Gerb-** und **Farbstoffe.** L. F. Jury. Frankr. Zus. 5619/358 783. (Ert. 8.—14./3.)

Bleichen und Sterilisieren von **Getreide** und seinen Produkten. Zimmermann und Buchenau. Engl. 25 010/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Apparat zur elektrischen Herstellung von **Gußeisen.** Société Electro-Métallurgique Française. Engl. 6468/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Gewinnung von **Guttapercha** und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher. M. Marx, Heidelberg. Ung. M. 2510. (Einspr. 10./5.)

Verarbeitung von **Harz** und Harzölen. K. Bosch, Stuttgart. Ung. B. 3241. (Einspr. 3./5.)

Herstellung eines hochgradig **homogenisierten** Produkts. G. Kunick, London. Ung. K. 2686. (Einspr. 10./5.)

Herstellung plastischer Massen aus **Kasein** und dgl. Collardon. Engl. 22 525/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Extraktion von **Kautschuk** und dgl. aus Holz. A. V. de la Corte, San Louis Potosi, Mexiko. Amer. 814 675. (Veröffentl. 13./3.)

Entvulkanisieren von **Kautschuk.** Dr. M. Körner, Grünau. Ung. K. 2605. (Einspr. 3./5.)

Produkt zur Verhinderung von **Kesselstein.** W. Junker und F. Degener. Frankr. 360 715. (Ert. 8.—14./3.)

Herstellung eines trockenen, neutralen, **wasser**löslichen **Klebemittels** aus Seetang. E. Hermann, Paris. Ung. H. 2532. (Einspr. 10./5.)

Herstellung von Bau- und Isoliermaterial aus **Korkstein.** Szab. Parafakö es Parafakökeszitmény Gyar Reszvenytarsasag ezelött Kleiner & Bokmayer. Budapest. Ung. P. 1401. (Einspr. 10./5.)

Herstellung von **Kunststeinplatten.** E. Vajda, Budapest. Ung. V. 695. (Einspr. 10./5.)

Kupferabscheidung. A. Eliott, Littlerock, Kal. Amer. 814 836. (Veröffentl. 13./3.)

Herstellung echter **Lacke** mittels Schwefelfarbstoffe. (C). Frankr. 360 825. (Ert. 8.—14./3.)

Herstellung roter **Lacke.** (M). Frankr. 360 780. (Ert. 8.—14./3.)

Herstellung von **Lederimitation.** A. Ferragati, Mailand. Ung. F. 1595. (Einspr. 3./5.)

Herstellung von **Leim.** Luther. Engl. 16 432/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Digitized by Google

Trocknen mittels **Lichtbestrahlung.** Gesellschaft für Trockenverfahren m. b. H., Berlin. Ung. T. 1062. (Einspr. 3./5.)

Einrichtung zur Herstellung von staubfreiem **Makadam.** E. Aeberli, Zürich. Ung. A. 939. (Einspr. 10./5.)

Antifriktions**metalle.** Boudreaux. Engl. 5255/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Apparat zum Waschen und Konzentrieren von **metall-** und **diamanthaltigen** und anderen **Absätzen** der Erzbehandlung. Hutchings. Engl. 6556/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Derivate des **Methylanthrachinons.** (B). Engl. 16 632/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Herstellung von Emulsionen schwerer **Mineralöle.** van der Ploeg. Engl. 7699/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Herstellung eines **Nährmittels** aus isländischem Moos. Hansteen. Engl. 5195/1906. (Veröffentl. 5./4.)

Ofen zur Zuführung erhitzter Luft oder Gase für industrielle Zwecke. Clark. Engl. 10 107 1905. (Veröffentl. 5./4.)

Waschapparat für **Olivenöl.** V. Coq. Frankr. 360 733. (Ert. 8.—14./3.)

Umwandlung **organischer Stoffe** durch teilweise Verbrennung. J. Walther. Frankr. 360 785. (Ert. 8.—14./3.)

Neuerungen an **Osmiumleuchtfäden.** F. Kuschenitz, Wien. Ung. G. 838. (Einspr. 3./5.)

Abdestillieren des Lösungsmittels bei der Fabrikation von rauchlosem und rauchschwachem **Pulver.** W. Nikolsky, St. Petersburg. Ung. N. 656. (Einspr. 10./5.)

Quecksilberalkaliverfahren. W. E. Harmon. Amer. 814 692. Übertr. American Electrolyte Co., Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 13./3.)

Rohölgenerator. W. H. Neher, Inglewood, Kal. Amer. 814 866. (Veröffentl. 13./3.)

Herstellung von **Salbengrundlagen** oder Emulsionen mit Wasseraufnahmefähigkeit. Dr. I. Lifschütz, Berlin. Ung. L. 1848. (Einspr. 3./5.)

Herstellung von **Salpetersäure** aus Luft. A. und H. Pauling. Amer. 814 917. Übertr. Chemische Fabriken Gladbeck, G. m. b. H., Gladbeck. (Veröffentl. 13./3.)

Behandlung von **Schilf** und dgl. behufs Gewinnung von spinnbaren Fasern. K. Deutsch von Hatvany, Budapest. Ung. H. 2460. (Einspr. 10./5.)

Feuersichere **Schlichte.** Th. F. Odell, Nyack, N. Y. Amer. 815 207. (Veröffentl. 13./3.)

Apparat zum Abscheiden und Filtrieren von **Schlichten.** D. J. Kelly, Salt Lake City, Utah. Amer. 815 021. (Veröffentl. 13./3.)

Schmelzofen. Chr. Birkeland und S. Eyde, Christiania. Ung. B. 3270. (Einspr. 3./5.)

Gelbe bis orangegelbe **Schwefelfarbstoffe.** (A). Frankr. 360 780. (Ert. 8.—14./3.)

Verfahren zur Verschönerung von **Seifen,** Pasten und ähnlichen Stoffen. J. Adolph, Berlin-Schöneberg, S. Frankl, Charlottenburg, und J. Leczinski Zelmer, Berlin. Ung. A. 947. (Einspruch 10./5.)

Sprengstoffe. Demetriade, Jonescu und Williams. Engl. 5985/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Neue Kriegs- und Bergwerks**sprengstoffe.** Soc. de Dynamite Nobel. Frankr. 360 787. (Ert. 8.—14./3.)

Reinigen oder Waschen von **Steinkohlen-** und anderen **Gasen.** Ott. Engl. 5773/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Verfahren zum Verbessern geringer Qualitäten des **Tabaks.** Hondius. Engl. 16 025/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Apparat zum Behandeln von **Textilfasern.** O. Obermeyer, Lambrecht. Amer. 815 306. (Veröffentl. 13./3.)

Verfahren zur Extraktion von Feuchtigkeit aus **Torf** und dgl. Simm. Engl. 4742/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Apparat zum Reinigen von **Wasser** durch Elektrolyse. H. C. Bailey. Amer. 814 764. Übertr. Electra-Pura Water Co., Neu-York. (Veröffentl. 13./3.)

Apparat zum Reinigen von **Wasser** auf elektrischem Wege. Lester. Engl. 16 824/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Altern und Verbessern von **Weinen,** Likören und dgl. Desvignes. Engl. 21 547/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Seideähnliche Fäden und **Zelluloselösungen** hierzu. Friedrich. Engl. 6072/1906. (Veröffentl. 5./4.)

Herstellung von hydraulischem **Zement** und Apparat hierzu. B. Enright, Fordwick, Va. Amer. 815 080. (Veröffentl. 13./3.)

Zündhölzer. Bartz & Hirsch. Engl. 13 359/1905. (Veröffentl. 5./4.)

Verein deutscher Chemiker.

Märkischer Bezirksverein.

Sitzung vom 21./2. 1906, abends 8 Uhr.

Herr Regierungsrat Dr. Süvern eröffnet die sehr zahlreich besuchte Sitzung und teilt mit, daß Herr Dr. Werner von Bolton durch einen Unfall leider verhindert sei, seinen angekündigten Vortrag: „Das Tantal und die Tantallampe" zu halten, daß sich aber liebenswürdigerweise Herr Patentanwalt Dr. Ephraim und Herr Prof. Dr. Weigelt bereit erklärt haben, in die Bresche zu treten. Zunächst erhielt Herr Dr. Ephraim das Wort zu dem Vortrage: „Arzneimittel und Wortmarkenschutz" (s. diese Z. **19**, 513 [1905]).

In der Diskussion sprach Herr Leuchter; der Vorsitzende dankt dem Redner für seinen fesselnden Vortrag. Hiernach spricht Herr Prof. Dr. C. Weigelt über „Ein deutsches Wasserbuch und kleinere Beiträge zur Frage der chemischen Selbstgesundung der natürlichen Gewässer".

Der interessante, durch launige Bemerkungen gewürzte Vortrag fand den lebhaftesten Beifall der Zuhörer. In der Diskussion sprach Herr Dr. Maschke.

Nach einigen Dankesworten des Vorsitzenden an den Redner erhielt der Schriftführer das Wort. Er macht zunächst auf den am 17./3. in Aussicht genommenen Herrenabend aufmerksam und bittet um zahlreiche Beteiligung.

Um 10 Uhr schließt der Vorsitzende den offiziellen Teil der Sitzung. *Dr. Hans Alexander.*

Digitized by Google

Oberrheinischer Bezirksverein.

Staedelfeier.

Sonnabend, den 31./3. 1905.

Am 1./4. jährte sich der Tag, an dem Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel den Lehrstuhl für Chemie an der technischen Hochschule Darmstadt übernahm, zum 25. Male. Der oberrheinische Bezirksverein unternahm es, diesen Tag festlich zu begehen und die Verehrer, Schüler und Freunde des Jubilars zu gemeinsamer Feier zu versammeln. Aus Nah und Fern waren die Fachgenossen der Einladung gefolgt. Eine zahlreiche, festlich bewegte Versammlung füllte das Auditorium, das Blumen- und Baumschmuck zum Festsaal verwandelte. In diesem Raum und vor solchen empfänglichen Hörern hielt Herr Hofrat Caro, nachdem der Vorsitzende, Herr Dr. Raschig, die Anwesenden herzlich begrüßt hatte, seine Rede, die in gleicher Weise von Verehrung für den Jubilar, wie von starker Liebe zu unsererer Wissenschaft getragen war, die ebensosehr ein Meisterwerk der Sprache darstellte, wie sie mit gründlichster Sachkenntnis die Einzelleistung mit der Gesamtentwicklung der chemischen Wissenschaft verband. Hofrat Dr. Caro feierte den Meister chemischer Lehre, der stets des von ihm selbst geprägten Wortes eingedenk gewesen sei: „Die Kunst setzt das Können, die Wissenschaft das Wissen voraus, und die Chemie ist nicht nur eine Wissenschaft, sie ist auch eine Kunst". Er feierte den Lehrer, der selbst mit einem selten feinen chemischen Gefühl begabt, sich stets mit ganzer Seele der Aufgabe gewidmet habe, den Jünger der chemischen Wissenschaft chemisches Denken zu lehren, sein chemisches Gefühl zu stärken und zu klären. Dann zeichnete er ein Bild des Forschers, der als Schüler zu Füßen eines Remigius, Fresenius, Bunsen, Helmholtz und Kirchhoff gesessen und im innigen Verkehre mit Adolph Strecker und Lothar Meyer seine Ansichten gefestigt und seine Ideen geklärt habe, der im Geburtsjahr von Kékulés Benzolformel die eigene Forschertätigkeit aufgenommen habe, als unter dem ersten Sonnenstrahl dieser Idee die Pforten, die vordem die aromatische Reihe der Forschung so wenig zugänglich machten, weit aufsprangen und dem Forscher ein unübersehbares Feld der Bearbeitung öffneten. Es war eine glänzende Schilderung, die Caro von der Entwicklung der organischen Chemie in jenen Tagen hier gab und das Bild, das Staedels eignes Werk zeigte, war gar fein zisellert und ließ klar erkennen, was der Jubilar selbst zum allgemeinen Aufbau der Wissenschaft beigetragen, wie er die Bausteine bearbeitet und an der richtigen Stelle eingefügt hatte. — Caros letztes Wort galt dem liebenswürdigen Manne und Freunde, dem überall die Herzen in anhänglicher Liebe und Verehrung entgegenschlagen. Nicht nach Ehren und Ruhm im wilden Kampf des Lebens habe Staedel gestrebt, im engen Kreise der Familie, der Freunde, Verehrer und Mitarbeiter war er „Schöpfer seines eigenen Glücks", verehrt und geliebt von allen!

Zur bleibenden Erinnerung an die weihevolle Stunde übergab Hofrat Caro dem Jubilar im Namen des oberrheinischen Bezirksvereins ein künstlerisch ausgestattetes Gedenkblatt. Hierauf ergriff Prof. Kolb das Wort, um im Namen der Institutbeamten und der ehemaligen Schüler deren Glückwünsche zu überbringen. Er schilderte Staedels Tätigkeit an der Stätte seines Schaffens, im Laboratorium und Hörsaal. Die vielfältigen Lehren und Anregungen, die von ihm ausgingen, vereinten heute alle in dankbarer Verehrung. Ferner brachten herzliche Glückwünsche dar: Prof. Petersen-Frankfurt für die Frankfurter Chemische Gesellschaft und Prof. Freund im Auftrage des „Frankfurter Bezirksvereins" und des „Physikalischen Vereins".

Tief bewegt dankte der greise Jubilar für die ihm dargebrachten Ehrungen, die mehr enthielten, als er verdient zu haben glaube. Es sei schwer, sich selbst zu erkennen. Die Bilder der Erinnerung, die heute abend wieder lebendig geworden seien, mahnten ihn daran, wieviel er anderen, vor allen seinen Lehrern: Büchner, Bunsen, Kirchhoff, Helmholtz, Fresenius, Strecker und Lothar Meyer verdanke, so auch seiner jüngeren Freunden und langjährigen Mitarbeiter Kolb und Heyl müsse er heute dankbar gedenken.

An den Festakt schloß sich ein Mahl im Hotel „Traube", an dem ungefähr 100 Personen teilnahmen und wo nach manches Wort des Lobes für den Jubilar, die Hochschule und den oberrheinischen Bezirksverein gesprochen wurde.

Hauptversammlung 1906.

*Die diesjährige Hauptversammlung findet vom **Donnerstag, den 7. Juni bis Sonntag, den 9. Juni d. J.** in Nürnberg statt.*

*Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen, müssen sechs Wochen vor derselben beim Vorsitzenden eingereicht sein (Satz 14), also spätestens bis **Mittwoch, den 25. April.***

*Satzungsänderungen bedürfen eines von 10% der Mitgliederzahl unterstützten Antrages, der zwei Monate vor der Hauptversammlung beim Vorstande eingebracht werden muß (Satz 19), also spätestens bis **Donnerstag, den 12. April.***

Vorträge für die Hauptversammlung sind bei dem Geschäftsführer Privatdozent Dr. GUSTAV KEPPELER in Darmstadt anzumelden.

Der Vorstand.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 16.** 20. April 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

R. Heinz: Füllmaterial für Schwefelsäuretürme 705.
H. Rabe: Winkelkörper für Reaktionstürme (Berichtigung) 708.
A. Eichengrün: Umgehung des Wortschutzes für pharmazeutische Präparate in der Schweiz 708.
W. Grillo: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 712.

Referate:

Agrikultur-Chemie 715; — Gärungsgewerbe 719; — Farbenchemie 720.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der Außenhandel Italiens; — Außenhandel Bulgariens im Jahre 1905; — Bergbau in Frankreich und Algerien 727; — Mineralienproduktion von Großbritannien im Jahre 1905; — Außenhandel der Schweiz im Jahre 1905 728; — Kupfererzeugung im Jahre 1905; — London; — Berlin; — Essen; — Handelsnotizen 729; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 731; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 732.

Hauptversammlung 1906 736.

Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.

Von Rudolf Heinz.

(Eingeg. d. 13./3. 1906.)

In dem Kampfe gegen das Kontaktverfahren hat die Erzeugung von Schwefelsäure in Kammern in jeder Hinsicht bedeutende Fortschritte gemacht; nur die wichtigsten Teile eines Kammersystems, die Glover- und Gay-Lussactürme, sind zurückgeblieben und die vielfach verwendeten Zwischentürme konnten nicht voll ausgenutzt werden, zum Teile entsprachen sie sogar nicht den Erwartungen.

Die Schuld daran liegt ausschließlich an dem Umstande, daß kein geeignetes Füllmaterial vorlag. Daß Koks nur geringe Ansprüche befriedigt, ist bekannt, und dennoch ist die Mehrzahl der Gay-Lussactürme damit gefüllt. Kurze Zylinder mit und ohne Querabteilungen, Tonkoks, Schalen, Querleisten und manche höchst komplizierte andere Konstruktion wurde schon verwendet, das Resultat blieb aber immer nur ein mittelmäßiges. Die meisten dieser Füllmaterialien bieten viel zu wenig Reibungs- und Berührungsfläche für die Gase und die Flüssigkeit, sie lassen zu viel freien Raum, wodurch die Gase rasch durchstreichen, und vor allem benötigen sie eine äußerst mühsame und sorgfältige Aufstellung, welche häufig an das Aufbauen von Kartenhäusern erinnert und doch sehr viel Geld kostet. Man hat nun wieder wenigstens auf teilweise Koksfüllung zurückgreifen müssen, um der Aufeinanderwirkung von Gasen und Flüssigkeit doch etwas mehr Zeit zu geben.

Nicht viel besser steht es mit den Zwischentürmen, bei denen aber noch ein anderes Füllmaterial, die Platten, in Betracht kommt. Letztere haben der Koksfüllung gegenüber ganz bedeutende Vorteile, und deshalb sind auch viele Zwischentürme damit versehen worden. Damit aber diese Platten auch wirksam seien, müssen sie vollkommen horizontal eingelegt werden und dauernd so bleiben. Zu diesem Zwecke liegen sie auf Untersätzen, Querleisten, Riegeln usw. von genau gleicher Höhe und sorgfältigster Herstellung, und diese Nebenbestandteile kosten viel mehr als die Platten selbst. Das Ganze ist nur bis zu einer begrenzten Höhe sicher, und deshalb muß man solche Türme mehr breit als hoch machen. Der Natur der Sache nach müssen zwischen den einzelnen Platten Zwischenräume bleiben, welche in den bisherigen Konstruktionen zwischen 100 und 300 mm betragen und wohl für die ungestörte Zirkulation der Gase nötig sind, aber nur in ganz geringem Maße für die Reaktion ausgenützt werden. Daher kommt es auch, daß derlei Türme in manchen Anlagen den Erwartungen nicht entsprachen, besonders da, wo eine Neueinleitung der vorher in Kammern abgeschwächten Reaktion verlangt wurde. Für Gay-Lussactürme konnten Platten kaum Verwendung finden, weil die gemischte Füllung doch zu umständlichen Konstruktionen führen müßte, und die ausschließliche Füllung mit Platten enorm kostspielig wäre. Für Glovertürme kam außer den obigen Nachteilen noch die darin herrschende hohe Temperatur in Betracht, welche ihre Verwendung geradezu ausschloß.

Schon zu Anfang, als die Guttmannschen Hohlkugeln aufkamen, war es klar, daß dieselben für alle derlei Verwendungsarten vorzüglich geeignet seien. Bisher war es aber notwendig, diese Kugeln einzeln durch recht mühsame Handarbeit zu erzeugen, wodurch ihr Preis ein ziemlich hoher war. Man konnte deshalb vorerst nur daran denken, sie bei solchen Operationen zu verwenden, wo infolge ihrer außerordentlichen Wirkung der hohe Preis in den Hintergrund trat, und da es sich hierbei darum

Digitized by Google

handelte, in möglichst niedrigen und engen Türmen so viel Berührungsfläche als möglich aufzuspeichern, so hatte es keinen Zweck, größere Kugeln als 70 mm Durchmesser zu machen, ja für die meisten Verwendungen wurden solche von 54 mm bis herab zu 30 mm genommen. Trotz dieser etwas beschränkten Anwendung sind doch schon über $1^3/_4$ Mill. Kugeln, hauptsächlich für Salpetersäure- und Salzsäureanlagen, in Betrieb gekommen, und die größten chemischen Fabriken Deutschlands haben dieselben dauernd adoptiert.

In neuester Zeit ist es der deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld in Baden gelungen, diese Kugeln durch Maschinen zu erzeugen, wodurch sie einerseits von schöner, regelmäßiger Gestalt mit ganz gleichmäßiger Wandstärke, andererseits zu einem viel billigeren Preise hergestellt werden können. Damit war aber auch sofort die Möglichkeit geboten, Kugeln von 100 mm Durchmesser, mit 10 Löchern statt der bisherigen 6, zu erzeugen, und hierdurch erschließt sich wieder das ganze Verwendungsgebiet der Schwefelsäureindustrie für dieselben.

Es sei nur kurz darauf hingewiesen, welche großen Vorteile solche Kugeln als Turmfüllung bieten. Die Kugeln werden sowohl außen wie innen mit der Säure in ganz dünner Schicht benetzt. Die Verteilung der Säure bietet keinerlei Schwierigkeit, da jede Kugel selbst als Verteiler dient. Die Gase treten durch die Löcher der Kugeln mit einem gewissen Drucke ein, um in diesen sofort zu diffundieren und mit der benetzten Innenfläche in innige Berührung zu treten. Durch das natürliche Ineinanderlegen der einzelnen Kugeln findet auch auf ihren Außenflächen eine Ausbreitung der Gasmassen statt, und es kann ein direktes, kanalartiges Nachströmen nicht stattfinden, während doch allseitig genügend Zwischenraum bleibt, um kein Zughindernis entstehen zu lassen. Durch die Einbuchtungen der Löcher bildet sich in jeder Kugel ein Flüssigkeitssack, in welcher Lage sich immer dieselbe befinden mag. Schließlich bedürfen Kugeltürme keinerlei Arbeit zur Aufstellung, die Kugeln werden einfach eingeschüttet, da sie in jeder Lage gleich wirksam sind, ein Senken oder ein Schiefwerden eines Turmes, das Senken der Kugeln selbst, beeinflussen die gute Wirkung in keiner Weise.

Nun wird wohl zu untersuchen sein, welche Vorteile solche Kugeltürme für die Schwefelsäureindustrie bieten können. Lunge, auf S. 510 seines Handbuches der Schwefelsäurefabrikation, sagt vom Gay-Lussacturme: „Weil die Füllung absichtlich so eingerichtet sein muß, um den Gasstrom in möglichst viele einzelne, fortwährend in ihrem Wege abgelenkte Strahlen zu zerteilen und ihn einer möglichst großen Reibung an den mit Absorptionsflüssigkeit benetzten Oberflächen der Füllung auszusetzen", ferner „je langsamer der Gasstrom ist, um so mehr Zeit wird für die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit gegeben, und um so vollkommener wird diese sein". Ebenso sagt er auf S. 421 „daß wir dem Gasstrom eine große Menge fester Oberflächen entgegenstellen müssen, und zwar in der Art, daß er fortwährend gegen sie anstößt, in viele kleine Ströme zerteilt und immer wieder von neuem gemischt wird".

Diese Ausführungen Lunges können heutzutage von niemand mehr widersprochen werden, und sie treffen für die Kugelfüllung in sehr viel größerem Maße zu, als für irgend eine andere. Im Gay-Lussacturme wird die Absorption infolge der vielen Berührungsflächen vollkommen, was in den vielen Salpetersäure- und Denitrationsanlagen bewiesen wurde. In Zwischentürmen wird die Reaktion mit Leichtigkeit wieder eingeleitet; es hat sich in der Salpetersäurefabrikation tatsächlich gezeigt, daß ein Kugelturm hinter einem anderen Turme aufgestellt, wieder produzierend wirkte, als bei dem anderen schon jede Wirkung aufhörte. Im obersten Teile eines Gloverturms, wo keine Staubansammlung mehr zu befürchten ist, werden selbst wenige Schichten von Kugeln schon eine ganz vollständige Denitrierung bewirken, so daß der Turm viel niedriger gehalten werden kann.

Um einen Vergleich der Wirkung der Kugelfüllung zu erhalten, muß man wohl die beste andere Füllung heranziehen, also die Platten. Nehmen wir einen Vor-Gay-Lussacturm an, wie er in Lunges Handbuch auf S. 842 erwähnt ist, welcher 20 Lagen von je 16 Platten hat, wobei also der von Platten und Nebenteilen erfüllte Raum 2,70 m × 2,70 m Querschnitt, also 7,29 qm Oberfläche, und bei einem Plattenabstande von bloß 100 mm eine Höhe von 2,30 m, also 16,77 cbm Inhalt hat. Jede Platte hat eine Oberfläche von 0,6 × 0,6 = 0,36 qm, also beide Flächen zusammen 0,72 qm, die gesamte Berührungsfläche der Platten ist also (mit Vernachlässigung der Plattenlöcher) 20 × 16 × 0,72 = 230,40 qm. Die Träger haben eine Fläche von 320 × 0,600 × 4 × 0,100 = 76,80 qm. Der ganze Turm hat also eine Berührungsfläche von 230,40 + 76,80 = 307,20 qm.

Füllen wir nun einen solchen Turm mit Guttmannschen Hohlkugeln von 100 mm Durchmesser. Jede dieser Kugeln hat (wieder mit Vernachlässigung der Löcher) eine Außenfläche von $\pi \times 0{,}1^2$ = 0,0314 qm und eine Innenfläche von $\pi \times 0{,}093^2$ = 0,0272 qm; zusammen also 0,0586 qm. Oberfläche. Um also dieselbe Berührungsoberfläche wie beim Plattenturm zu erhalten, braucht man $\frac{307{,}20}{0{,}0586} = 5240$ Kugeln. Für die Berührungsfläche der Turmwände — welche beim Plattenturm die äußersten Träger sind — kommen etwa 200 Kugeln in Abzug, es sind also 5040 Kugeln nötig. Der von einer Kugel eingenommene Raum ist 5,6568 r^3 = 0,000707 cbm, man benötigt also 5040 × 0,000707 = 3,563 cbm, um sie unterzubringen, statt 16,77 cbm beim Plattenturme, oder mit anderen Worten, um ebenso wirksam zu sein, wie ein Kugelturm, muß der Plattensurm 4,7mal soviel Kubikinhalt haben. Will man nun die gleiche Turmhöhe von 2,30 m beibehalten, — und Lunge sagt ja auf S. 509 so richtig, „es ergibt sich die von der Praxis vollauf bestätigte Folgerung, daß man gesättigte Absorptionsflüssigkeiten neben erschöpften Gasen nur durch eine ziemlich große Höhe der Türme erreichen könne" — dann erhält der Turm eine Oberfläche von $\frac{3{,}56\ 2}{2{,}30} = 1{,}55$ qm gegen 7,29 qm des Plattenturmes, was einem Turmquerschnitte von 1,25 . 1,25 m gegen 2,70 . 2,70 m des Plattenturmes entspricht.

Digitized by Google

Nun wäre zu untersuchen, ob bei einem 4,7 mal kleineren Querschnitte des Turmes kein Zughindernis entsteht. Angenommen, die Löcher der Platten hätten 8 mm Durchmesser in einem Mittelabstande von 24 mm, so entfallen auf jede Platte von 600 × 600 mm im ganzen 625 Löcher.

Es gibt also in einer Plattenlage 16 × 625 × 50,2655 = 502 655 qmm = 0,503 qm Löcher. Jeder Tropfen hat aber etwa 4 mm Durchmesser, so daß also durch die 10 000 Tropfen einer Plattenlage 125 664 qmm der Löcher erfüllt sind, und demnach 0,503—0,126 = 0,377 qm freier Gasquerschnitt bleibt.

Beim Kugelturm stellt sich die Rechnung wie folgt: $\frac{5040 \times 0{,}0816}{2{,}30} = 178$ Kugeln sind in einer Querschnittlage. Von den 10 Löchern von je 15 mm Durchmesser kommen nur die unteren 5 in Betracht, und von denen ist im schlechtesten Falle ein Loch ganz oder teilweise durch eine darunter liegende Kugel verdeckt, es seien also nur 4 als frei angenommen. Das gibt 178 × 4 × 176,71 = 125 817 qmm. Jeder Kugel enstpricht ein Drittel der sechs Zwischenräume zwischen den nächstliegenden Kugeln, also (siehe diese Z. **14**, 132 u. 197 [1901])

$$\frac{(2{,}5981 \times 100^2) - (50^2\pi \times 3)}{3} = 806 \text{ qmm}$$

also 178 Kugeln haben an Zwischenraum 178 × 806 = 143 468 qmm, zusammen also 269 285 qmm oder 0,269 qm freien Gasquerschnitt. Dies würde allerdings etwa 29% weniger Gasquerschnitt sein, wenn man aber bedenkt, daß in einem Schwefelsäuresysteme gewöhnlich bloß 2—3 mm Zug oder Druck herrscht, so bedeutet der ganze Unterschied nicht mehr als 0,60—0,90 mm Wassersäule an Zughemmnis. Übrigens sagt auch L u n g e auf S. 428, daß „heutzutage..... ist der Einwurf eines Zughemmnisses als ganz überwunden anzusehen. Man vergesse auch nicht, daß ein Zughemmnis gerade zur besseren Reaktion.... führen muß".

Will man jedoch denselben freien Gasquerschnitt wie beim Plattenturme haben, dann muß man einen Querschnitt von

$$\frac{376\,991}{806 + (176{,}71 \times 4)} = 250 \text{ Kugeln nehmen,}$$

was 2,165 qm entspricht, so daß die Dimensionen eines solchen Kugelturmes 1,48 × 1,48 m bei 1,65 m Höhe sein werden, was noch ganz zweckentsprechend ist.

Da hiermit nachgewiesen ist, daß der Kugelturm ungefähr viermal wirksamer sein muß als der Plattenturm, so bleibt nur noch zu erwägen, wie sich die Kosten beider Türme unter gleichen Umständen vergleichen. Die Füllung mit Platten kostet gegenwärtig einschließlich aller Träger und Riegel und mit der Packung ca. 16,50 M pro Platte, die Turmfüllung kostet also 320 × 16,50 = 5280 M. Dagegen kosten 5040 Kugeln von 100 mm Durchmesser mit Packung ab Fabrik 20 M = 1008 M, also $5^1/_4$ mal weniger. Das ist aber keineswegs alles. Der Plattenturm wird ohne Vorratsgefäße, Dach usw. ca. 2000 M kosten, der Kugelturm höchstens 1000 M, der Unterschied im Preise des Turms genügt also, um für die Füllung mit Kugeln zu bezahlen. Selbst wenn man aber den vorhandenen Plattenturm ganz mit Kugeln füllen wollte, so benötigt man 25 778 Kugeln, die zum Preise von 20 M nur 5155,60 M kosten, während der Preis der Plattenfüllung 5280 M beträgt. Man hat dann für dieselben Kosten etwa fünfmal soviel Nutzeffekt.

Nun nur noch einige Worte über die Art der Verwendung der Kugeltürme. Zwischentürme können natürlich in jeder beliebigen Form und Größe gemacht werden, doch dürfte die beste Regel sein, daß man die Höhe des von Kugeln erfüllten Teiles mindestens gleich dem Durchmesser des Turmes mache; sofern der freie Gasquerschnitt genügend ist, macht man den Turm am besten so hoch wie möglich. Gay-Lussactürme werden nun mit viel kleinerem Querschnitte und viel geringerer Höhe aufgestellt werden können, höher als 9 m wird man nie zu gehen haben. Der Querschnitt kann so berechnet werden, daß der Kubikinhalt der Turmfüllung höchstens ein Fünftel desjenigen eines Koksturmes betrage. Es wird also z. B. ein Gay-Lussac von 2,40 × 2,40 und 12 m Höhe (9,50 m Füllraum) auf 1,48 × 1,48 und 7,50 m Höhe (5,00 m Füllraum) zu reduzieren sein, wozu dann etwa 15 475 Kugeln im Kostenbetrage von 3095 M erforderlich sind. Die Koksfüllung kostet nur etwa 1500 M, dagegen kostet aber der Turm selbst für die Koksfüllung 5500 M, für die Kugelfüllung 1600 M, der ganze Turm nebst Füllung also für Koks 7000 M für Kugeln 4700 M. Der Koksturm ist also viel teurer, trotzdem für den Kugelturm die Maximalgröße angenommen wurde, bei welcher er wahrscheinlich doppelt so leistungsfähig sein wird, wie ein Koksturm.

Glovertürme werden außer bei Schwefelöfen niemals in ihrem unteren Teile mit Kugeln gefüllt werden dürfen, weil sich diese durch den Flugstaub mit Schlamm füllen können. Dagegen wird es sich unbedingt empfehlen, in der Denitrationszone, also etwa im oberen Drittel, Kugeln zu verwenden. Die Erfahrung mit denselben bei Denitrationsapparaten ist ausgezeichnet, wegen der guten Verteilung der Flüssigkeit ist viel Zeit und Raum gegeben, und die Gestalt der Kugeln gestattet eine beträchtlich hohe Temperatur zu erreichen. Deshalb wird man auch mit wenig Kugeln auskommen.

Die Vorteile des Kugelturmes für die Schwefelsäurefabrikation lassen sich sonach folgend zusammenfassen:

Er kann für alle Turmarten (Gay-Lussac, Glover, Zwischenturm) dienen.

Bei gleicher Größe bietet ein Kugelturm 4,7mal mehr Berührungsfläche und leistet ebensoviel mehr, als die beste Füllung anderer Art; bei gleicher Leistung ist der Kugelturm 4,7mal kleiner.

Der freie Gasquerschnitt kann beliebig groß gemacht werden, es findet also kein Zughindernis statt.

Bei gleicher Leistung kostet die Kugelfüllung $5^1/_4$mal weniger als die Füllung mit Platten, und die Ersparnis in den Kosten der Turmkonstruktion allein deckt die Kosten der Kugeln.

Ein mit Koks gefüllter Gay-Lussacturm kostet etwa 50% mehr als ein Kugelturm von doppelter Leistung.

Digitized by Google

Winkelkörper für Reaktionstürme.

Berichtigung.

Von geschätzter Seite werde ich darauf aufmerksam gemacht, daß in meiner Veröffentlichung „Winkelkörper für Reaktionstürme" (diese Z. **17**, 80 [1904]) die Berechnung der Oberflächen der Winkelkörper und Doppelwinkelkörper etwa um die Hälfte zu niedrig ausgefallen ist. Es muß heißen:

„Bei Winkelkörpern beträgt die Oberfläche pro Stück 0,085 qm und das Gewicht 0,933 kg, bei den Doppelwinkelkörpern 0,092 qm und das Gewicht 1,066 kg."

Für 1 cbm ergeben sich:

a) Winkelkörper.

Abstand mm	Körper Stück	Oberfläche qm	freier Turmquerschnitt %	Gewicht kg
65	406	34,5	77,5	379
40	575	48,8	68,0	536
20	863	73,3	51,7	805

b) Doppelwinkelkörper.

Abstand mm	Körper Stück	Oberfläche qm	freier Turmquerschnitt %	Gewicht kg
65	428	39,4	77,5	456
40	605	55,6	68,0	645
20	908	83,5	51,7	969

Man erhält also mehr als 10fache Oberfläche im gleichen Turmvolumen als mit Klinkern bei Aufwendung von etwa $^1/_{13}$ des Gewichts. Berücksichtigt man noch, daß 1 qm berieselte Oberfläche der Winkelkörper oder Doppelwinkelkörper 1,18 bzw. 1,36 M kostet und ein Gewicht von nur 11 bzw. 11,6 kg bedingt, so geht hieraus hervor, daß die von mir eingeführten Füllkörper sowohl hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit wie der Anlagekosten eine hervorragende Stellung unter den Reaktionskörpern einnehmen.

Die Betriebsergebnisse verschiedener chemischer Fabriken haben dies vollauf bestätigt.

Rabe.

Umgehung des Wortschutzes für pharmazeutische Präparate in der Schweiz.

Referat, erstattet auf der Wanderversammlung des Rheinischen Bezirksvereins zu Köln.

Von Dr. A. Eichengrün-Elberfeld.

(Eingeg. d. 20. 3. 1906.)

Die Schäden, die der Deutschen Chemischen Industrie dadurch erwachsen sind, daß in der Schweiz im Gegensatz zu allen übrigen Patentländern auf chemische Verfahren ein Patent nicht erteilt wird, so daß jede chemische Erfindung sofort durch Schweizer chemische Fabriken, von denen ein Teil ad hoc gegründet worden ist, aufgenommen und ausgebeutet werden kann, sind so bekannt, daß es zwecklos erscheinen dürfte, dieselben hier nochmals eingehender zu berühren.

Dagegen gibt mir ein Vorkommnis der letzten Zeit, bei welchem ich Gelegenheit hatte, eine derjenigen Schweizer Firmen, welche diese Lücke in der Patentgesetzgebung noch dadurch besonders fühlbar machen, daß sie die Ausnutzung fremden Geisteseigentums, die Ausbeutung fremder Arbeit mit sehr illoyalen Mitteln und in skrupelloser Weise betreiben, festzunageln, Anlaß, speziell auf die Verhältnisse der pharmazeutisch-chemischen Industrie hinzuweisen. Für diese macht sich der Umstand, daß chemische Verfahren und Produkte in der Schweiz in keiner Weise zu schützen sind, ja besonders fühlbar. Denn während die Produkte der meisten Zweige der chemischen Industrie in allen Patentländern unter Schutz zu stellen sind, und infolgedessen sich in der patentfreien Schweiz die Darstellung dieser Produkte nicht oder kaum lohnt, weil die außer den Patentländern übrig bleibenden Absatzgebiete zu klein sind, liegen die Verhältnisse auf dem pharmazeutischen Gebiete ganz anders.

Nicht nur gibt es eine ganze Anzahl Länder, welche zwar auf chemische Verfahren im allgemeinen, nicht aber auf pharmazeutische Produkte Patente erteilen, sondern es lassen sich auch manche der pharmazeutischen Präparate infolge des im Vergleich mit ihrem Handelswerte geringen Volumens und Gewichtes leicht und unbemerkt in Patentländer einführen, wie dies ja die aufgedeckten Fälle von Saccharin- und Jononschmuggel nach Deutschland, und insbesondere die amerikanischen Phenacetinschmuggelprozesse bewiesen haben, und wie es das fortwährende Auftauchen von Nachahmungen pharmazeutischer Patentprodukte speziell in England und Rußland immer wieder aufs neue beweist. Auf pharmazeutischem Gebiete eröffnen sich demnach den Schweizer Fabrikanten größere Absatzgebiete, nach denen sie teils auf legalem, teils auf illegalem Wege *ihre* Erzeugnisse ausführen können, welche sie in der denkbar mühelosesten Weise unter Ausbeutung *fremder* Geistes- und Erfinderarbeit auf Grund der Patentschriften meist deutscher Firmen darstellen und unter Benutzung *fremder* Erfahrungen auf therapeutischem Gebiete und Ausnützung *fremder* Aufwendungen für Einführung und Popularisierung der Präparate in den Handel bringen können.

Haben sich diese Verhältnisse schon vom rein kommerziellen Standpunkte aus vielfach überaus unangenehm bemerkbar gemacht dadurch, daß in den patentfreien Ländern Produkte von größerem Handelswert wie: Saccharin, Duotal, Sulfonal, Trional usw. zu Preisen seitens der Schweizer Konkurrenz ausgeboten wurden, die die deutschen Firmen oft zu direkten Verlusten zwangen, wollten sie sich nicht vollständig vom Markte verdrängen lassen[1]), so sind sie, wie schon angedeutet, besonders durch die illoyale Art und Weise fühlbar geworden, mit welcher eine ganze Anzahl Schweizer Fabriken diesen Geschäftszweig betreibt. Ein absolut typisches Beispiel hierfür bin ich in der Lage, Ihnen vorzutragen. In einer Fachzeitschrift fand ich vor kurzem eine Annonce folgenden Inhalts:

Argent. proteinic.
(Protargol)
Wer offeriert
Herstellungs-Methode
nebst Berechnung?
Offerten sub Chiffre R. U. 214 an die Exp. d. Ztg.

[1]) Übrigens auch zum Zusammenbruch solcher Schweizer Firmen selbst geführt haben.

Digitized by Google

Obschon bereits eine ganze Anzahl Falsifikate des von mir vor einigen Jahren in die Therapie eingeführten Protargols mir bekannt waren, erregte die offensichtlich dolose Tendenz dieser Annonce aus Gründen, auf die ich später zurückkommen werde, doch so sehr meine Aufmerksamkeit, daß ich den Urheber derselben aufzufinden versuchte. Dies gelang mir auch dadurch, daß ich durch einen Dritten die Offerte beantworten ließ, welcher wahrheitsgemäß auf das Inserat erwiderte, daß er in der Darstellung von Eiweißverbindungen eine große Erfahrung besäße und bereit sei, mit dem Inserenten in Verbindung zu treten. Um diesem letzteren eine Hintertür offen zu lassen, veranlaßte ich den Herrn ausdrücklich, darauf hinzuweisen, daß seine Kenntnis der Protargoldarstellung nicht in Betracht käme, weil dieses Produkt ja patentiert sei, daß er jedoch ähnliche Eiweißverbindungen darstellen könne, und bereit sei, dem Interessenten das betreffende Darstellungsverfahren mitzuteilen. Auf diese Offerte ging folgendes Schreiben ein, aus welchem sich ergab, gaß der Inserent dieselbe Firma Lüdy & Cie. in Burgdorf (Schweiz) war, welche durch den Warenzeichenverletzungsprozeß, den die bekannte Ichthyol-Gesellschaft gegen sie angestrengt und gewonnen hatte, noch kürzlich die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat[2]). Der Brief lautete:

Lüdy & Cie.
Fabrik chemisch-pharmazeut. Produkte,
Drogen en gros.

Herrn N. N. in N.

Im Besitz Ihrer geehrten Offerte R. U. 214 an die „Chemiker Zeitung" betreffend Protargol, sind wir gern bereit, mit Ihnen in Unterhandlung zu treten. Wir möchten aber speziell Arg. proteinic. darstellen, das, wie wir wohl wissen, in Deutschland patentiert ist, dagegen für patentfreie Länder bestimmt ist. Da Sie analoge Verbindungen darstellen, ist Ihnen vielleicht auch die Darstellung v. Protargol mit einem Silbergehalt v. 8,0—8,3% Ag. bekannt.

Wir sehen Ihren gefl. Nachrichten gerne entgegen.

Hochachtungsvoll
Lüdy & Co.

Aus diesem Brief geht klar hervor, daß es der Firma Lüdy durchaus nicht darauf ankam, etwa ein *neues* Präparat aufzufinden und in den Handel zu bringen, sondern lediglich darum, das Protargol selbst, d. h. diejenige Silberalbumosenverbindung, welche einen genauen und konstanten Gehalt von 8,3% Silber besitzt, *nachzumachen*. Dies ist, trotzdem das Protargolpatent allgemein bekannt, und die Darstellungsweise mehrerer Silberverbindungen dieser Klasse in demselben genau beschrieben ist, der Firma Lüdy & Cie und ihren schweizer Genossen bis jetzt deshalb noch nicht gelungen, weil es sich bei der Darstellung des Protargols nicht nur um die Ausführung des Verfahrens an sich, sondern auch um die zur Erzielung eines absolut gleichmäßigen Produktes von konstantem Silbergehalt notwendigen Darstellungs- resp. Reinigungsverfahren der betreffenden Eiweißkörper handelt. Diese *speziellen* Methoden können selbstverständlich nur denjenigen bekannt sein, welche mit der Fabrikation selbst vertraut sind, d. h. den Beamten oder Arbeitern der Patentinhaberin, nur an diese konnte sich also die Annonce richten, und somit bildet die erwähnte Annonce einen überaus krassen Fall unlauteren Wettbewerbs, „Aufforderung zum Verrat eines Fabrikgeheimnisses", welcher, falls es sich um eine deutsche Firma handelte, deren Inhaber wohl teuer zu stehen kommen würde.

Wenn ich auf dieses Vorkommnis hier näher eingegangen bin, so geschah es nicht, um die mir völlig gleichgültige Firma Lüdy & Cie. öffentlich festzunageln, sondern weil dieser Fall, wie schon oben bemerkt, absolut typisch ist, und zwar nicht nur in bezug auf die Mittel, mit welchem seitens gewisser Firmen der schweizer Konkurrenz vorgegangen wird[3]), sondern insbesondere in bezug auf die Konsequenzen, welche die schweizer Contrefaçonfabrikation für die Industrie synthetisch-pharmazeutischer Präparate hat, wobei übrigens nicht nur die deutschen, sondern neuerdings auch angesehene schweizer Fabriken in Mitleidenschaft gezogen werden. Diese Konsequenzen resultieren aus der Lanzierung *minderwertiger* Nachahmungen, welche mit Hilfe billigerer Preisnotierungen den Originalpräparaten substituiert werden, ganz andere Eigenschaften, manchmal direkt schädliche, häufig sehr geringe Wirkung besitzen, dadurch die Originalpräparate selbst diskreditieren und somit der pharmazeutischen Industrie einen viel größeren indirekten Schaden zufügen, wie direkt durch die obenerwähnte Preisschleuderei. Wenn ich hierfür das Protargol als besonders lehrreiches Beispiel zitiere, so geschieht es deshalb, weil gerade dieses Produkt sich einer ganz besonderen Beliebtheit bei den Nacherfindern erfreut, da nach dem Verfahren des Patentes mit Hilfe der verschiedenen Eiweißspaltungsprodukte Silberproteine ähnlichen Charakters leicht zu erhalten sind. Solcher nachgemachter Protargolmarken kann ich hier eine ganze Anzahl vorführen, und zwar haben sie sämtlich bei der Analyse einen Silbergehalt ergeben, der ganz bedeutend geringer ist, wie der des Protargols, und meistens zwischen 3% und 5% liegt, also durchschnittlich noch nicht die Hälfte des richtigen Gehaltes beträgt. Diese Untersuchungsbefunde werden übrigens bestätigt durch eine Veröffentlichung von Dr. A. *Müller* in der „Pharmazeutischen Post", **19** [1905], welcher angibt, daß er, veranlaßt durch deren auffallende Löslichkeit und starke Alkalinität, von einigen Mustern ihm als Ersatz für Protargol angebotenen „Argentum proteinicum" eine Silberbestimmung angefertigt und zu seiner Überraschung gefunden hätte, daß statt 8,3% enthalten gewesen seien: 4,33%, 3,83%, 4,81%, 3,15% Silber.

Alle diese Nachahmungen des Protargols zeigen chemisch wesentliche Unterschiede von dem letzteren, die ganz abgesehen von dem schwankenden Silbergehalt beweisen, daß es sich um ganz andere

[2]) Vgl. Chem.-Ztg. **29**, 1298 (1905).

[3]) Die Firma E. Merck in Darmstadt hatte vor einigen Jahren einen ganz ähnlichen Fall feststellen können, bei dem es sich auch um eine Schweizer Firma handelte.

Digitized by Google

Eiweißverbindungen handelt, und der Name „Argentum proteinicum", den sie sämtlich als Decknamen tragen, nichts weniger als mit Protargol gleich bedeutend ist. Dies gilt beispielsweise von dem auf der gedruckten Etikette einfach als Argentum proteinicum (synonym mit Protargol) bezeichneten Präparat der Firma Siegfried in Zofingen, welches ich Ihnen hier vorzeigen kann, und welches bereits durch seine große Wasserlöslichkeit beweist, daß es mit dem Protargol gar nicht identisch sein kann. In der Tat enthält dasselbe auch nur 6,1% Silber, zeigt gegen verd. Säuren ein ganz anderes Verhalten wie Protargol und besitzt eine außerordentliche starke Alkalinität, die vermutlich auf die Anwendung kaustischer Alkalien bei seiner Darstellung zurückzuführen sein dürfte. Es handelt sich also um ein vollständig andersartiges, zweifellos nach ganz abweichendem Verfahren dargestelltes Präparat, welches nichtsdestoweniger einfach als „identisch mit Protargol" bezeichnet und als solches verkauft wird. Und zwar sind wir derartigen Produkten nicht nur in den Nichtpatentländern, sondern auch in denjenigen Ländern begegnet, in welchen sowohl ein Patent wie ein Wortschutz besteht, in welche sie also unter direkter Patentverletzung eingeführt worden sind, wie beispielsweise in England, Rußland, Österreich.

Daß die Substitution derartiger minderwertiger Präparate von ganz anderen Eigenschaften, die niemals physiologisch oder gar klinisch geprüft worden sind, oft großes Unheil anzurichten imstande ist, ist selbstverständlich. (Ich erinnere beispielsweise nur an die ausgedehnte Anwendung des Protargols als Prophylaktikum bei der Augenblennorrhoe der Neugeborenen, bei welcher naturgemäß die Anwendung eines kaustisch-alkalischen Ersatzmittels an Stelle des Protargols selbst die schlimmsten Folgen haben kann.) Ebenso selbstverständlich aber ist, daß sich diejenigen Ärzte und Kranken, welche mit einem dieser Ersatzmittel, (welches sie unbewußt verwandt hatten, da ja die Unterschiebung des „Ersatzes" schon beim Drogisten resp. Apotheker erfolgt) Mißerfolge erlebt haben, vor dem Originalprodukte warnen werden, so daß die Sünden der schweizer Nachahmer von den deutschen Fabrikanten getragen werden müssen, ohne daß diese in der Lage wären, nachzuweisen, daß die betreffenden Mißerfolge, die oft zu abfälligen Kritiken in medizinischen Zeitschriften Anlaß geben, auf ein Falsifikat zurückzuführen sind.

Dies bezieht sich nicht etwa nur auf das Protargol. Ich habe dasselbe, wie gesagt, nur als besonderes Beispiel angeführt, sondern auch auf eine ganze Reihe anderer Produkte, bei denen eine Prüfung auf Identität oder absolute Reinheit ebenso wie beim Protargol durch Fehlen eines Schmelzpunktes, amorphe Beschaffenheit usw. erschwert wird. Ich bin beispielsweise in der Lage, Ihnen hier, neben einer Anzahl silberarmer Proben Argentum proteinicum eine Probe Diacetylamin mit dem Zusatz „synonym mit Tannigen", welches reichliche Mengen freien Tannins enthält, eine Flasche Thymoljodatum mit der Bezeichnung „synonym mit Aristol" vorzuzeigen, welches wenig mehr als die Hälfte des diesem zukommenden Halogengehaltes besitzt, also gar kein Aristol darstellt; sie sind beide ebenfalls von der Firma Siegfried.

An einem anderen Aristolfalsifikat, welches ich Ihnen hier vorzeigen kann, wird seitens der schweizerischen Firma Mauri & Co. der Wortschutz in einer originellen Weise umgangen, indem nämlich unter das Wort „Jodothymol" die Konstitutionsformel des Aristols gezeichnet ist, und darunter die Worte stehen: „chemische Formel des Aristol". Ähnliche Falsifikate liegen in größerer Anzahl vor, zum Teil unter Umgehung des Wortschutzes durch die Worte: „Synonym oder identisch mit", zum Teil durch handschriftliche Beifügung des Schutzwortes auf das mit dem chemischen Namen bedruckte Etikett. Zum Teil auch werden die Ersatzmittel unter Phantasienamen, wie beispielsweise Limonin der Firma J. H. Wolfensberger in Basel lanziert, welches, wie die hiermit vorgezeigte Originalflasche beweist, eine völlig unbrauchbare, Atmungsorgane und Schleimhäute aufs stärkste reizende Citarinimitation darstellt. Citarin ist bekanntlich das Natronsalz der (im übrigen patentierten) wohl charakterisierten Methylenzitronensäure, Limonin dagegen erwies sich als eine freien Formaldehyd enthaltende Mischung von gewöhnlichem Natriumcitrat mit Paraform, welches sich unter Ausscheidung des letzteren löste und im Gegensatz zu dem schwachsauren Citarin stark alkalisch war. Wieder andere Nachahmungen werden in den Handel gebracht unter frei erfundenen chemischen Bezeichnungen wie beispielsweise Hexahydromethylencitricum, unter welchem wohl niemand das methylenzitronensaure Hexamethylentetramin in einem Helmitol vermuten dürfte. Es ist ziemlich selbstverständlich, daß derartige, ärztlichen Kreisen völlig unbekannte, also von ihnen auch nicht verschriebene und deshalb überhaupt nicht verlangte Produkte nur dadurch Absatz finden können, daß sie eben an Apotheker resp. Drogenhäuser unter der Flagge der Originalpräparate geliefert werden.

Was in dieser Beziehung seitens gewisser schweizer Fabrikanten geleistet wird, geht übrigens auch aus einer ganzen Anzahl von über diesen Gegenstand in der pharmazeutischen Literatur gemachten Veröffentlichungen hervor, die unter ausdrücklicher Angabe, daß es sich um schweizer Fabrikate handele, geradezu an Betrug streifende Unterschiebungen festnageln. So ergab die Analyse eines Agurin nach Laves[4]) statt 60 nur 40% Theobromingehalt, und sogar in Wasser unlösliche Bestandteile, so daß das Präparat auch nur die Hälfte der vom Arzte angenommenen Wirksamkeit haben konnte. Unter den schweizer „Aristolen" fand Waldmann[5]) ein solches, welches nur 50% Aristol, dafür aber 30% wasserlösliche (!) Substanzen enthielt, und konstatierte in einem anderen nur 15% Aristolgehalt, dagegen das Vorhandensein von 85% roter Pfeifenerde (!).

Ein von Duyk[6]) untersuchtes Aristol enthielt sogar nur 7% Aristol, daneben aber 9% Zinkoxyd

[4]) Apotheker-Ztg. **18**, 498 (1903).

[5]) Apotheker-Ztg. **19**, 422 (1904).

[6]) Bll. Soc. Royale de Pharm. de Bruxelles 1905, 138.

Digitized by Google

und 84% einer Mischung von Ziegelmehl und Sand. Nach einer Untersuchung des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereins enthielt ein Ersatzprodukt für Sirolin genau die Hälfte des Originalpräparates an Thiokol, und ein Ersatzprodukt des Sulfosots nur $^1/_3$ des richtigen Gehalts an Kaliumsulfoguajakol. Da die letzteren Originalpräparate der hoch angesehenen schweizer Firma Hoffmann La Roche entstammen, zeigt dieses Beispiel, daß die schweizer Contrefaçonfabrikanten auch ihre eigenen Landsleute nicht schonen. O. Choretzki wies bei Acetylsalicylsäure (bezeichnet als „identisch mit Aspirin") nach, daß dieses Ersatzprodukt nichts weniger als identisch sei mit Aspirin, da es bedeutende Mengen freier Salicylsäure und außerdem unverbrennbare Beimischungen enthielt.

Eine der eigenartigsten Fälschungen dürfte wohl neuerdings bei einer im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung des Prof. Dr. Thoms, (der sich neuerdings durch Untersuchungen und Festnagelung einer ganzen Anzahl Geheim- und Reklamemittel verdient gemacht hat) ausgeführten Prüfung eines Phenacetins schweizerischen Ursprungs ergeben, bei welchem Mannich[7]) die in keiner Weise zu erklärende Verunreinigung mit p-Chloracetanilid (!) feststellte. Dieses Produkt kam zur Untersuchung infolge eines mit demselben vorgekommenen Vergiftungsfalles, bei welchem, wie Mannich mitteilt, der Betreffende nur mit Mühe und Not dem Leben erhalten werden konnte, ein charakteristisches Beispiel für die Folgen der Verwendung von Contrefaçons unkontrollierbarer Provenienz.

Dieses Sündenregister der schweizer Contrefaçonfabrikanten wäre wohl leicht zu vergrößern; das Gesagte dürfte aber wohl genügen, um zu beweisen, welchen Krebsschaden diese Schweizer Spezialindustrie, der jedes Mittel recht ist, um sich mit den Früchten fremden Erfindergeistes und fremder Tätigkeit die Taschen zu füllen, für die pharmazeutisch-chemische Industrie bedeutet. Es beweist aber auch wie notwendig es ist, daß ersterer nicht nur durch Änderung des schweizerischen Patentgesetzes, welche schon so häufig verlangt worden, aber über das Stadium wohlwollender Erwägung bis heute noch nicht hinausgekommen ist, das Handwerk gelegt, sondern auch daß eventuell durch ein internationales Abkommen der unhaltbare Zustand beseitigt werde, daß der Wortschutz dadurch illusorisch gemacht wird, daß man ein beliebiges Präparat, welches mit dem Originalprodukt oft nur eine entfernte Ähnlichkeit hat, oder gar eine direkte Verfälschung darstellt, unter der Bezeichnung „identisch mit", oder „synonym mit" oder „Ersatzprodukt des" oder mit Hilfe einer analogen Umgehung dem ersteren substituiert.

Dieses Verfahren, wie es speziell durch die erwähnten schweizer Fabrikanten allgemein betrieben wird, führt nicht nur zu einer mehr oder minder ausgedehnten Verdrängung der Originalpräparate durch diese billigen Nachahmungen, da speziell in außerdeutschen Ländern die mit den Patentverhältnissen unbekannten und über die Reinheitsgrade nicht unterrichteten Drogenhäuser naturgemäß zum Kaufe der billigeren Marken geneigt sind, sondern vor allem auch zu einer völligen Diskreditierung der Originalprodukte. Gerade diese ist aber besonders nachteilig, da durch dieselbe nicht nur der Absatz der Produkte beeinflußt, sondern überhaupt gegen die Erzeugnisse der deutschen pharmazeutischen Industrie Mißtrauen gesäet wird.

Welchen Umfang diese Substituierung durch schweizer Falsifikate schon angenommen hat, zeigt ein Erlaß der Ordine dei Sanitari der Provinz Padua[8]), welcher vor kurzem veröffentlicht wurde. In diesem betont diese italienische Behörde, daß in letzter Zeit sich die Fälle gehäuft hätten, in welchen sich Apotheker an Stelle der vom Arzte vorgeschriebenen patentierten oder wortgeschützten Präparate sogenannter „Parallelprodukte", (welche ausdrücklich als schweizerischen Ursprungs bezeichnet werden) verkauften, welche niemals mit den Originalprodukten übereinstimmten, während der Arzt naturgemäß voraussetzen müsse, daß die ihm nach ihren physiologischen und klinischen Wirkungen benannten Originalpräparate abgegeben würden. Unter eingehender Begründung seines Erlasses erklärt der Gesundheitsrat diese Substituierung als unerlaubt und fordert die zuständigen Stellen zu energischen Maßregeln auf gesetzlichem Wege auf.

In ähnlicher Weise hatte im übrigen vor kurzem der erste Aufsichtsbeamte der belgischen Apotheken Dulière gegenüber den „préparations similaires" auf Grund eigener Untersuchungen Stellung genommen, indem er darauf hinwies, daß die von ihm gefundenen Unreinheiten derart seien, daß sie nicht auf einen Zufall zurückgeführt werden könnten, sondern als direkte Betrugsversuche „le résultat de manipulations frauduleuses" betrachtet werden müßten, wobei er das vernichtende Urteil fällte: „L'audace des falsificateurs se mesure a la naiveté des acheteurs".

Dieser Erlaß einer völlig uninteressierten, lediglich das Wohl der in erster Linie geschädigten Patienten im Auge habenden Behörde des einen Landes und die offizielle Warnung des Aufsichtsorganes der Apotheker des anderen dürfte wohl den Beweis dafür bilden, in welchem Maßstabe die Falsifikationen und Namensschutzumgehungen von der Schweiz aus betrieben werden, wie sehr sie sich schon fühlbar machen, und welche Bedeutung diese Verhältnisse für unsere Industrie gewonnen haben. Seitens dieser muß also, wie gesagt, aufs energischste eine Änderung des augenblicklichen Zustandes angestrebt, und vor allem Wege gesucht werden, dem Wortschutz eine größere Bedeutung insbesondere im Ausland zu verschaffen, so daß tatsächlich nur das Originalprodukt, nicht aber ein Ersatzprodukt desselben mit dem geschützten Namen in irgend welcher Form bezeichnet werden könne.

Diese Forderung dürfte auch im Interesse derjenigen Kreise liegen, für welche neben den Ärzten und Patienten die einwandsfreie Beschaffenheit der Präparate in erster Linie in Frage kommt, nämlich für die Apotheker, welche

---

7) Berichte pharm. Ges. **16**, 2 (1906).

8) Vgl. Il Veneto, 15./1. 1906.

Digitized by Google

speziell in Deutschland eigentümlicherweise augenblicklich den entgegengesetzten Standpunkt annehmen, und eine Abschwächung oder gar Beseitigung des Wortschutzes anstreben. Denn was könnte ihnen, die doch wenigstens bei uns für die Reinheit der abgegebenen Präparate direkt verantwortlich sind, eher eine Garantie für die erstere geben, als der Wortschutz, der gleichzeitig die Provenienz des Präparates beweist, und hierdurch in den meisten Fällen die einwandsfreie Beschaffenheit desselben außer Frage stellt. Wohin sollte es kommen, wenn der Name eines Produktes nicht mehr das nach eingehendster Ausarbeitung des Darstellungsverfahrens und nach pharmakologischer und klinischer Vorprüfung in die Therapie eingeführte Originalprodukt, auf welches sich sämtliche medizinische Publikationen und alle Angaben, Anwendungsvorschriften, Rezeptformeln usw. in der Literatur beziehen, bezeichnet, sondern auch für irgend ein Ersatzprodukt benutzt werden dürfte, welches lediglich den billigeren Verkaufspreis für sich hat, aber nicht die geringste Gewähr dafür bietet, daß es sich überhaupt um ein identisches Produkt, geschweige denn um ein solches von dem Reinheitsgrade und den physiologischen Eigenschaften des Originalproduktes handelt. Entweder ist der Apotheker gezwungen, wie es (nach obigen Auslassungen zu urteilen) in einigen Ländern geschieht, die ihm vom Drogisten gelieferten Präparate ohne weiteres zu dispensieren, und es darauf ankommen zu lassen, ob dieselben die gewünschte Wirkung entfalten oder sich als unwirksam, vielleicht gar schädlich erweisen, oder aber er ist gezwungen, sich selbst von ihrer Reinheit zu überzeugen und damit ein entsprechendes Quantum Mehrarbeit sich aufzuladen, welches mit dem eventuellen Gewinne aus dem billigeren Einkauf in keinem Verhältnis stehen würde. Wenn der Apotheker heute verpflichtet ist, die Prüfung, die ihm die Pharmakopöe vorschreibt, für die von ihm dispensierten Arzneimittel auszuführen, so handelt es sich hierbei um Standardpräparate, welche er in größeren Mengen bezieht, so daß er die meist sehr einfache Prüfung auf Reinheit nur einmal für ein Quantum auszuführen hat, welches ihm Monate, vielleicht Jahre lang vorhält.

Wie aber soll er eine derartige Prüfung für die große Menge neuer Arzneimittel ausführen, welche heute schon zum unentbehrlichen Handwerkszeug der Ärzte geworden, und in jeder Apotheke wenigstens in kleinen Quantitäten vorrätig sein müssen? Wie soll er die Zeit finden für all die hier notwendigen Schmelzpunkt-, Siedepunkt-, Löslichkeitsbestimmungen, Identitätsreaktionen oder gar zu quantitativen Analysen und Feststellung des Silber-, Quecksilber-, Jod-, Schwefelgehalts usw., die allein ihn über die Beschaffenheit der Produkte aufklären können? Wer entschädigt ihn für den Aufwand an Zeit und auch den an Material, welchen diese Prüfungen insbesondere bei teuren Präparaten, wie beispielsweise Alkaloidderivaten, Anästheticis usw. erfordern? Wie soll er in der Lage sein, Fälschungen ungewöhnlicher Art wie die obengenannte, von Thoms aufgedeckte Phenacetinverfälschung zu eruieren? Wie soll er die Prüfung amorpher, nicht ohne weiteres charakterisierbarer Präparate wie Tannalbin, Ichthoform, Airol, Validol usw. ausführen? Wie diejenige von Präparaten, die nur in besonders sterilisierten Abfüllungen haltbar sind und durch Öffnung und Prüfung für den Weitergebrauch unverwendbar werden?

Zweifellos wird der Apotheker fast nie in der Lage sein, diese zeitraubenden Untersuchungen auszuführen, insbesondere dann nicht, wenn es sich darum handelt, auch auf unbekannte Zusätze und Verfälschungen zu fahnden. Er muß also die Präparate so dispensieren, wie er sie vom Fabrikanten oder Drogenhaus geliefert bekommt, und infolgedessen muß nicht nur der Arzt oder Patient, sondern gerade auch der Apotheker in dem Wortschutz, der ihm die Garantie gibt, daß es sich nur um ein- und dasselbe Originalprodukt von gleichen Eigenschaften, gleicher Reinheit, gleicher Wirkung handeln kann, eine Beruhigung und Erleichterung sehen, und sollte er in seinem eigenen Interesse denselben hochhalten, statt ihn zu bekämpfen. Hierdurch würde er ja nur die Lanzierung der oben geschilderten Art von Centrefaçons oder gar direkten Fälschungen unterstützen und dazu beitragen, deren Hersteller zu bereichern, dagegen der deutschen pharmazeutischen Industrie empfindliche Schädigungen zufügen, ja sie auf das Niveau derjenigen Spezialitätenfabriken herabdrücken, welche sich in den Fach- oder gar Tagesblättern über den Besitz des „allein echten" Präparates herumstreiten und sich gegenseitig das Recht auf Namenszug oder das Bildnis des „allein wahren Erfinders" streitig machen. Wenn auch in Deutschland diese Gefahr nur illusorisch sein dürfte, da an eine Aufhebung des Wortschutzes für pharmazeutische Präparate in Anbetracht der schwerwiegenden Konsequenzen eines solchen Schrittes kaum zu denken sein dürfte, so ist im Auslande, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ein ähnlicher Zustand bereits geschaffen, durch den die pharmazeutische Industrie tatsächlich gezwungen wird, ihre „echten" Fabrikate gegen eine Verwechslung mit den Contrefaçons zu schützen. Diesen Zustand aber verdankt sie in erster Linie der illoyalen Schweizer Konkurrenz als Folge der Lücke im schweizerischen Patentgesetz.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontraktprozesses.

A.-G. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo.

(Eingeg. d. 19./3. 1906.)

In dieser Zeitschrift **19**, 334 (1906) befindet sich eine Erklärung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., in welcher diese einigen Äußerungen des Herrn Dr. F. Winteler in seiner Abhandlung: „Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses", entgegentritt. Es handelt sich hierbei vornehmlich um die Frage, seit wann die Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß bekannt ist. Da bei dieser Gelegenheit auch

Digitized by Google

unsere frühere Firma wiederholt genannt wird, und manche Äußerungen derselben von seiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unzutreffende Auslegungen erfahren, so sehen wir uns zu folgenden berichtigenden Mitteilungen veranlaßt:

1. Zunächst möchten wir bemerken, daß wir das Verdienst, die Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß aufgefunden zu haben, für uns nicht beanspruchen, auch niemals beansprucht haben. Jedoch kann unseres Erachtens kein Zweifel bestehen, daß die nachteilige Wirkung des Arsens auf die Platinsubstanz im Schwefelsäurekontaktprozeß bereits um die Mitte der achtziger Jahre allen bekannt war, welche sich mit der Ausübung dieses Prozesses befaßten. Es war kein Geheimnis, daß in den Anlagen, welche nach Winklers Verfahren arbeiteten, die Kontaktmasse unter dem Einfluß des Arsengehalts der Gase im Laufe der Zeit unwirksam wurde und dann erneuert werden mußte. Diese Schwierigkeit ist nicht nur in der Freiberger Anlage aufgetreten, sondern auch in der Anlage in Stolberg, von deren Generaldirektor, Herrn R. Hasenclever, wir damals häufig Klagen über diesen Punkt hörten. Da Hasenclever zu Winkler hinsichtlich des Kontaktprozesses in engen Beziehungen stand, so darf wohl angenommen werden, daß er seine Kenntnis von Winkler hatte. Es kann daher kaum bezweifelt werden, daß Winkler die Schädlichkeit des Arsens im Schwefelsäurekontakt zuerst erkannt hat, und daß die Auslegung, welche Dr. F. Winteler jener Mitteilung aus Freiberg in der deutschen Industriezeitung gibt, durchaus zutreffend ist. Massive Platinröhren können schon aus dem Grunde nicht gemeint sein, weil Winkler solche nicht anwandte, wie aus allen seinen Schriften hervorgeht. Aber selbst wenn man annehmen wollte, daß sogar kompakte Platinrohre unbrauchbar wurden, um wieviel größer muß dann die Beschädigung gewesen sein, welche das fein verteilte Platin der Kontaktmasse im Innern der Rohre erlitten hatte?

Wie dem aber auch sein mag, jedenfalls waren die Mitteilungen von der Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß, welche wir von verschiedenen Seiten erhalten hatten, die Ursache, daß wir an eine Anzahl Firmen herantraten, um ihnen die Anwendung unserer aus Röstgasen hergestellten, vollständig arsenfreien schwefligen Säure für den Kontaktprozeß zu empfehlen. Zu diesen Firmen gehörte auch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

2. Zur Bestätigung der von Dr. Winteler ausgesprochenen Ansicht, daß die Schädlichkeit des Arsens im Schwefelsäurekontakt lange vor der Einreichung des Badischen Patents Nr. 113 933/1898 bekannt gewesen sei, hatten wir diesem, der uns vorher völlig unbekannt war, unser Schreiben vom 30./1. 1886 an die Badische Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt. Wir sind nun nicht wenig erstaunt, zu sehen, daß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik dem Inhalt dieses Schreibens, das sie im übrigen wortgetreu wiedergibt, eine Auslegung geben will, die bei den damaligen Verhandlungen gar nicht in Betracht kam. Sie behauptet, daß es sich damals lediglich um die Herstellung der von ihr gewünschten — arsenfreien Schwefelsäure handelte, und daß nur in diesem Sinne die Arsenfreiheit der Gase von uns als Vorteil hervorgehoben wurde.

Eine derartige Interpretation ist doch nicht ernst zu nehmen. Wie aus dem Schreiben klar hervorgeht, handelte es sich nicht um die Herstellung arsenfreier Schwefelsäure, sondern um die Verwendung arsenfreier Gase zur Anhydridfabrikation. Die vorteilhafte Anwendung dieser reinen arsenfreien schwefligen Säure, begründeten wir in erster Linie damit, daß der Platinasbest nicht durch Sublimationsprodukte — zu denen doch das Arsen der Röstgase gehört — unwirksam werden kann, und daß somit die mit solchen Gasen arbeitenden Anlagen dauernd eine gleichmäßige Ausbeute behalten, da die mechanischen und chemischen Einflüsse in Wegfall kommen, welche der Platinasbest durch die Verunreinigungen erleidet.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik nahm an unserem Angebot lediglich aus dem Grunde ein Interesse, weil wir ihr versprechen konnten, daß die in ihrer alten Kontaktanlage durch das Unwirksamwerden der Kontaktmasse bestehenden Schwierigkeiten bei Anwendung unserer reinen, arsenfreien schwefligen Säure in Wegfall kommen würden. Nur in diesem Sinne kann die Anführung der Arsenfreiheit in unserem Schreiben aufgefaßt werden. Der unter II. a) 3 angegebene Nebenvorteil, daß das gewonnene Anhydrid chemisch rein sei, ist bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik praktisch gar nicht in Betracht gekommen, schon aus dem Grunde nicht, weil sie in der nach unseren Plänen später errichteten Kontaktanlage für die Absorption der Anhydridgase gewöhnliche konz. Schwefelsäure aus ihrem Kammerbetriebe benutzte, somit auch kein reines Oleum erhalten konnte. Wenn ihre gewöhnliche Schwefelsäure schon arsenfrei gewesen wäre, so konnte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik wieder nicht die Absicht haben, erst mit Hilfe unserer reinen schwefligen Säure arsenfreie Schwefelsäure herzustellen. Die Auslegung, welche sie unserem Schreiben geben will, führt somit immer in eine Sackgasse.

Da wir unsere damaligen Bemühungen, unsere arsenfreie schweflige Säure in die Anhydridfabrikation einzuführen, nicht auf die Badische Anilin- und Soda-Fabrik beschränkten, so können wir auch noch andere Beweise aus jener Zeit beibringen, daß wir uns hierbei auf die Schädlichkeit des Arsens im Kontaktprozeß beriefen. Es sei nachstehend noch eine Stelle aus einem Briefwechsel mit der Rigaer chemischen Fabrik, Gebr. Jeftanowitsch in Riga, angeführt, der noch im Original vorhanden ist. In einem Schreiben, welches Dr. Schroeder in unserem Auftrage am 30./11. 1886 an diese Firma richtete, und dessen Eingang unterm 25./11. 1886 (russischer Zeitrechnung) bestätigt wurde, heißt es bezüglich des Arsens wie folgt:

> „Ein wesentlicher Vorteil liegt auch noch darin, daß die nach unserem Verfahren dargestellte schweflige Säure absolut chemisch rein ist, so daß die Kontaktsubstanz nie verunreinigt und unwirksam werden kann, während die aus Schwefelsäure hergestellten Gase stets geringe Mengen Arsen enthalten, welche die Platinsubstanz mit der Zeit unwirksam machen."

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß die Schädlichkeit des Arsens im Schwefelsäurekontaktprozeß schon zu jener Zeit den Fachleuten be-

Digitized by Google

kannt war und nicht erst eine spätere Entdeckung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist.

3. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik behauptet ferner, daß wir (resp. Schroeder) die schädliche Wirkung des Arsens auf die Platinkontaktmasse direkt bestritten hätten. Da diese Behauptung auch von Lunge aufgenommen ist (Sodaindustrie 1903, I, 939, Anmerkung), obwohl sie mit unseren eigenen Mitteilungen (Lunge, S. 970, Abs. 1, 2, 3) im Widerspruch steht, so sehen wir uns genötigt, dieser unzutreffenden Auslegung unserer Worte entschieden entgegenzutreten. Wir wissen zwar nicht, aus welcher speziellen Äußerung in unseren Schriftstücken die obige Behauptung abgeleitet werden soll, da nähere Angaben fehlen, doch nehmen wir an, daß es sich um nachstehende Sätze aus unserer Beschwerdeschrift an das Kaiserliche Patentamt vom 12./12. 1899 handelt. Diese Sätze lauten:

„Zudem können wir, entgegen den Ansichten der Gegenpartei, diejenigen Stoffe, welche wie Arsen und metallische Sublimate jene tiefergehende Wirkung auf das Platin ausüben, durchaus nicht für ebenso verderbenbringend erachten, als die sich oberflächlich abscheidenden Häute von Kieselsäure und etwaigen mineralischen Staub. Sollten bei Anwendung gewisser Erze die angegebenen Erscheinungen eintreten, daß das Platin durch Aufnahme von Arsen, Antimon, Quecksilber usw. unwirksam wird, lange bevor die Durchlässigkeit der Kontaktmasse vermindert worden ist, so würde man derartige schädliche Bestandteile leicht wieder beseitigen können."

Es ist also keineswegs gesagt, daß das Arsen nicht schädlich ist, sondern nur, daß sein Auftreten für die Kontaktmasse nicht ebenso verderbenbringend ist, wie das von Kieselsäure, weil das Arsen durch einfache Mittel aus der Kontaktmasse wieder entfernt werden kann, die Kieselsäure aber nicht. Dies ist ein Standpunkt, den wir auch heute noch vertreten. Wer noch nie mit stark fluorhaltigen Erzen gearbeitet hat, welche in wenigen Tagen das Vielfache des Platingehalts an Kieselsäure auf die Kontaktmasse legen (übertragen in Form von Fluorsilicium), der hat die größeren Schwierigkeiten der Gasreinigung noch gar nicht kennen gelernt. Dagegen ist die Abscheidung des Arsens, welche durch bloße Filtration der Gase mit absoluter Vollkommenheit bewirkt werden kann, eine einfache Operation. Und selbst wenn im Laufe der Zeit eine geringe Menge Arsen bis in die Kontaktmasse vordringen sollte, so kann diese durch Anwendung einfacher Mittel wieder beseitigt werden, ohne daß die Kontaktmasse auf nassem Wege umgearbeitet werden muß.

Unser Standpunkt ist später sogar von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gewissermaßen sanktioniert worden, da sie nachträglich auch ein eigenes Verfahren erfunden hat, das Arsen aus der Kontaktmasse mittels eines Gasstroms zu entfernen (D. R. P. 148 196). Somit scheint die Badische Anilin- und Soda-Fabrik selber nicht einmal ihr Verfahren der absoluten chemischen und mechanischen Gasreinigung im vollen Umfange anzuwenden, da sie sonst in den Besitz von unwirksam gewordenen Kontaktmassen nicht gelangt wäre.

Auch die Mitteilung von Stone, welche nach der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gegebenen Übersetzung dahin lauten soll, daß wir (resp. Schroeder) nicht glaubten, „daß Arsenik genierte", ist lediglich dahin aufzufassen, daß wir Arsenik zu denjenigen Verunreinigungen der Röstgase zählen, welche mit einfachen Mitteln aus diesen entfernt werden können. Wir haben in allen Fällen, in denen es sich um die Verarbeitung von Röstgasen nach dem Kontaktverfahren handelte, die Frage gestellt, ob die Erze fluor- oder chlorhaltig sind, und bei dieser Gelegenheit geäußert, daß Arsen nicht geniert, nämlich aus dem Grunde nicht, weil es mit dem übrigen Flugstaub durch Filtration der Gase durch feinkörniges oder feinfaseriges Material bis auf die letzte Spur abgeschieden werden kann. Wenn nun trotzdem in dem von Stone angegebenen Falle Arsen bis auf die Kontaktmasse vorgedrungen ist, so liegt dies daran, daß die Filter für die abzuscheidende Arsenmenge zu klein waren, denn die vollständige Abscheidung des Arsens gelang auch hier, nachdem die von Stone konstruierten trockenen Asbestfilter eingeschaltet waren, also auch ohne Anwendung des „eigenartigen chemischen und mechanischen Reinigungsverfahrens" der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Wenn wir die ganze Liste der Schädlinge in dem Patent 113 933 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchsehen, so finden wir auch nicht einen, welcher nicht direkt aus dem Kapitel „Flugstaub" der Handbücher der Hüttenkunde oder Schwefelsäurefabrikation abgeschrieben werden könnte, lediglich mit Ausnahme der drei Gase: Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Diese drei sind aber noch niemals Bestandteile von Röstgasen gewesen. Wenn sie später in einzelnen Fällen durch sekundäre Prozesse entstanden sind, so liegt das nur daran, daß man Leitungen für die Abführung der Gase benutzte, welche aus ungeeignetem Material, das durch Schwefelsäure zerfressen wird, bestanden. Es ist doch weit einfacher, die Bildung dieser Gase von vornherein auszuschließen, als sie später durch einen umständlichen Prozeß abzuscheiden.

Wenn man diese unter normalen Umständen nicht vorkommenden Gase ausschaltet, so findet man in der Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik nur noch die bekannten Bestandteile des Flugstaubs, nämlich Eisen, Mangan, Kupfer, Nickel, Arsen, Antimon, Phosphor, Quecksilber, Blei, Zink, Wismut, Thallium, Selen, Schwefel und Schwefelsäure. Diese kann man aber viel einfacher durch Filtration entfernen und braucht für diesen Zweck kein eigenartiges chemisches und mechanisches Verfahren anzuwenden. Gerade diejenigen schädlichen Bestandteile in Röstgasen, welche nicht zum Flugstaub gehören, wie z. B. Fluorsilicium, Salzsäuregas, (resp. Chlor) sind nicht von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, sondern von anderen als sehr schädlich für den Kontaktprozeß erkannt worden. Dabei ist die Salzsäure ein viel eigenartigeres Kontaktgift, als das viel umstrittene Arsen, da sie von der Kontaktsubstanz nicht zurückgehalten wird. Geringe Spuren in den Gasen genügen, um die Kontaktwirkung erheblich herunterzudrücken, und die Umsetzung wird sogleich wieder

besser, sobald die Beimischung des Salzsäuregases aufhört. Die schädliche Wirkung des Arsens kann dagegen sehr wohl durch Bildung einer dünnen, sehr undurchlässigen Haut auf der Kontaktmasse erklärt werden, wie dies von seiten O p l s in seiner Abhandlung: „Arsen als Kontaktgift", geschieht (Chem.-Ztg. **29**, [1905]). Auch wäre es möglich, daß die Arsensäure von den Basen der Trägersubstanzen gebunden wird, da sie durch einen starken Überschuß von Schwefelsäuredämpfen wieder abgetrieben werden kann (siehe D. R. P. 135 887).

Wie man sich aber auch die Wirkung des Arsens auf die Kontaktsubstanz erklären mag, jedenfalls möchten wir feststellen, daß wir Arsen nicht zu den unschädlichen, sondern nur zu den weniger unangenehmen Bestandteilen der Röstgase in bezug auf den Kontaktprozeß gerechnet haben.

4. Schließlich sei noch zu den Ausführungen über die Tragweite des Patents 113 933 bemerkt, daß für uns ein Grund, den Weg der Nichtigkeitsklage zu beschreiten, nicht mehr vorlag, nachdem erstens die Benutzung von Rieseltürmen, als für den Reinigungsprozeß ungeeignet, mit klaren Worten aus dem genannten Patent ausgeschlossen worden, und nachdem wir zweitens erkannt hatten, daß die von uns ursprünglich gehegte Befürchtung, das Fluor komme in geringen, analytisch nicht feststellbaren Spuren in allen Schwefelerzen vor, nicht zutreffend war. Es hat sich später ergeben, daß das Fluor in unserem Betriebe ausschließlich aus einer bestimmten schwedischen Blende stammte, und daß geringe Mengen nur dadurch in unsere übrigen Erze übergegangen waren, weil die einzelnen Erzsorten in der Erzmühle nicht mit absoluter Genauigkeit auseinander gehalten werden konnten. Als wir später von der Verhüttung jener schwedischen Blende, deren Gase in wenigen Tagen die Kontaktkörper mit einer dicken Kieselsäurehaut überzogen, Abstand nahmen, hörten jene unangenehmen Erscheinungen bald auf und es zeigte sich in der Folge, daß die hauptsächlich in Betracht kommenden Schwefelerze der Welt, wie die spanischen Kiese, vollständig fluorfrei sind und auch nach jahrelangem Betriebe nicht den geringsten Hauch von Kieselsäure auf die Kontaktmasse übertragen, auch dann nicht, wenn nur mittels trockener Filtration der Gase gearbeitet wird.

Seitdem wir fluorhaltige Erze, als zu schwierig, überhaupt nicht mehr verarbeiten, ist jene von uns ursprünglich befürchtete eigenartige Rechtslage nicht eingetreten, daß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik einen Patentschutz auf ein Verfahren erlangt hätte, dessen Anwendung für die Entfernung der von ihr angeblich entdeckten und genannten Verunreinigungen nicht notwendig ist, da diese einfacher durch Filtration entfernt werden, das aber für die Zersetzung des von uns aufgefundenen Fluorsiliciums von Bedeutung hätte sein können.

Soweit uns bekannt, arbeiten alle Fabriken, welche nicht direkt von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eingerichtet sind, mittels Filtration der Gase und wenden jenes „eigenartige chemische und mechanische Reinigungsverfahren" nicht an, welches nach Patentanspruch 1. darin besteht, daß man die gekühlten Gase „einem die innige Durchmischung mit der Waschflüssigkeit bewirkenden Waschprozeß so lange unterwirft, bis die optische und chemische Untersuchung die völlige Entfernung von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Schwefelsäure, Arsen, Phosphor, Quecksilber und deren Verbindungen ergibt".

Auch das Einblasen von Luft oder Wasserdampf in die Gase nach Patentanspruch 2 dürfte nirgends in Betracht kommen, selbst in denjenigen Ländern nicht, in welchen ein Patentschutz nicht besteht.

Die übrigen Ausführungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erledigen sich von selbst, denn es hat noch niemand ein Patent verletzt — indem er es nicht anwandte.

A.-G. für Zinkindustrie
vorm. W i l h e l m G r i l l o,
Abteilung Hamborn.

Referate.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

R. Sjollema. Anwendung von Farbstoffen bei Bodenuntersuchungen. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. f. Agric. Ch. **34**, 423.)

Die Kolloidsubstanzen des Bodens lassen sich sehr leicht mit Fuchsin, Methylviolett, Methylenblau und anderen wässerigen Lösungen verschiedener Farbstoffe färben, ohne Anwendung irgend eines Zusatzes. Wenn man einige Gramme eines lehmigen oder tonigen Bodens mit solcher Farbstofflösung schüttelt, so entfärbt sich die Flüssigkeit; die Kolloidsubstanzen färben sich, und die Quarzkörper bleiben ungefärbt. Sandböden nehmen nur wenig Farbstoff auf. Da sich außerdem Kieselsäure, Tonerde, Aluminiumsilikate gegen verschiedene Farbstoffe verschieden verhalten, so läßt sich vielleicht hierauf eine quantitative Bestimmungsmethode gründen. *Rh.*

J. König. Bestimmung der Fruchtbarkeit und des Nährstoffbedürfnisses des Ackerbodens. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 296—300.)

Zur Bestimmung der Fruchtbarkeit des Bodens kann man die p h y s i k a l i s c h e n oder die c h e m i s c h e n Eigenschaften des Ackerbodens zugrunde legen. Zwei wichtige physikalische Faktoren bei der Bodenbeurteilung sind die Benetzungswärme und die Hygroskopizität. Unter Benetzungswärme ist diejenige Wärme zu verstehen, welche 1 g trockenen Bodens bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt; unter Hygroskopizität diejenige Wassermenge, ausgedrückt in Gewichtsprozenten des trockenen Bodens, welche die Bodenoberfläche in der Dicke von einer Molekülschicht Wasser bedeckt. Die Benetzungswärme wird durch Einwirken von flüssigem Wasser auf wasserfreien Boden im Eiskalorimeter ermittelt und für 1 g Boden ausgedrückt; die Hygroskopizität bestimmt

Digitized by Google

man folgendermaßen: Der trockene Boden wird über 10%ige Schwefelsäure hingestellt, bis ein Dampfspannungsausgleich hergestellt ist, d. h. der Boden so viel Wasserdampf aufgenommen hat, als der Wasserdampfspannung der 10%igen Schwefelsäure entspricht. Die Gewichtszunahme des trockenen Bodens drückt dann die Hygroskopizität desselben gegenüber der 10%igen Schwefelsäure von bestimmter Wasserdampfspannung aus. Im allgemeinen steigt und fällt bis zu einer gewissen untersten und obersten Grenze die Ertragsfähigkeit (bezw. Fruchtbarkeit eines Bodens) mit der Benetzungswärme, sowie mit der Hygroskopizität. Die Bindungsformen der Nährstoffe müssen in den Bodenarten recht verschieden sein, und diese verhalten sich wiederum gegen die einzelnen Lösungsmittel verschieden. Zurzeit wird allgemein die 1%ige Zitronensäurelösung als das geeignetste Lösungsmittel zur Bestimmung der leichtlöslichen, bzw. der für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe des Bodens angesehen. Nach Verf. löst aber die 2%ige Zitronensäure aus dem Boden bei weitem mehr Nährstoffe (Kali, Kalk, Phosphorsäure), als durch die Pflanze aus dem Boden aufgenommen werden, und zwar sind die Prozentmengen, besonders für Kali, verschieden. Auch verhalten sich die einzelnen Kulturpflanzen bezüglich der Ausnutzung der durch die 2%ige Zitronensäure gelösten Nährstoffe verschieden, wie schon früher festgestellt wurde. Demnach kann man die 2%ige Zitronensäure nicht als ein Lösungsmittel betrachten, welches allgemein die aufnehmbaren Nährstoffe eines Bodens anzuzeigen vermag. Es sind also die bis heute gewonnenen chemischen Grundlagen zur Beurteilung der Fruchtbarkeit eines Bodens noch recht unsicher. *Rh.*

B. Sjollema. Die Isolierung der Kolloidsubstanzen des Bodens. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 423—424.)

Die Böden werden mit Wasser in einem Mörser verrieben. Die Flüssigkeit wird abgestoßen, nachdem sie kurze Zeit der Ruhe überlassen worden ist. Diese Behandlung wird mehrmals wiederholt. Beim Zerreiben müssen die Körner möglichst wenig zerkleinert werden. Die abgegossene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade beinahe zur Trockne eingedampft. Nachdem der Rückstand im Exsikkator weiter getrocknet worden ist, wird er in einer Mischung von Bromoform und Chloroform vom spez. Gew. 2,5 2—3 Minuten zentrifugiert. Die suspendierten Kolloidsubstanzen werden dann abfiltriert. Die Trennung ist aber bis jetzt selbst bei öfterem Zentrifugieren noch nicht vollständig gelungen. *Rh.*

E. Haselhoff. Düngungsversuche, ausgeführt von der landwirtschaftlichen Versuchsstation Marburg a. L. (Jahresb. d. Landw. Versuchsstation in Marburg 1904/05; Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 515—518.)

I. Versuche über die Düngerwirkung von Gemischen von Thomasmehl und Kainit, ferner von entleimtem Knochenmehl und Kainit. Entsprechend der durch die Laboratoriumsversuche festgestellten größeren Löslichkeit der Phosphorsäure in den Gemischen der genannten Düngemittel, hat sich eine bessere Wirksamkeit der Phosphorsäure sowohl des Thomasmehles als auch des Knochenmehles ergeben, wenn diese Düngemittel mit Kainit vermischt verwendet werden, als wenn Thomasmehl bzw. Knochenmehl und Kainit getrennt dem Boden zugeführt werden. — II. Versuche mit Kalkstickstoff. Selbst so äußerst geringe Mengen wie 0,025 g Kalkstickstoff auf 100 g Boden beeinträchtigen die Keimung, wenn das Samenkorn sofort nach der Düngung in den Boden gebracht wird; wird aber dagegen der Kalkstickstoff genügend lange vor der Saat untergebracht, so kann er mit Erfolg verwendet werden. Besonders günstig sind die Feldversuche für den Kalkstickstoff ausgefallen, und konnte derselbe bei den Halmfrüchten auch als Kopfdüngung mit Erfolg angewendet werden. — III. Versuche mit Thomasammoniakphosphatkalk. Sowohl die Phosphorsäure als die Stickstoffwirkung dieses Düngemittels erwies sich als recht günstig, es kann aber trotzdem nicht empfohlen werden, weil es einen Teil seines Stickstoffes infolge der Einwirkung des Kalkes verlieren muß. — IV. Versuche mit einem kieselsäurereichen Thomasmehl. Bekanntlich hat man nach Hoyermann den zitronensäurelöslichen Anteil der Thomasmehlphosphorsäure durch Beischmelzen von Kieselsäure mit Erfolg zu erhöhen versucht. Versuche mit Weizen im ersten Jahre und Gras als Nachfrucht ergaben bei Zugrundelegung der Gesamtphosphorsäure für früheres Thomasmehl 100 und für kieselsäurereicheres Thomasmehl 90. — V. Versuche mit gedämpftem Thomasmehl. Die ursprüngliche Vermutung, daß durch das behufs Zerkleinerung der Thomasschlacke vorgenommene Dämpfen derselben gleichzeitig auch eine Förderung der Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure stattfindet, hat sich als unrichtig erwiesen. — VI. Versuche mit einem geringhaltigen Thomasmehl (5,3% Gesamtphosphorsäure) zeigen, daß die Phosphorsäure in demselben ebenso wirkt wie in einem hochprozentigen Thomasmehl, daß aber der Kostenaufwand zu groß ist. — VII. Versuche mit Lützeler Fleischguano. Derselbe wird aus entleimten und entfetteten Fleisch-, Haut-, und Knochenabfällen durch Aufschließen mit Schwefelsäure hergestellt; sein Gehalt an Stickstoff beläuft sich auf 2—3%, an Phosphorsäure auf 1—2%. Die während mehrerer Jahre durchgeführten Versuche haben für die Phosphorsäure des Lützeler Fleischguanos durchweg eine sehr günstige Wirkung ergeben. — VIII. Versuche über die Wirkung verschiedener Kalidünger. Die Kalidünger haben die Knollenerträge erheblich gesteigert, die Weizenerträge wenig oder gar nicht. Durch die Vermehrung des Chlornatriums in der Düngung ist anfänglich eine Ertragssteigerung, nachher aber bei stärkerer Zunahme desselben eine Verminderung des Ertrages herbeigeführt worden. Das Natron der Düngung ist von der Kartoffel sowohl wie von dem Weizen im Kraut, bzw. Stroh und Knollen, bzw. Körnern aufgenommen worden. Nach der Beigabe von Chlornatrium zur Düngung wird das Kali des Bodens löslicher und damit für die Pflanzenernährung leichter verwendbar. Der mit Kaliumsalzen gedüngte Boden verbraucht weni-

Digitized by Google

ger Wasser, als der ungedüngte. Mit dem Ersatz des Chlorkaliums durch Chlornatrium tritt zunächst ein geringerer, nach Vermehrung des Chlornatriums aber ein stärkerer Wasserverbrauch ein. — IX. Untersuchungen über Jauche. Die im Kleinen ausgeführten Versuche haben ergeben, daß das Anfeuchten des Stallmistes mit Jauche nicht rentabel ist, und man mit reinem Wasser dasselbe Ziel weit billiger erreicht. *Rh.*

Beusing. Düngungsversuche mit Thomasammoniakphosphatkalk. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 354—355.)
Thomasammoniakphosphatkalk, ein neues Kunstdüngemittel, besteht aus einer Mischung von Thomasmehl, schwefelsaurem Ammonium und Scheideschlamm und enthält 8,08% Gesamtphosphorsäure, 5,97% Gesamtstickstoff und 28,06% Gesamtkalk. Die Gesamtphosphorsäure ist zu 7,8% zitratlöslich, der Stickstoff zu 5,6% Ammoniakstickstoff. Die praktische Bedeutung dieses neuen Düngemittels liegt hauptsächlich darin, daß es ermöglicht wird, Thomasmehl mit schwefelsaurem Ammonium zur Düngung ohne Verluste an wertvoller Stickstoffnahrung gleichzeitig zu verwenden. Düngungsversuche in der Provinz Westpreußen ergaben bei Roggen, Hafer, Kartoffeln günstige Resultate, die zu weiteren Versuchen in der großen Praxis anregen. *Rh.*

Müller. Thomasammoniakphosphatkalk, ein neues Düngemittel, seine Zusammensetzung und Resultate von Düngungsversuchen im Sommer 1904. (Illustr. landw. Ztg. 1905. Bied. Cen-Agrik.-Ch. **34**, 513—514.)
Die chemische Zusammensetzung des Thomasammoniakphosphatkalkes ist folgende: Kalk etwa 30,00%, Stickstoff etwa 7,6%, zitronensäurelösliche Phosphorsäure 7,8%, unlösliche Phosphorsäure 0,19%, Kali 0,03%, Magnesia 1,89%. Bei Düngungsversuchen hat der Thomasammoniakphosphatkalk auf allen Bodenarten und bei allen Versuchspflanzen (Weizen, Hafer, Kartoffeln, Runkeln, Roggen) ganz außerordentlich gewirkt. Es empfiehlt sich nicht, dieses Düngemittel tief unterzupflügen, sondern dasselbe als Kopfdüngung zu geben oder nur flach unterzubringen; 3 Zentner pro Morgen scheint die zweckmäßigste Menge zu sein. *Rh.*

Lilienthal. Düngewert der Melasseschlempe gegenüber schwefelsaurem Ammonium und 40%igem Kaliumsalz. (Illustr. landw. Ztg. **25**, 319. Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 514—515.)
Melasseschlempe enthält 1,5% Kali, 0,25% Stickstoff und 80% Wasser. Da diese Melasseschlempe wegen ihres hohen Wassergehaltes nur in der Nähe ihres Herstellungsortes zu Dungzwecken verwendet werden kann, hat man dieselbe getrocknet und ein streubares Düngemittel erzielt, das 3,5% Stickstoff und 13,0% Kali enthält; Phosphorsäure ist nicht vorhanden. Die Anwendung des Melasseschlempedüngers begünstigte etwas die Güte, d. h. den Stärkegehalt der Kartoffeln, aber im übrigen, was den Knollenertrag und den absoluten Stärkeertrag anbelangt, standen das 40%ige Kaliumsalz und das schwefelsaure Ammonium nicht nur nicht hinter der Wirkung des Melasseschlempedüngers zurück, sondern haben denselben noch etwas übertroffen. *Rh.*

P. Wagner, R. Dorsch, H. Ruths u. G. Hamann. Versuche über die Kalidüngung der Kulturpflanzen. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 435—446.)
Die Kainitdüngung hat auf 30 verschiedenen und teils sehr kalireichen Äckern — eine einzige Ausnahme abgerechnet — einen Gewinn erbracht, obgleich so viel Kali gegeben war, daß im Mittel eine Bereicherung der Äcker um 51 kg Kali, auf ein Jahr und einen Hektar gerechnet, stattgefunden hatte, und obgleich das Kali zu verhältnismäßig hohem Preis in Rechnung gestellt war. Im Mittel aller Versuche hat die Kainitdüngung auf den Äckern einen Gewinn von 58 M, auf den Wiesen von 42 M für 1 Jahr und 1 Hektar erbracht. Die Düngung mit 40%igem Kaliumsalz hat unter sonst gleichen Verhältnissen in der Regel erheblich geringeren Gewinn, als die Düngung mit Kainit erbracht, obgleich der Kalipreis des 40%igen Kaliumsalzes nicht höher als der des Kainits in Rechnung gestellt war. Im Mittel aller Versuche hat die Düngung mit 40%igem Kaliumsalz auf den Äckern einen Gewinn von 37 M, auf den Wiesen einen Gewinn von 18 M für 1 Jahr und 1 Hektar ergeben. Damit bestätigt sich die von den Verff. angenommene hohe Bedeutung der Chlornatriumdüngung, welche noch durch den Umstand bestätigt wird, daß gerade die chlornatriumbedürftigste Kulturpflanze, die Futterrübe, bei allen Feldversuchen den weitaus höchsten Gewinn der Kalidüngung erbracht hat. *Rh.*

A. Stutzer u. W. Rothe. Die Wirkung einiger Mikroorganismen des Bodens auf schwefelsaures Ammonium und auf Salpeter. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 433—434.)
Das Ammoniak ist für die benutzten Kleinlebewesen eine günstigere Nährsubstanz, als der Salpeter. Bei Gegenwart von Ammoniak führten Penicillium glaucum und Aspergillus glaucus erhebliche Mengen von Stickstoff in Eiweiß über, ebenso Bac. prodigiosus, subtilis und der Streptothrix odorifera. Ganz sicher wird die Bildung von organischen Stickstoffverbindungen durch verschiedene Erdbewohner gerade beim Vorhandensein von kohlensaurem Kalk und bei Gegenwart von Ammoniak besonders begünstigt. *Rh.*

Edler. Düngungsversuche mit Kalkstickstoff zu Runkeln. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 355.)
Auf Veranlassung der Cyanid-Gesellschaft zu Berlin wurde im Versuchsfelde des landwirtschaftlichen Institutes der Universität Jena ein Düngungsversuch mit „Kalkstickstoff" ausgeführt. Pro Hektar wurden gegeben: 200 kg Kalkstickstoff (19% Stickstoff) bzw. 250 kg Chilesalpeter (15% Stickstoff). Der Kalkstickstoff wurde am 3. April vorsichtig und gleichmäßig ausgestreut und sofort untergehackt, der Chilesalpeter kam zur Hälfte bei der Herrichtung des Feldes für die Einsaat, zur Hälfte vor der zweiten Hacke zum Ausstreuen. Die Rüben wurden am 16. April gelegt, und zwar in Reihen, die 50 cm voneinander entfernt waren. Aus den mitgeteilten Ernteergebnissen geht zunächst hervor, daß der Chilesalpeter merkwürdigerweise gar nicht gewirkt hat, was wohl allein durch die abnormen Witterungs-

Digitized by Google

verhältnisse zu erklären ist. Der Kalkstickstoff hat in allen Fällen den Ertrag erhöht. Ob die Düngung mit Kalkstickstoff rentabel gewesen ist, kann nicht festgestellt werden, jedenfals sind ungünstige Wirkungen bei rechtzeitigem Ausstreuen (ca. 14 Tage vor dem Auslegen der Kerne) bei Runkeln nicht zutage getreten. *Rh.*

Dr. Th. Rosenthal. Düngeversuche mit Braunkohlenschwelereiwässern. (Braunkohle **4**, 469 u.f. 1905.)

In dieser Z. ist im Jahre 1904[1]) von Dr. Strube-Gerstewitz über Versuche, Schwelwasser als Düngemittel zu verwenden, berichtet worden. Die damals erzielten günstigen Ergebnisse veranlaßten den Verf. und Herrn Amtsrat Schele auf Domäne Schladebach b. Kötschau zur Anstellung von neuen Versuchen.

Die Berieselung der Felder und Wiesen mit Schwelwasser geschah in großem Maßstabe, und es sind durchweg Erfolge zu verzeichnen, besonders beim Hafer. Der Geschmack der so gedüngten Kartoffeln hat nicht im geringsten gelitten, und die gehegten Befürchtungen sind damit gehoben.

Im kommenden Erntejahre sollen die Versuche fortgesetzt und erweitert werden. *S*

H. Süchting. Über die schädigende Wirkung der Kalirohsalze auf die Kartoffel. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 446—449.)

Die Schädigung, welche Kaliumrohsalze bei der Düngung zu Kartoffeln auf deren Ertrag und Qualität äußern, muß heute als positiv feststehend angesehen werden. Zahlreiche Versuche haben die bessere Wirkung der reineren Salze im Gegensatz zu den Rohsalzen, speziell dem Kainit, erwiesen. Dagegen gehen die Ansichten weit auseinander über die Ursachen, warum die genannten Düngesalze schädlich wirken. Verf. fand bei diesbezüglichen Untersuchungen: Das Natrium hat in der Form des Carbonats bei einer Gabe von höchstens 3,4 g Natron auf 19 kg Boden auf die Kartoffel nicht schädlich gewirkt. Die schädliche Wirkung, die das Chlornatrium auf die Kartoffel äußert, ist demnach, soweit es sich nicht um allgemeine Salzwirkung handelt, auf das darin enthaltene Chlor zurückzuführen. Die bei den Kartoffelsorten wechselnde Höhe der Schädigung ist durch die Begleitbestandteile des Kalis, hier speziell durch Chlor, und auf die bei den Sorten verschieden starke Nährwirkung des in der Düngung zugleich gebotenen Kalis zurückzuführen. Beziehungen zwischen Chlorverteilung und Schädigung durch die Bestandteile sind demnach nicht erkennbar. *Rh.*

L. Hiltner. Bericht über die im Frühjahr 1904 im Benehmen mit der Kgl. Agrikulturbotanischen Anstalt in Bayern durchgeführten Hederichbekämpfungsversuche. (Bied. Centralbl. Agrik.-Ch. **34**, 396—397.)

Die Eisenvitriolbespritzung zur Vernichtung des Hederichs ist auch in Bayern allenthalben erfolgreich gewesen. Es handelte sich nicht um den echten Hederich, Raphanus raphanistrum, sondern um Ackersenf, Sinapis arvensis, der vielfach ebenfalls als Hederich bezeichnet wird. Der Ackersenf ist gegen Eisenvitriol noch viel empfindlicher, als Raphanus. Wirkliche Mißerfolge waren nur in wenig Fällen und fast ausschließlich dann zu verzeichnen, wenn zu rasch nach der Bespritzung starker Regen eintrat. Auch Huflattig, Ackerdistel und Flohkraut erwiesen sich als bekämpfbar durch Eisenvitriol. Erhebliche Beschädigung des Getreides wurde nicht beobachtet. Höchstens stellte sich vorübergehend Verfärbung der Blattspitzen ein, wenn die Verteilung der Spritzflüssigkeit durch die Apparate ungenügend war. *Rh.*

Verfahren zum Löslichmachen humoser Stoffe. (Nr. 165 228. Kl. 16. Vom 12./2. 1904 ab. Hermann S. Gerdes jr. in Bremen.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Löslichmachen humoser Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die humosen Stoffe ohne Zusatz organischer stickstoffhaltiger Substanzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien im feuchten Zustande behandelt, die Masse in Haufen geschichtet, eventuell gepreßt oder mehrmals umgesetzt und so lange gelagert wird, bis durch die eingetretene, mit Temperaturerhöhung verbundene Fermentation eine durchgreifende Vermoderung oder Zersetzung erfolgt ist, worauf die Haufen auseinander genommen und die Stoffe eventuell getrocknet und gemahlen werden.

2. Verfahren zur Herstellung eines leicht assimilierbaren Düngemittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Alkalien versetzten humosen Stoffe ohne Zusatz organischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Silikaten oder Phosphaten oder Mischungen derselben in feuchtem Zustande gründlich durchmischt, die erhaltene Masse in Haufen schichtet und diese so lange lagern läßt, bis eine mit Temperaturerhöhung verbundene Fermentation eingetreten ist und einige Zeit gewirkt hat, worauf die Haufen auseinander genommen und die Masse eventuell getrocknet und gemahlen wird.

3. Das Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dahin abgeändert, daß man an Stelle der zur Lösung der Humusstoffe angewendeten Alkalien sekundäre phosphorsaure Alkalien, namentlich Dinatriumphosphat verwendet und im übrigen nach dem Verfahren der Ansprüche 1 und 2 verfährt. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Torf u. dgl. (Nr. 165 976. Kl. 16. Vom 17./1. 1902 ab. Hermann S. Gerdes jr. in Bremen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkalien in bekannter Weise behandelte humose Stoffe, wie Torf u. dgl., mit Alkalisilikaten oder Phosphaten oder Gemischen beider in feuchtem Zustande mischt und das Gemisch eventuell noch trocknet und mahlt. —

Humose oder Humussäure enthaltende Stoffe, wie verweste Tier- oder Pflanzenkörper, Braunkohle, Torf, Schwarzmoor oder Humuserde werden mit Lösungen kaustischer oder kohlensaurer Alkalien behandelt. Die dadurch löslich gemachte feuchte Masse wird mit dem gleichen Gewicht von Silikaten oder Phosphaten vermischt und kann direkt als Düngemittel verwendet, nötigenfalls zuvor auch getrocknet und gemahlen werden. *Wiegand.*

[1]) Seite 1707.

Digitized by Google

Verfahren zur Vertilgung des Heu- und Sauerwurms. (Nr. 165 519. Kl. 45*l*. Vom 17./9. 1903 ab. S e b a s t i a n B e r g e r in Östrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Vertilgung des Heu- und Sauerwurms, sowie dessen Brut in Weinbergen, gekennzeichnet durch das Zerstäuben einer Mischung von 1 T. Chlorkalk, 1 T. Kupfervitriol, 1 T. Schwefel und 4 T. Kalk. —

Das Pulver wird bei nassem oder wenigstens feuchtem Wetter aufgestäubt, damit es auf den Blättern und Blüten haften bleibt. Vor anderen Mitteln hat es den Vorzug, daß weder der Weinstock selbst leidet, noch die Trauben oder der Wein einen Geschmack nach Schwefel o. dergl. annehmen. *Karsten.*

II. 14. Gärungsgewerbe.

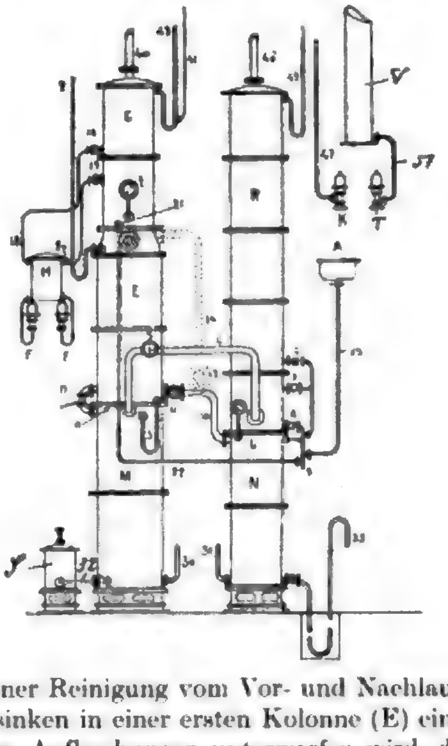
J. Effront. Beitrag zum Studium des Mälzungsvorganges. (Moniteur scient. 1906, 5—15.) Verf. verfolgt zunächst die Entwicklung der beiden Wirkungen der Diastase: der stärkeverzuckernden und der stärkeverflüssigenden bei der Keimung; nach diesen Versuchen erreicht bei einer bei 12—14° geleiteten Keimung das Verzuckerungsvermögen nach 11 Tagen einen Höhepunkt, geht dann wieder etwas zurück, um vom 14. oder 15. Tag an wieder zu steigen und nach 23 Tagen das Maximum zu erreichen. Nach dieser Zeit nimmt es allmählich wieder ab, um nach 27 Tagen annähernd konstant zu bleiben. Anders verläuft die Entwicklung der stärkeverflüssigenden Kraft, sie steigt allmählich bis zum 27. Tag an, um sich dann auf dem erreichten Maximum konstant zu halten. Als äußeres Merkmal kann angegeben werden: das Maximum der verzuckernden Kraft ist erreicht, wenn der Blattkeim doppelte Kornlänge erreicht hat, die größte stärkeverflüssigende Wirkung, wenn er drei- bis vierfache Kornlänge erreicht hat. Im direkten Licht verläuft die Keimung insofern anders, als mit dem Ergrünen des Blattkeims eine erhebliche und andauernde Abnahme der Verzuckerungskraft einsetzt, während die Verflüssigungskraft denselben Entwickelungsgang wie im diffusen Licht durchmacht.

Über den Sitz der stärkespaltenden Enzyme ließ sich ermitteln, daß Blatt- und Wurzelkeime gewisse, nicht gerade erhebliche Mengen des verzuckernden Prinzipes enthalten, dagegen keine verflüssigende Wirkung zeigen. Zur Bestimmung der wirklich vorhandenen Menge Diastase im Malz sind die üblichen Methoden nicht geeignet, da die verzuckernde Wirkung des Enzyms stark beeinflußt wird durch eine ganze Reihe chemischer Stoffe, die sich auch im Malz finden, wie Eiweißspaltungsprodukte, Säuren u. dgl. Wirklich zutreffende Werte erhält man, wenn man durch sehr weitgehende Verzuckerung die Wirkung dieser Reizstoffe ausschaltet. Verf. verfährt so, daß er dann die Verzuckerungsflüssigkeiten vergärt und feststellt, wie viel Malz von verschiedenen Proben nötig ist, um die gleiche Alkoholausbeute zu ergeben. Die Versuche zeigen, daß hierfür die verflüssigende Kraft in viel höherem Maße entscheidend ist wie die verzuckernde, so daß die Bestimmung des Verflüssigungsvermögens für die Beurteilung des Diastasegehaltes viel bessere Anhaltspunkte gibt wie die Bestimmung des Verzuckerungsvermögens.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit behandelt Verf. den Einfluß verschiedener Stoffe, wie Milchsäure, Natronhydrat, Kalkhydrat, Alkaliphosphate, Ammoniumsalze, Alkalinitrate, Peptone, Antiseptika, z. B. Flußsäure, Ameisensäure, Xylol, Formaldehyd usw., Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Chlorkalk, als Zusatz zum Weichwasser auf die Entwicklung der verzuckernden und der verflüssigenden Kraft des Malzes und auf das Keimvermögen. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, von diesen Ergebnissen mögen nur folgende Erwähnung finden: Kalkwasser wirkt günstig auf das Keimvermögen, schädigt dagegen, wenigstens in gesättigtem Zustand, beide Diastasewirkungen. Von bemerkenswert günstigem Einfluß ist Chlorkalk (neutrale Reaktion desselben vorausgesetzt) sowohl auf Keimvermögen wie auf Diastasewirkungen, alkalisch reagierender Chlorkalk schädigt die Diastasewirkungen. Wegen der Wirkungen der übrigen Stoffe, die weniger von praktischer Bedeutung sind, sei auf das Original verwiesen. *Mohr.*

Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumenprozente Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische. (Nr. 166 831. Kl. 6*b*. Vom 23./9. 1903 ab. A. B a u d r y in Kiew.)

Patentanspruch: Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumenprozente Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische, dadurch gekennzeichnet, daß die Maische zwecks möglichst voll-



kommener Reinigung vom Vor- und Nachlauf beim Niedersinken in einer ersten Kolonne (E) einer Anzahl von Aufkochungen unterworfen wird, dann in einer zweiten Kolonne (M) wiederum aufgekocht wird und die aus dieser Kolonne austretenden, bereits reinen alkoholischen Dämpfe in einer Rektifikationskolonne (R) verstärkt werden, während der Rücklauf, der von gewissen untersten Böden dieser

Digitized by Google

Kolonne (R) abgezogen wird, und der die möglicherweise in diese Kolonne (R) doch übergetretene geringe Menge Nachlauf mit sich nimmt, in einer Kolonne (N) aufgekocht wird, und die in den dabei entstehenden Dämpfen enthaltenen Unreinigkeiten zugleich mit den Unreinigkeiten, die in den Dämpfen der Kolonne (E) enthalten sind, in einer Separationskolonne (C) niedergeschlagen werden, deren Rücklauf ganz (Fig. 2) oder teilweise (Fig. 1) in die Kolonne (N) abfließt. —

Das Verfahren unterscheidet sich von den bekannten dadurch, daß die in die Rektifikationskolonne eintretenden Dämpfe vorher möglichst vollständig von flüchtigen Unreinigkeiten, Vorläufen, Nachläufen, Gasen und Gerüchen befreit werden, und daß auch der von den untersten Böden der Rektifikationskolonne abgezogene Rücklauf vor seinem Rücktritt in die Kolonne einer Reinigung von flüchtigen Unreinigkeiten und Gerüchen unterworfen wird. Wegen der Einzelheiten muß auf die Patentschrift verwiesen werden.

Karsten.

Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Preßhefefabrikation. (Nr. 166 628. Kl. 6*b*. Vom 19./5. 1904 ab. Heinrich Albert Hübner in Klinzy [Rußl.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Preßhefefabrikation, darin bestehend, daß die Körner rasch in die mit kochendem Wasser beschickten Dämpfer geschüttet, diese sofort dicht geschlossen werden, und durch das untere Dampfrohr ein möglichst kräftiger Dampfstrom eingeführt wird, um den Druck gleich auf zwei bis drei Atmosphären zu bringen, der dann behufs Vollendung des Dämpfprozesses in üblicher Weise auf vier Atmosphären gesteigert werden kann.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß behufs weiterer Abkürzung der Dämpfdauer durch kräftiges Durchmischen der Masse zeitweilig auch durch das obere Dampfrohr Dampf unter vollem Druck zugeführt wird und, nachdem die Masse infolgedessen zur Ruhe gekommen ist, nach Schließen des oberen Dampfrohres der im oberen Teil des Dämpfers angesammelte Dampf ausgelassen wird, wodurch infolge des ununterbrochenen, von unten einströmenden Dampfes eine lebhafte Bewegung des Dämpferinhaltes eintritt. —

Das Verfahren gestattet eine Abkürzung der Dämpfdauer und somit eine Ersparnis an Brennstoff. Auch braucht die Masse zur Verzuckerung nicht eine längere Zeit wie die bisherigen, sondern die Maischen können sofort auf die Anstelltemperatur abgekühlt werden, wodurch eine weitere Arbeitsverkürzung erzielt wird. Besonders vorteilhaft ist das Verfahren für die Verarbeitung nicht normaler, feuchter, durchwachsener oder dumpfiger Körnerfrüchte, die bisher eine besonders lange Dämpfungsdauer erforderten. *Karsten.*

II. 17. Farbenchemie.

Karl Reibert. Die Anwendungsgebiete der Teerfarbstoffe in der Färberei und im Zeugdruck. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 289 f., 15./6.; 312—314, 1./7.; 345—347, 15./7. und 367—369 1./8. 1905.) Verf. weist auf die Schwierigkeiten hin, die selbst für den Fachmann entstehen, wenn er die Frage nach der wirklichen technischen Bedeutung der vielen auf dem Markte erscheinenden neuen Produkte auf dem Gebiete der Färberei und Druckerei zu beantworten hat. Er versucht für die Hauptmaterialien (Baumwolle, Wolle und Seide) eine allgemeine Übersicht zu geben, über die hier zu berichten zu weit führen würde. Es sei daher das Original zur Durchsicht empfohlen.

Bucherer.

Erich O. Sommerhoff. Färbungen der Derivate des Trinitrobenzols auf Seide und Wolle. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 209. 1./5. 1905. München.) Ausgehend von der Tatsache, daß Trinitrobenzol und Pikrylchlorid mit aromatischen Aminen Additionsprodukte bilden, hat Verf. die Frage untersucht, ob die genannten Verbindungen, obwohl sie keine auxochromen Gruppen besitzen, dennoch befähigt sind, Wolle und Seide zu färben. Die Versuche wurden mit destilliertem Wasser angesetzt, um die Einwirkung irgendwelcher Salze und dgl. auf die Färbungen auszuschließen. Trinitrobenzol färbt nur sehr schwach, und die Färbung nimmt an der Luft, schon infolge des alkalischen Staubes, einen rötlichen Stich an. Mit Pikrylchlorid wurden auf Wolle tief orangerote, auf Seide gelborange Töne erhalten, die von den grünstichig gelben Färbungen der Pikrinsäure weit verschieden waren. Verf. ist der Meinung, daß diese Ergebnisse für die chemische Färbetheorie sprechen. *Bucherer.*

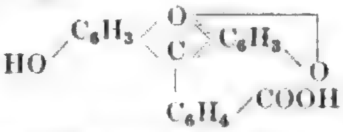
S. Kirpitschnikoff. Die Oxydation der höheren Homologen des Anilins. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 234 f. 15./5. 1905. Iwanowo-Wossnessensk.) Bei den Versuchen, aus den höheren Homologen des Anilins, nämlich den drei Toluidinen, dem Xylidin und Cumidin, mittels $NaClO_3$ und K_4FeCy_6 ein Oxydationsschwarz zu erzeugen, ergab sich zunächst die Schwierigkeit, daß die Amine im Oxydationsbade noch vor dem Anfärben auskristallisierten. Verf. hat sich deshalb der Erzeugung von Dampfschwarz (Drucken, Trocknen, Dämpfen, Oxydieren mit $K_2Cr_2O_7$, Seifen, Waschen) zugewandt. Hierbei liefert das Xylidin ein dem Anilinschwarz nahe kommendes Schwarz, die anderen Basen dagegen mehr oder minder violette und braune Töne. Die Echtheit des Xylidinschwarz gegen Säuren (ca. 1,3 bis 3%ige H_2SO_4) war befriedigend, die Empfindlichkeit gegen Chlorkalk jedoch sehr groß. Auch die Lichtechtheit ließ zu wünschen übrig, so daß nach den Versuchen des Verf. keins der untersuchten Amine für die technische Verwendung in der gedachten Richtung in Betracht kommen dürfte.

Bucherer.

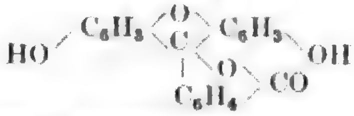
G. v. Georgievics. Über die Abhängigkeit der Farbe und des Beizfärbevermögens der Oxyanthrachinone und ihrer Sulfosäuren von ihrer Konstitution. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 185—192. 15./4. 1905. Prag.) Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von Möhlau

und Steimmig (s. Ref. diese Z. **18**, 1567 f. [1905]) teilt Verf. seine neueren Untersuchungen über die beizenfärbenden Oxyanthrachinone mit, auf Grund deren er teilweise zu anderen Ergebnissen gelangt wie die oben genannten Forscher. Zu bemerken ist allerdings, daß Verf. die von Möhlau und Steimmig aufgestellten Gesetzmäßigkeiten insofern nicht ganz zutreffend aufgefaßt hat, als jene Regel nur besagen will, daß unter den genannten Voraussetzungen stets ein Beizenfarbstoff zu erwarten ist. Das schließt aber nicht aus, daß auch noch unter anderen Bedingungen Beizenfarbstoffe zustande kommen. Verf. hat eine Reihe von Mono-, Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinonen auf ihr Verhalten gegen gebeizte Wolle und die sogenannten „Scheurerstreifen" (gebeizte Baumwolle) geprüft, um den Einfluß der einzelnen OH-Gruppen zu ermitteln; jedoch ließen sich die aufgefundenen Tatsachen nicht in einer einfachen Regel zusammenfassen, abgesehen davon, daß nach Ansicht des Verf. die 1,5- und 1,8-Stellung die Entwicklung beizenfärberischer Eigenschaften in ungünstiger Weise beeinflußt. Die Untersuchung einer Reihe von Oxyanthrachinonsulfonsäuren ließ erkennen, daß die Sulfongruppen die beizenfärberischen Eigenschaften der Oxyanthrachinone sehr bedeutend verstärken. Dies tritt nicht nur auf Wolle, sondern auffallenderweise auch auf Baumwolle zutage, jedoch sind auch die Wollfärbungen wenig echt gegen Säuren, Wasser und Walke. *Bucherer.*

Richard Meyer und **Oskar Spengler. Zur Konstitution der Phtaleinsalze.** (Berl. Berichte **38**, 1318 bis 1333. 15./4. [23./3.] 1905. Braunschweig.)
Über die Konstitution der Phtaleine aus Phenol und Hydrochinon sind die Meinungen geteilt. Während auf der einen Seite, z. B. von Green und Perkin, die Formel

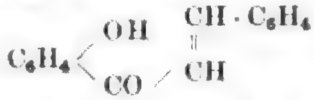


für wahrscheinlich gehalten wird, schreiben Verff. dem Hydrochinonphtalein die laktoide Formel



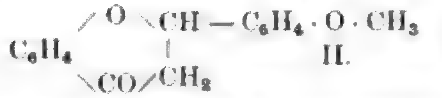
zu. Sie suchen ihre Ansicht zu stützen durch Untersuchung der Einwirkung von NaOH auf die im Überschuß angewandten Phtaleine, wobei sich dieselben als zweibasische Säuren erweisen. Bei der Alkylierung in Gegenwart von überschüssigem Alkali entstehen Dialkyläther; aus den neutralen Na-Salzen hingegen werden auch Monoalkylderivate erhalten, die jedoch nicht Carboxylester sind, obwohl, wie Verff. durch besondere Versuche feststellten, Carbonsäuren in neutraler Lösung Ausbeuten bis zu 75% der Theorie gaben. Im übrigen schließen sich Verff. der von v. Baeyer (s. Ref. diese Z. **19**, 440 [1906]) aufgestellten Theorie von der Carboniumvalenz an. *Bucherer.*

Anna Edelstein und **St. v. Kostanecki. Über das 4'-Oxyflavonol.** (Berl. Berichte **38**, 1507—1509. 15./4. [3./4.] 1905. Bern.)
Verff. haben in bekannter Weise das o-Oxyacetophenon (erhalten aus o-Äthoxyacetophenon durch Verseifen mit konz. HCl am Rückflußkühler) mit p-Anisaldehyd zum Chalkon



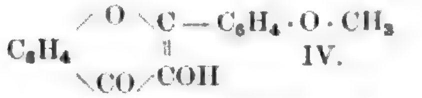
I.

kondensiert, dieses durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure umgelagert ins Flavanon



II.

alsdann durch Nitrosierung das Isonitrosoflavanon (III) und durch Abspaltung von $H_2N.OH$ mittels heißer verd. Schwefelsäure das Methoxyflavonol

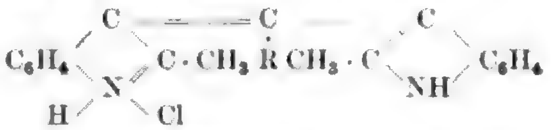


IV.

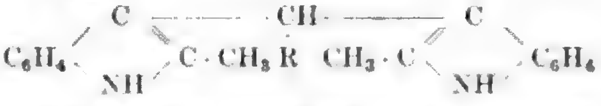
erhalten, das durch HJ entmethyliert wird zum 4'-Oxyflavonol (V). III färbt die Co-Beize orangegelb, IV die Tonerdebeize gelb an, ebenso wie V, welches sich auch in NaOH mit gelber Farbe und beim Verdünnen mit hellgrüner Fluoreszenz löst. *Bucherer.*

F. Besthorn und **J. Ibele. Über eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen. II.** (Berl. Berichte **38**, 2127—2129. 17./6. [28./5.] 1905. München.)
Verff. hatten gefunden, daß Chinolin-o-carbonsäuren beim Erhitzen mit Carbonsäureanhydriden in eigenartige Farbstoffe übergehen, die vermutlich als Dichinolylketone anzusehen sind (s. Ref. diese Z. **18**, 191, [1905]). Verff. haben neuerdings gefunden, daß dieselben Farbstoffe leicht und in guter Ausbeute erhalten werden können, wenn man die Chloride der Chinolincarbonsäuren in Benzollösung mit Chinolin und seinen Derivaten behandelt. Dabei hat sich gezeigt, daß nur die in α-Stellung substituierten Chinoline nicht reagieren, was mit der Annahme, daß die Carbonylgruppe mit dem α-ständigen C verkettet ist, in Einklang steht. *Bucherer.*

Martin Freund und **Gustav Lebach. Über Indolfarbstoffe.** (Berl. Berichte **38**, 2640—2652. 22./7. [8./7.] 1905. Frankfurt.)
E. Fischer und Wagner haben vor längerer Zeit durch Kondensation von 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Indol und dessen Derivaten, z. B. α-Methylindol, Leukoderivate dargestellt, die durch Oxydation in die als Rosindole bekannten Farbstoffe übergehen. Verff. vermuten, daß den Rosindolen die Formel



und den Leukoverbindungen, den Diketolen, die Formel

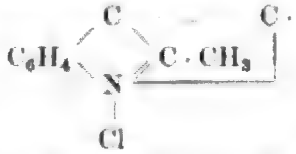


zukommt. Durch Kondensation von 1 Mol. Aldehyd oder Keton mit 1 Mol. eines Indols haben sie auch Monoketole,

Digitized by Google

erhalten. Im letzteren Falle reagiert das Indol nach der Indoleninformel

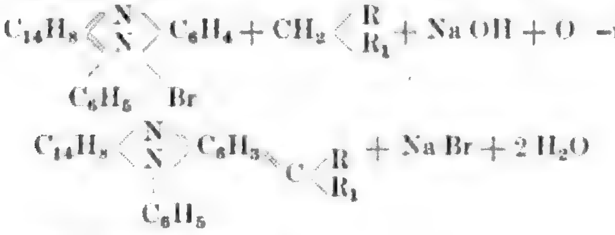
Ist das Indol am N alkyliert, so ist eine Umlagerung zum Indolenin und daher auch eine Monoketolbildung nicht möglich. Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholischer HCl gehen die Monoketole in Farbstoffe von meist blauer Farbe und der vermutlichen Konstitution



über, während die Rosindole in der Regel rot gefärbt sind. Verff. haben die Mono- und Diketolbildung mit α-Methylindol und seinem N-Äthylderivat einerseits, und mit p-Dimethylamidobenzaldehyd und dessen o-Chlorderivat, ferner mit Benzaldehyd und dessen o-Chlor, o- und m-Nitro, o- und m-Oxyderivat und schließlich mit Piperonal sowie Benzophenon andererseits durchgeführt. *Bucherer.*

Franz Sachs und **Guido Bargellini. Über die Kondensation von Flavindulin mit Methylenverbindungen.** (Berl. Berichte **38**, 1742—1745. 6./5. [20./4.] 1905. Berlin.)

Im Anschluß an frühere Versuche von Sachs über die Kondensation von Flavindulin mit Desoxybenzoin haben Verff. nunmehr die Einwirkung weiterer aktiver Methylenverbindungen (Acetessig-, Cyanessig- und Malonester, Benzylcyanid, Malonitril und Acetylaceton) auf den Farbstoff (in Form seines Bromids) untersucht und dabei das Reaktionsschema:

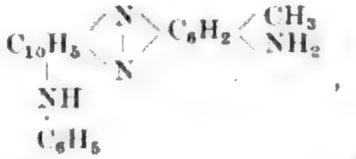


verwirklichen können.

Verff. erhielten hierbei lediglich das p-chinoide Kondensationsprodukt (s. oben), während sie bei ihren früheren Versuchen eine o- und eine p-chinoide Modifikation beobachtet zu haben glauben. *Bucherer.*

F. Ullmann und **J. S. Ankersmit. Über eine neue Naphtazinsynthese aus o-Aminoazokörpern.** (Berl. Berichte **38**, 1811—1822. 6./5. [6./4.] 1905. Berlin.)

Verff. haben das schon bekannte Schema: o-Amido- bzw. o, p-Diamidoazofarbstoff + Amin → Azin erweitert durch die Beobachtung, daß auch β-Naphtol und seine Derivate eine analoge Kondensation eingehen, wobei die entsprechenden, teilweise schon auf anderem Wege erhaltenen Azine (Pheno-, Tolu-, Dinaphtazine usw.) bzw. Isorosinduline entstehen. Bei Verwendung von 2,3- und 2,7-Dioxynaphtalin erhält man die Oxyderivate der genannten Azinabkömmlinge, da nur 1 Mol. Azofarbstoff mit 1 Mol. Dioxynaphtalin in Reaktion tritt. Als Nebenprodukt wurde bei der Kondensation des Azofarbstoffs Anilindiazo-m-toluylendiamin mit 2,3-Dioxynaphtalin außer dem Oxyazin auch noch das entsprechende Anilidoprodukt,



aufgefunden. *Bucherer.*

Arthur Lüttringhaus. Notiz zur Diagnose rein blauer Schwefelfarbstoffe. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 214 ff. 1./5. 1905. Ludwigshafen.)

Die Unterscheidung von Schwefelfarben, die in gleichem Tone färben, ist in vielen Fällen sehr schwierig, besonders dann, wenn schon die für die Schwefelschmelze benutzten Ausgangsmaterialien nahe verwandt sind. Verf. hat mehrere derartige Schwefelfarbstoffe untersucht, von denen die einen sich vom Diphenylamin, die anderen jedoch vom Thiodiphenylamin ableiten. Dabei hat sich gezeigt, daß sich diese beiden Gruppen sehr verschieden verhalten, wenn man die Farbstoffe in ziemlich stark alkalischer Lösung bei 60—70° mit Luft behandelt. Die Abkömmlinge des Diphenylamins erleiden unter diesen Bedingungen eine weitgehende Veränderung, die sich vor allem durch eine erhebliche Abschwächung ihres Färbevermögens zu erkennen gibt, während die Thiodiphenylaminderivate anscheinend nur eine unwesentliche Veränderung erleiden. *Bucherer.*

J. Formánek. Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum der Thiazine und Thiazone. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 238 bis 244. 15./5. und 263 f. 1./6. 1905. Prag.)

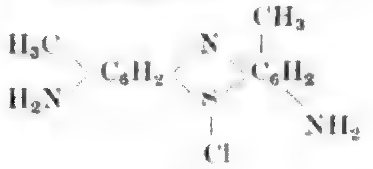
Anknüpfend an seine früheren Mitteilungen (s. Ref. diese Z. **19**. 154 [1906]) hat Verf. die Absorptionsstreifen einiger von ihm nach dem Thiosulfatverfahren dargestellter Pheno-o- und m-Toluazthioniumchloride untersucht. Seine Ergebnisse sind von großem, bisher noch nicht genug gewürdigtem praktischen Interesse, sowohl im Hinblick auf den engen Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum und Färbung, als auch deshalb, weil eine Prüfung des Absorptionsspektrums zuverlässige Rückschlüsse auf Konstitution und Reinheit der untersuchten Farbstoffe gestattet. So ergibt sich z. B. aus vorliegender Veröffentlichung, daß die Toluthionine sich von den einfachen Thioninen ganz charakteristisch durch die relative Stellung des schwächeren Absorptionsstreifens zum Hauptstreifen unterscheiden. Sehr bemerkenswert sind auch die Gesetzmäßigkeiten, die Verf. bezüglich der Wirkung eingeführter Alkylgruppen ermittelt hat. Die Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Ende des Spektrums (parallel damit Verschiebung der Färbung vom Violett nach Blaugrün) ist am stärksten beim Eintritt eines Methyls in die Amidogruppe, sie ist wesentlich geringer beim Eintritt des Methyls in die o-Stellung, und es findet im Gegenteil Verschiebung des Streifens nach dem violetten Ende statt beim Eintritt des Methyls in die m-Stellung zur Amido-

Digitized by Google

gruppe. Die nachstehende Tabelle gibt einen sehr lehrreichen Überblick über die oben angedeuteten Verhältnisse. (Die mit * bezeichneten Werte sind zur Vervollständigung der Übersicht auf Grund der vom Verf. angegebenen Gesetzmäßigkeiten berechnet.)

m-Toluthionin	592,0
Thionin	602,5
o-Toluthionin	604,4
Monomethylthionin	611,4
Monoäthylthionin	612,15
Asymmetrisches Dimethyl-m-toluthionin	627,5
Asymmetrisches Diäthyl-m-toluthionin	630,5
Trimethyl-m-toluthionin	635,8*
Asymmetrisches Dimethyl-thionin	638,0
Asymmetrisches Dimethyl-o-toluthionin	640,0
Diäthylthionin	641,0
Triäthyl-m-toluthionin	641,4*
Asymmetrisches Diäthyl-o-toluthionin	643,2
Tetramethyl-m-toluthionin	646,5*
Trimethylthionin	651,7
Tetraäthyl-m-toluthionin	653,8
Trimethyl-o-toluthionin	654,5
Triäthylthionin	655,9
Triäthyl-o-toluthionin	658,9
Tetramethylthionin	667,5
Tetramethyl-o-toluthionin	671,2
Tetraäthylthionin	673,0
Tetraäthyl-o-toluthionin	677,0

Im 2. Teil seiner Abhandlung beschreibt Verf. eine praktische Anwendung, die er von den Ergebnissen seiner Untersuchung machen konnte, als es sich um die Ermittlung der Konstitution eines Ditoluthionins handelte, das aus p-Toluylendiamin nach der Lauthschen Methode (mittels H_2S) dargestellt worden war. Der Hauptstreifen lag bei 596,9, während ein aus p-Toluylendiaminthiosulfonsäure + o-Toluidin hergestelltes Ditoluthionin einen Absorptionsstreifen bei 610,5 erkennen ließ. Auf Grund der in obiger Tabelle angeführten Zahlenwerte ist anzunehmen, daß das erstgenannte Thionin (596,9) ein m-, o-Ditoluthionin (I), sein Isomeres (610,5) ein o, o-Ditoluthionin (II) ist.



I.

II.

Bucherer.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen. (Nr. 167 640. Kl. 22*a*. Vom 22./10. 1903 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitro-o-diazo-p-acetamidophenol mit Amidonaphtol- oder Dioxynaphtalinsulfosäure, insbesondere 2, 8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 2, 3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1, 8-Amidonaphtol-4-sulfosäure, 1, 8-Amidonaphtol-3, 6-disulfosäure, 1, 8-Amidonaphtol-2, 4-disulfosäure, 1, 8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1, 8-Dioxynaphtalin-3, 6-disulfosäure kombiniert. —

Die Farbstoffe färben Wolle in blauen Tönen, die durch Nachchromieren grünstichiger und hervorragend wasch-, walk- und lichtecht werden. Sie egalisieren vorzüglich. Von analogen Farbstoffen aus o-Nitro-o-amido-p-kresol und o-Nitro-o-amido-p-chlorphenol unterscheiden sie sich durch ihre lebhafteren Töne und ihr Egalisierungsvermögen.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen. (Nr. 167 257. Kl. 22*a*. Vom 8./7. 1903 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß Acetyldiamidophenolsulfosäure

$$OH : NH_2 : NHCOCH_3 : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4$$

diazotiert und mit folgenden Komponenten verbunden wird: β-Naphtol, Resorcin, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2, 3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Reduktion des Acetylderivats der Nitroamidophenolsulfosäure ($OH : NO_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4$) erhalten. Die Farbstoffe haben ähnliche Eigenschaften wie die nach Patent 156 564, sie färben Wolle bräunlichgelb bis braunrot und rotviolett, beim Nachchromieren erhält man bordeauxrote bis grünschwarze und dunkelblaue Töne. Das Egalisierungsvermögen der Farbstoffe ist wesentlich besser als das der analogen aus o-Amidophenol-, o-Amidokresol- und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen. (Nr. 167 258. Kl. 22*a*. Vom 4./8. 1903 ab. Dieselben.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen durch Kombination der Diazoverbindung der p-Acetylalkylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure mit folgenden Komponenten: Resorcin, β-Naphtol, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Sulfonieren, Nitrieren und Reduzieren des Acetylalkyl-p-amidophenols erhalten. Die Farbstoffe besitzen lebhafte Nuancen, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheit. Sie färben Wolle direkt rotviolett bis braun. Beim Nachchromieren werden dunkelrote bis grünblaue und grünschwarze Nuancen erhalten. Das Egalisierungsvermögen ist wesentlich besser als das der analogen Farbstoffe aus o-Amidophenol-, o-Amidokresol- und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe. (Nr. 167 203. Kl. 22*a*. Vom 27./11. 1903 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß

Digitized by Google

man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolderivate mit der 1-Naphtol-2-sulfosäure versetzt. —

Während die 1-Naphtol-2-sulfosäure bisher nicht zur Darstellung brauchbarer Farbstoffe verwendet worden war, liefern die vorliegenden Produkte beim Nachchromieren auf der Faser Färbungen von ganz hervorragender Echtheit, die der stärksten Wäsche und Walke widerstehen und mit vorhandene weiße Wolle gar nicht und weiße Baumwolle kaum anfärben. Die Nuance schwankt je nach der Diazoverbindung von einem rotstichigen bis zu einem grünstichigen Schwarz. Der Farbstoff aus diazotiertem p-Chlor-o-amidophenol färbt Wolle orangebraun, beim Nachchromieren grünschwarz, der aus Nitroamidophenol färbt Wolle etwas röter, der aus Pikraminsäure braunschwarz, der aus o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure violettschwarz.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffs. (Nr. 167 333. Kl. 22*a*. Vom 5./2. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs aus o-Amidophenol und Chromotropsäure, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Amidophenols in stark ätzalkalischer Lösung auf Chromotropsäure einwirken läßt. —

Während diazotiertes o-Amidophenol mit den meisten anderen Komponenten nur unter Auftreten von Nebenreaktionen reagiert, verläuft die vorliegende Farbstoffbildung in stark ätzalkalischer Lösung glatt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade fuchsinrot, auf Chrombeize bzw. beim Nachchromieren werden echte blaue Töne erhalten.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs. (Nr. 167 143. Kl. 22*a* Vom 4./11. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

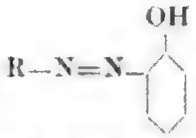
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure kombiniert. —

Der erhaltene Farbstoff liefert auf chromgebeizter Wolle blauschwarze Töne von schöner Nuance und bemerkenswerter Echtheit. Bei den ähnlichen Farbstoffen des franz. Patents 300 275 handelt es sich um Kombinationsprodukte aus o-Amidophenol und 1,8-Amidonaphtolderivaten, die außerdem keine Beizenfarbstoffe sind, sondern nur zur Erhöhung der Lichtechtheit mit Kupfersalzen nachbehandelt werden. *Karsten.*

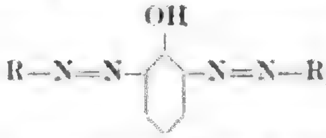
Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Disazofarbstoffen aus Diorthoamidophenolen und Metallsalzen. (Nr. 167 561. Kl. 8*m*. Vom 11./11. 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung echter Farben auf Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß man Disazofarbstoffe aus diazotierten Diorthoamidophenolen auf die Faser auffärbt und dieselben durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in echte Lacke überführt oder sie auf der mit Metallsalzen vorgebeizten Faser auffärbt oder schließlich im Druckwege mit Hilfe von Metallsalzen fixiert. —

Von den Monoazofarbstoffen, welche die Atomgruppierung



enthalten, (Patent 78 409), war bekannt, daß sie auf Metallbeizen Färbungen von hoher Echtheit gegen Licht, Wäsche und Walke ergeben. Die vorliegenden Farbstoffe, welche die Gruppierung



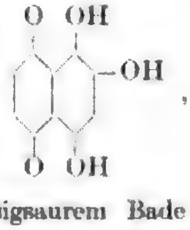
also zwei in o-Stellung zum Phenolhydroxyl befindliche Azogruppen enthalten, besitzen nun nicht nur die gleichen Eigenschaften wie die vorerwähnten, sondern durch die Behandlung mit Metallsalzen entstehen Lacke von einer bisher auf dem Gebiete der Azofarbstoffe unbekannten Echtheit. Sie sind vollkommen wasser- und säurekochecht, halten also den Pottingprozeß, sowie das Überfärben im sauren Bade aus, was bei den Farbstoffen nach Patent 78 409 nicht der Fall ist. Besonders wertvoll sind die Disazofarbstoffe mit Naphtolen und ihren Sulfosäuren.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe. (Nr. 167 641. Kl. 22*b*. Vom 23./3. 1905 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe, darin bestehend, daß man Naphtazarin in wässeriger Lösung mit mehr als 2 Mol. Natronlauge, zweckmäßig unter Einleiten von Luft, erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in eine fuchsinrote übergegangen ist, mit Säuren fällt und das erhaltene Produkt eventuell noch mit Bisulfit behandelt. —

Während mit geringeren Mengen von Natronlauge ein schwer lösliches Produkt entsteht, bildet sich nach vorliegendem Verfahren ein leicht löslicher Farbstoff, wahrscheinlich das Naphtopurpurin, von der Formel



der Wolle in essigsaurem Bade orangerot färbt, durch Nachchromieren rotstichige schwarze Nuancen liefert, mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt ein sehr echtes sattes Schwarz ergibt und durch Behandeln mit Bisulfit in eine zu Druckzwecken besonders geeignete Verbindung übergeführt werden kann. *Karsten.*

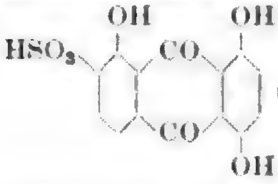
Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe. (Nr. 166 433. Kl. 22*b*. Vom 24./9. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grüner

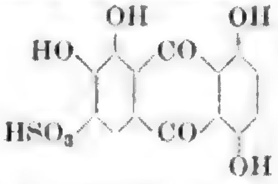
Digitized by Google

Farbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man gemäß dem Verfahren des Patents 86 150 und seiner Zusätze 91 149 und 91 150 die durch Sulfieren bei Gegenwart von Borsäure erhältlichen Sulfosäuren des 1, 4, 5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux mit primären Arylaminen kondensiert. —

Die nach Patent 165 860 erhältlichen Ausgangsmaterialien, denen wahrscheinlich die Formeln



und



zukommen, ergeben bei der Kondensation grüne, direkt zum Färben und Drucken geeignete Farbstoffe, da die Sulfogruppe erhalten bleibt. Sie sind mit den Farbstoffen isomer, die beim Sulfonieren der entsprechenden Kondensationsprodukte mit den nicht sulfonierten Polyoxyanthrachinonen entstehen und die Sulfogruppe im Arylidorest enthalten. Die neuen Farbstoffe haben etwas gelbstichigere Nuancen, und ihre Chromlacke auf Baumwolle sind seifenechter. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von α,β-Nitromethoxyanthrachinonen. (Nr. 167 699. Kl. 12*q*. Vom 8./11. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α, β-Nitromethoxyanthrachinonen, darin bestehend, daß man α,β-Dinitroanthrachinone mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge Alkalimethylat erhitzt. —

Von den bei der Nitrierung von Anthrachinon entstehenden isomeren Dinitroanthrachinonen, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen, verhalten sich die α,β-Derivate gegen Alkalimethylat ganz anders als die α,α-Derivate (die β, β-Derivate kommen ihrer geringen Menge wegen nicht in Betracht), indem nämlich bei den α,α-Derivaten nur beide Nitrogruppen gleichzeitig ausgetauscht werden können, bei den α-β-Derivaten dagegen die β-Gruppe zuerst ausgetauscht wird. Die neuen Körper sollen zur Darstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten dienen. Sie sind im Gegensatz zu den Dinitroanthrachinonen leicht in konz. Schwefelsäure löslich und haben großes Kristallisationsvermögen. Sie lassen sich zu den entsprechenden Amidoverbindungen reduzieren. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen. (Nr. 167 410. Kl. 12*o*. Vom 20./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen, darin bestehend, daß man die Urethane der Aminoanthrachinone nitriert. —

Während Aminoanthrachinone selbst sich nicht glatt nitrieren lassen, und bei der Nitrierung ihrer Acylverbindungen nur p-Nitroderivate entstehen, bilden sich bei der Nitrierung der Urethane der Amidoanthrachinone o-Nitroderivate teils ausschließlich (bei β-Aminoanthrachinon), teils in erheblichen Mengen neben dem p-Derivat (bei α-Aminoanthrachinon). Die entstehenden Isomeren lassen sich durch Kristallisation trennen, ebenso die durch Reduktion erhältlichen bisher unbekannten o-Diaminoverbindungen der Anthrachinonreihe, die zur Darstellung weiterer Derivate sehr geeignet sind, indem sie sich z. B. mit o-Diketonen zu Azinen kondensieren lassen. Die als Ausgangsmaterial dienenden Urethane entstehen durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Aminoanthrachinone oder durch Einwirkung von Phosgen auf die letzteren und Behandlung der erhaltenen Carbonylchloride mit Alkohol. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrarufin. (Nr. 167 743. Kl. 12*q*. Vom 19./8. 1904 ab. R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrarufin, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor auf in siedender, verdünnter Schwefelsäure vom Siedepunkt 140° suspendiertes Anthrarufin einwirken läßt. —

Bisher konnte Anthrarufin nur in Eisessiglösung oder Essigsäuresuspension chloriert werden, während in rein wässeriger Suspension nur minimale Mengen von Chlor eintraten. Bei vorliegendem Verfahren, bei dem die Schwefelsäure nur zur Erhöhung des Siedepunkts dient, entstehen dagegen glatt, je nach der angewendeten Menge Chlor, das p-Mono- oder das p-Dichlorderivat. Die Produkte liefern durch Kondensation mit aromatischen Aminen schöne reinblaue Farbstoffe. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo. (Nr. 167 830. Kl. 22*e*. Vom 5./3. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo, darin bestehend, daß man trockenen, in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendierten Indigo oder trockene Indigosalze mit Chlor, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck, unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, behandelt. —

Nach vorliegendem Verfahren gelingt die Chlorierung, während frühere Angaben, nach denen Chlor auf trockenen Indigo nicht einwirken, dagegen mittels verdichteten Chlors bei Abwesenheit von Wasser 1 oder 2 Wasserstoffatome durch Chlor sollten ersetzt werden können, sich nicht bestätigt haben. Je nach dem Grade der Chlorierung färbt das Produkt in um so röteren und leuchtenderen Tönen. Bei einem Chlorgehalt, der dem des Dichlorindigos entspricht, ist die Färbung sehr ähnlich der des synthetischen Dichlorindigos aus m-Chlornitrobenzaldehyd. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin. (Nr. 167 698. Kl. 12*q*. Vom 25./11. 1903 ab. A. Wohl in Langfuhr bei Danzig und Dr. O. Blank in Berlin.)

Patentanspruch: Darstellung von Phenylglycin bzw. seiner Alkali- oder Erdalkalisalze durch Behandlung von chloressigsauren Salzen mit überschüssigem Anilin, darin bestehend, daß man diese Verbindungen bei Gegenwart eines in Wasser schwer löslichen Erdalkalis, wie Kalk oder Magnesia, aufeinander einwirken läßt, so daß ein erheblicher Über-

Digitized by Google

schuß des basischen Mittels außer Anilin in gelöster Form vermieden wird. —

Während in anderen Fällen der Kalkzusatz die Ausbeute beeinträchtigt, indem die Chloressigsäure verseift wird, ehe sie in Reaktion treten kann (z. B. mit p-Nitranilin), verläuft die vorliegende Reaktion glatt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe. (Nr. 167 770. Kl. 22*e*. Vom 26./5. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 167 159 vom 14./3. 1903.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der im Hauptpatent genannten Toluchinoline und Toluchinaldine die entsprechenden Methoxy- oder Äthoxychinoline (-chinaldine) verwendet. —

Näher beschrieben ist die Darstellung von p-Toluchinaldin - p - methoxychinolincyaninäthyljodid und p-Methoxychinaldin-p-toluchinolincyaninäthyljodid. Die Vorzüge der neuen Farbstoffe sind folgende:

a) gegenüber dem Lepidincyanin:

1. Die Gesamtempfindlichkeit der Platten wird durch die neuen Farbstoffe nicht herabgedrückt. — 2. Die neuen Farbstoffe erzeugen keinen Schleier. — 3. Die neuen Farbstoffe geben ein kontinuierliches, im Grün nicht unterbrochenes Sensibilisierungsband. — 4. Die mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten sind haltbar.

b) gegenüber dem Chinaldinchinolincyanin:

Die neuen Farbstoffe verleihen den Platten eine größere Empfindlichkeit für Rot, was für die Praxis von großer Bedeutung ist. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe. (Nr. 167 820. Kl. 22*d*. Vom 19./7. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Gemenge von Diformyl-m-toluylendiamin und p-Phenylendiamin mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt. —

Das Resultat der Bildung orangegelber bis gelber Baumwollfarbstoffe war nicht zu erwarten, da p-Phenylendiamin für sich allein grünschwarze Farbstoffe liefert. Auch aus der Bildung gelber Farbstoffe mittels m-Toluylendiamin konnte ein Schluß nicht gezogen werden, da letzteres eine Methylgruppe enthält, die für die Farbstoffbildung wesentlich sein kann, dem p-Phenylendiamin aber fehlt. Durch Änderung der Mengenverhältnisse und der Temperaturen können die Nuancen variiert werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen. (Nr. 167 429. Kl. 22*d*. Vom 21./10. 1904 ab. Firma K. Oehler in Offenbach a. M.)

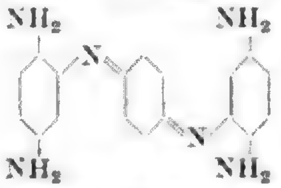
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Gemische aus Methylendiresorcin oder dessen alkalilöslichen Polymerisationsprodukten und den Diamino- oder Dinitrokörpern der Benzolreihe mit Schwefelnatrium und Schwefel verschmilzt. —

Die bisher bekannten Schwefelfarbstoffe aus m-disubstituierten Aminen und Phenolen der Benzolreihe besitzen nur geringe Intensität. Der vorliegende Farbstoff dagegen ist äußerst intensiv und gibt rötlichbraune Färbungen mit schönem Überschein und von vorzüglichen Echtheitseigenschaften. Der Farbstoff scheint einheitlich zu sein. Von den nach Patent 135 335 erhältlichen Farbstoffen unterscheidet er sich dadurch, daß dort von Methylenkörpern ausgegangen wird, deren Methylengruppe direkt an Stickstoff gebunden ist, der hier in der Methylenverbindung überhaupt fehlt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung schwarzer Sulfinfarbstoffe. (Nr. 167 769. Kl. 22*d*. Vom 21./1. 1905 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grünschwarzer Sulfinfarbstoffe, darin bestehend, daß man Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen bzw. Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin entweder mit Schwefel allein erhitzt und die Reaktionsprodukte durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelalkalilösung in lösliche Farbstoffe überführt oder mit Polysulfiden erhitzt. —

Das Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen



wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin durch Einleiten von Luft erhalten. Es liefert ebenso wie das durch Reduktion daraus entstehende Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin im vorliegenden Verfahren einen grünschwarzen Farbstoff von hervorragender Intensität und Echtheit, der sich von dem aus einem anderen Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins (mittels Chlorat unter Zusatz von Kupfersalzen, Patent 135 562), der nur ein rötliches Graubraun darstellt, wesentlich unterscheidet. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung echter Farblacke. (Nr. 167 468. Kl. 22*f*. Vom 22./7. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotierten Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe und o-Nitrophenol nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. —

Näher beschrieben sind die Lacke der Farbstoffe aus Sulfanilsäure (Tonerdebarytlack orange, gemischter Tonerde-, Kalk- und Barytlack lebhaft gelbrot, Kalklack rot) und 2, 6-Naphtylaminsulfosäure (Barytlack gelbrot). Die Lacke besitzen große Deckkraft und gute Lichtechtheit. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken. (Nr. 167 497. Kl. 22*f*. Vom 17./6. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man

Digitized by Google

die Monoazofarbstoffe aus diazotiertem o-Anisidin oder o-Toluidin einerseits und der 1-Naphtol-5-sulfosäure andererseits nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt. —

Die Farbstoffe liefern wertvolle rote Farblacke von großer Lichtechtheit, während die analogen Kombinationen mit anderen Naphtolsulfosäuren, sowie die Kombinationen der 1-Naphtol-5-sulfosäure mit ähnlichen Diazoverbindungen, z. B. denen des p-Anisidins, p- und m-Toluidins, Anilins usw., nur lichtunechte Farblacke liefern. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Der Außenhandel Italiens gestaltete sich im Jahre 1905, verglichen mit 1904, wie folgt:

	Einfuhr 1905	Einfuhr 1904	Ausfuhr 1905	Ausfuhr 1904
	Wert in 1000 Lire			
Rohstoffe . .	822 740	783 806	252 846	255 886
Halbfabrikate	428 148	398 568	618 629	551 699
Fabrikate . .	463 999	418 960	417 264	408 482
Nahrungsmtl.	363 493	312 401	418 629	381 153
zusammen	2 078 380	1 913 735	1 707 368	1 597 220
außerdem Edelmetalle .	169 570	44 531	8 252	9 710

In einzelnen Warengattungen erreichte die Ein- und Ausfuhr der Jahre 1905 und 1904 die folgenden Wertziffern:

	Einfuhr 1905	Einfuhr 1904	Ausfuhr 1905	Ausfuhr 1904
	Wert in Mill. Lire			
Chemische Erzeugnisse, Apothekerwaren, Harze u. Parfümerien . .	77,2	76,3	55,6	53,0
Farben, Farb- u. Gerbstoffe	34,8	35,3	7,4	7,4
Baumwolle und Baumwollenwaren	272,4	255,7	119,5	117,7
Seide und Seidenwaren	231,8	200,4	612,1	538,1
Erze, Metalle u. Metallwaren	308,0	281,9	48,5	43,7
Steine, Erden, Geschirre, Glas und Kristall . .	229,0	206,3	87,9	91,0

Im nachstehenden ist die Ein- und Ausfuhr Italiens in wichtigen Waren während des Jahres 1905 der Menge nach angegeben; die entsprechenden Zahlen für 1904 sind in Klammern beigefügt:

Einfuhr: Wein in Fässern 21 944 hl (63 555). — Bier in Fässern 86 050 hl (75 358). — Branntwein in Fässern, unvermischt 2 508 hl (2933). — Olivenöl 140 359 dz (125 757). — Schwere Mineralöle 314 943 dz (281 354). — Petroleum 664 926 dz (692 333). — Flüchtige Öle und Essenzen 76 333 kg (75 598). — Zucker 51 037 dz (22 357). — Pottasche und kaustische Soda, nicht gereinigt 169 306 dz (141 512). — Natriumbicarbonat und andere Carbonate 311 118 dz (299 723). — Salpetersaures Natrium und Kalium 472 062 dz (328 960). — Schwefelsaure Salze 543 170 dz (623 452). — Festes Paraffin 89 197 dz (87 049). — Gummi und Harze 151 923 dz (177 273). — Hölzer, Wurzeln und dgl. zum Gerben und Färben 449 926 dz (552 883). — Indigo 5352 dz (4614). — Trockene Teerfarben 40 820 dz (36 574). — Zellulose 349 694 dz (320 259). — Eisenerz und Eisenkies 38 265 t (30 286). — Brucheisen, Hammerschlag, Feilspäne 2 763 256 dz (2 463 592). — Gußeisen in Blöcken 1 369 768 dz (1 491 304). — Rohes Schmiedeeisen und Stahl in Blöcken 241 651 dz (233 241). — Eisen und Stahl, gewalzt usw., gezogener Draht 646 102 dz (538 746). — Kupfer, Messing, Bronze in Blöcken usw. 137 949 dz (114 921). — Blei in Blöcken usw. 67 642 dz (45 408). — Zink in Blöcken usw. 59 965 dz (52 017). — Zinkblech 44 516 dz (39 272). — Mineralphosphat 240 144 t (217 162). — Steinkohlen und Koks 6 437 539 t (5 904 578). — Fette aller Art 273 450 dz (250 936). — Roher Kautschuk 7669 dz (6688).

Ausfuhr: Wein in Fässern 889 631 hl (1 125 509). — Olivenöl 354 759 dz (483 001). — Pomeranzenöl 586 103 kg (643 963). — Weinstein 177 434 dz (163 717). — Zündhölzer 33 549 dz (32 644). — Orangen- und Limonensaft 20 527 dz (31 985). — Süßholzsaft 14 941 dz (13 567). — Sumach, roh 147 513 dz (136 297). — Sumach, gemahlen 225 207 dz (233 875). — Holzkohlen 29 414 t (40 389). — Eisenerz 11 358 t (2577). — Zinkerz 117 810 t (126 393). — Blei in Blöcken und Bruchblei 9 758 dz (19 536). — Schwefel, roh und raffiniert 3 811 284 dz (4 370 666). — Roher Marmor 132 765 t (131 087). — Marmor und Alabaster, bearbeitet 942 949 dz (829 108). (Statistica del Commercio speciale di Importazione e di Esportazione.) *Wth.*

Außenhandel Bulgariens im Jahre 1905. Die Einfuhr nach Bulgarien erreichte 1905 einen Wert von 122 249 938 Fcs. gegen 129 689 577 Fcs. im Jahre 1904. Die Einfuhr des verflossenen Jahres (und des Jahres 1904) betraf u. a. folgende Warengruppen nach dem Werte in Fcs.: Dünger und Abfälle 366 340 (264 101); Brennmaterial 1 305 441 (1 122 239); Chemische Erzeugnisse 1 332 003 (1 269 830); Gerb- und Farbstoffe, Farben und Firnisse 1 818 123 (1 919 315); Harze, Mineralöle und Klebstoffe 3 577 935 (4 540 363); Öle, Fette, Wachs und Erzeugnisse daraus 4 324 406 (4 985 022); Drogeriewaren und Medikamente 576 686 (724 711); Parfümerien 242 366 (255 430); Steine, Ton, Glas und Erzeugnisse daraus 3 139 664 (2 640 044); Metalle und Produkte der Metallindustrie 10 677 225 (10 884 036); Stoffe und Erzeugnisse der Papierindustrie 3 013 105 (2 901 238); Kautschuk, Guttapercha und Erzeugnisse daraus 904 579 (568 393). — Die Ausfuhr aus Bulgarien stellte im Jahre 1905 einen Wert von 147 960 688 Fcs. gegen 157 618 914 Fcs. im Jahre 1904 dar. Von den einzelnen Warengruppen, die meist landwirtschaftliche Produkte u. a. betreffen, sei hier nur erwähnt Rosenöl mit 3 712 388 (2 741 038) Fcs. (Nach Bulgar. Staatszeitung.)

Bergbau in Frankreich und Algerien. Nach der kürzlich veröffentlichten französischen Bergbaustatistik für das Jahr 1904 stellte sich die Gewinnung von mineralischen Brennstoffen, Erzen usw. in

Digitized by Google

Frankreich und Algerien in dem genannten Jahre, wie folgt:

Frankreich:

	1904	1903
	Menge in t	
Mineralische Brennstoffe	34 167 966	34 906 418
Eisenerze	6 269 572	5 574 514
Eisenerze (Tagbau)	753 269	645 027
Blei- und Silbererze	14 173	23 080
Zinkerze	52 842	66 922
Zinnerze	11	21
Eisenpyrite	271 544	322 118
Kupfererze	2 756	10 892
Manganerze	11 254	11 583
Antimonerze	9 065	12 380
Arsenerze	3 117	6 658
Bitumina	227 177	243 295
Schwefelhaltige Mergelerde	5 447	7 375
Graphit	15	126
Steinsalz	641 398	610 132
Seesalz, alger. Steinsalz	512 356	357 399
Torf	95 119	100 348
zusammen	43 037 081	42 898 288

Algerien.

	1904	1903
	Menge in t	
Mineralische Brennstoffe	105	140
Eisenerze	163 884	204 526
Eisenerze (Tagbau)	304 853	384 367
Blei- und Silbererze	511	499
Zinkerze	47 192	43 313
Kupfererze	1 804	100
Antimonerze	160	490
Quecksilbererze	3 148	—
Seesalz, alger. Steinsalz	18 563	26 329
zusammen	540 220	659 764

Das Gesamtergebnis des französischen Bergbaus im Jahre 1904 ergibt gegen das vorhergehende Jahr ein Mehr von 139 000 t oder 0,3%.

In Algerien weist der Bergbau eine Abnahme um rund 120 000 t gegen das Jahr 1903 auf, und zwar infolge der stark verminderten Ausbeute an Eisenerzen. Zu beachten ist die um 803 000 t oder 13,3% gewachsene Gewinnung von Eisenerzen in Frankreich, wie auch die Menge der in Algerien 1904 geförderten Quecksilbererze. (Nach Statistique de l'Industrie Minérale etc.) *Wth.*

Mineralienproduktion von Großbritannien im Jahre 1905. Die Mineralienförderung von Großbritannien stellte sich nach vorläufigen Angaben folgendermaßen (Mengen in tons zu 2240 lbs.):

	1904	1905
Arsenik	976	1 528
Baryte	25 589	28 357
Bauxit	8 700	7 300
Kohle	232 411 784	236 111 150
Flußspat	16 889	37 998
Golderz	23 203	15 981
Eisenerz	9 161 588	9 629 713
Pyrite	10 287	12 186
Bleierz	26 371	27 482
Manganerz	8 756	14 352
Silbererz	35	14
Zinnerz, aufbereitet	6 000	6 324
Wolfram- und Uranerz	156	266
Zinkerz	27 655	23 647

Die Anzahl der Personen, die in den unter dem Coal Mines Act stehenden Bergwerken unter Tage beschäftigt waren, belief sich 1905 auf 691 112, solche über Tage 167 261; in Erzbergwerken arbeiteten 17 282 unter Tage und 11 865 über Tage. (Nach Engineering and Mining Journal.) *Wth.*

Über den **Außenhandel der Schweiz im Jahre 1905** entnehmen wir der vom schweizerischen Zolldepartement herausgegebenen vorläufigen Zusammenstellung die nachstehende Übersicht, bei der die Einfuhrwerte mit Ausnahme einiger Deklarationswerte nach den für das Jahr 1904 geschätzten Einheitswerten berechnet sind, während die Ausfuhrwerte auf Deklaration beruhen.

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1905	1904	1905	1904
	Wert in Franken.			
Abfälle und Düngemittel	13 448 150	13 303 724	5 085 810	5 024 743
Apothekerwaren	8 124 441	7 819 461	9 108 824	7 929 904
Chemikalien	31 290 556	27 759 947	10 342 472	8 756 006
Farbwaren	8 052 761	7 316 437	20 531 725	18 419 278
Glas	6 082 199	5 355 629	303 513	372 642
Aluminium	442 380	387 800	2 233 685	2 267 252
Blei	2 474 524	2 497 998	343 340	308 220
Eisen	79 285 279	65 319 610	11 039 388	10 287 253
Kupfer	18 359 530	18 271 480	3 562 849	2 700 522
Nickel	1 559 950	1 396 250	159 132	138 558
Zink	2 238 835	2 167 740	391 081	305 488
Zinn	5 846 470	6 006 270	365 644	434 954
Edelmetalle, nicht gemünzt	51 356 251	43 043 854	21 053 010	18 460 273
Erze und Metalle, verschiedene	128 197	210 059	35 145	15 392
Mineralische Stoffe	90 065 059	87 476 953	5 961 552	6 007 924
Öle und Fette	13 400 964	13 653 370	343 218	415 634
Papier	13 754 405	11 947 554	4 451 627	4 825 395
Kautschuk und Guttapercha	4 761 267	3 830 535	1 133 534	1 096 032
Tonwaren	7 721 040	6 848 854	1 012 289	818 562
Gemünztes Edelmetall	78 539 177	83 239 280	38 375 783	43 086 349

(Nach Schweiz. Handelsstatistik.)

Digitized by Google

Kupfererzeugung im Jahre 1905. Die Kupfererzeugung der Welt betrug im Jahre 1905 nach der Zusammenstellung der Firma Henry R. Mexton & Co. Ltd., 708 810 englische Tonnen Feinkupfer gegen 644 000 t im Vorjahre. Es wurde der höchste durchschnittliche Jahressatz erreicht. Die Kupfererzeugung ist demnach gegen das Vorjahr um 10,06% gestiegen. Obwohl somit die Erzeugung bedeutend gestiegen ist, hat doch der Verbrauch, wie die gegenwärtige Kupfernot beweist, mit ihr Schritt gehalten, wohl nur allein infolge der großen Ausdehnung der Elektrizitätsindustrie, deren Bedarf sich gleichfalls steigert. Allen kupfererzeugenden Ländern stehen voran die Vereinigten Staaten, deren Gewinnung im Berichtsjahre auf 413 070 t (i. V. 365 050 t) stieg. Die infolge der gewaltigen Erzeugung schon beherrschende Stellung der Vereinigten Staaten auf dem Kupfermarkt hat im laufenden Jahr eine neue Kräftigung erfahren durch die Verschmelzung der Amalgamated Copper Co. mit den Heinzeschen Kupferbergwerken. An zweiter Stelle steht Mexiko mit einer Gesamterzeugung von 65 185 t (50 945 t). Es folgen Spanien und Portugal mit 44 810 t (47 035 t). Diese beiden Länder zeigen demnach eine rückläufige Bewegung in der Kupfergewinnung. Auch Chile hat eine geringe Abnahme in der Kupfergewinnung zu verzeichnen; es gewann 29 165 t (30 110 t). Für Australien und Japan werden dagegen höhere Erzeugungsziffern ausgewiesen, und zwar für ersteres 36 560 t (34 160 t) und für letzteres 35 910 t (34 850 t). Auch in Deutschland machte die Kupferherstellung weitere Fortschritte; sie betrug 22 160 t (21 045 t). Die Mansfelder Gewerkschaft war hieran mit 19 565 t (18 735 t) beteiligt. Schließlich ist noch als Kupfer erzeugendes Land von Bedeutung Kanada zu nennen, dessen Gewinnung im Jahre 1905 20 535 t (19 185 t) betrug.

London. Die Bradford Dyers' Association Limited hat auch im verflossenen Geschäftsjahr ihren Ruf, eine der am meisten gleichmäßig erfolgreichen textilen Kombinationen zu sein, aufrecht erhalten. Es wurden wieder 7% Dividende bezahlt, und die enormen Ausgaben für Instandhaltung und Vergrößerung der Werke (£ 150 000) beweisen, wie rastlos und zielbewußt die Direktion bemüht ist, mit der Zeit gleichen Schritt zu halten. *P. Krais.*

Berlin. In einer unlängst hier abgehaltenen Versammlung beriet der Berliner Lokalverein des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands über eine Stellungnahme gegenüber der verschiedentlich zutage getretenen Lohnbewegung und den Organisationsbestrebungen der Arbeiter. Es wurde beschlossen, einen Arbeitgeber-Verband der chemischen Industrie in und um Berlin zu bilden mit folgenden Verpflichtungen: Die Mitglieder dieses Verbandes geben diesem informatorische Aufklärungen über Lohnfragen und Arbeitszeit; das gesammelte Material wird den einzelnen Mitgliedern zugänglich gemacht. Die Mitglieder verpflichten sich, während der Dauer eines Ausstandes Arbeiter der davon betroffenen Fabrik nicht zur Arbeit anzunehmen. Jedes Mitglied verhandelt über Lohnfragen und Fragen der Arbeiterwohlfahrt usw. stets nur mit seinen eigenen Arbeitern oder mit dem von diesen selbst aus ihrer Mitte gewählten Ausschuß. Der Verband wird dahin zu wirken suchen, daß die in der Nähe der Fabrik eines vom Ausstande betroffenen Mitgliedes liegenden Betriebe anderer Industrien ausständige Arbeiter nicht einstellen. (Nach d. Chem. Industr. **29**, 161. 1./4. 1906.)

Essen. Der bekannte Nationalökonom Geheimrat Adolf Wagner-Berlin, hat sich am 25./3. 1906 in einem Vortrage, den er auf Einladung des christlichen Gewerkschaftskartells hier gehalten hat, über eine Frage ausgesprochen, die zur Zeit unser ganzes volkswirtschaftliches Leben bewegt, nämlich die Kartellierung der Großindustrie in ihrer Bedeutung für die Arbeiter. Er führte u. a. aus, daß die Kartellierung der Großindustrie die Lage der Arbeiter ungünstiger gestaltet habe, daß sie es vollends notwendig mache, daß auch die Seite des Angebots der Arbeitskraft sich organisiere. Er habe die Überzeugung gewonnen, daß an Stelle des Individualvertrages der kollektive Arbeitsvertrag treten müsse. Zum Schluß betonte er, daß die Arbeiter sich in ihren Forderungen den Zeitumständen anpassen müßten; Maß zu halten, sei die Hauptaufgabe.

(Da letzteres leider, wie die Ereignisse der letzten Jahre gelehrt haben, meist nicht der Fall ist, die großen Streiks vielmehr Kontraktbrüche, also geradezu Verletzungen des bestehenden Rechts darstellen, dürfte die oben skizzierte Aufforderung eines Volkswirtschaftlers an die Arbeiter, selbst wenn er sich als „Kathedersozialist" bezeichnet, nicht gerade geeignet sein, zu einer ruhigen Weiterentwicklung der Verhältnisse beizutragen. D. Ref.)

Handelsnotizen.

Aschaffenburg. Der Rechenschaftsbericht der A.-G. für Buntpapier- und Leimfabrikation für 1905 bezeichnet das abgelaufene Geschäftsjahr als günstig, da Erzeugung, Versand und Rohgewinn gegen das Vorjahr ansehnliche Steigerungen aufweisen. Besonders habe sich der Verkauf photographischer Papiere weiter sehr gut entwickelt und wesentlich zur Erzielung des guten Ergebnisses beigetragen. Über den Einfluß der neuen Zolltarife auf den Absatz der Gesellschaft wird nur gesagt, daß sie einen ziemlich beträchtlichen Ausfall erleiden werde. Der Rohgewinn belief sich auf 725 796 M (i. V. 695 752 M). Für Unkosten, Verzinsungen und sonstige Lasten mußten 242 614 M (269 455 M) aufgewandt werden, so daß sich ein reiner Betriebsüberschuß von 483 182 M (426 297 M) ergab. Nach den nötigen Abschreibungen mit Rücklagen können 10% Dividende (wie i. V.) zur Verteilung kommen.

Berlin. Die Generalversammlung der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) genehmigte die Anträge der Verwaltung. Auf das mehrfach an die Verwaltung gerichtete Verlangen, eingehende Auskunft über die Herstellung des synthetischen Kamphor und die Verwertung der Auslandpatente zu geben, führte die Verwaltung aus, eine solche Auskunft könne nur dem Wettbewerb nützen, der sich bisher vergebens

Digitized by Google

um die künstliche Herstellung des Kamphor und eine Durchbrechung dieses Patents bemüht habe. Es könne schon für das laufende Jahr mit einem höheren Gewinn aus diesem Zweige gerechnet werden. Die Verhandlungen über die Auslandpatente seien noch in der Schwebe. Die Heranziehung des Erneuerungsbestandes sei durch die außerordentlichen Neuanlagen des abgelaufenen Jahres notwendig geworden, zu deren Bestreitung der Erneuerungsbestand ja gegründet sei.

Elberfeld. Der Aufsichtsrat der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld beschloß, die Verteilung einer Dividende von 33% (i. V. 30%) vorzuschlagen. Der Gesamtgewinn ohne Vortrag beträgt 9 627 599 M, woraus 2 100 000 M (1 204 219 M) zum Reservefonds II, 450 000 M für den Unterstützungsfonds und 300 000 M (200 000 M) für die Wohlfahrtskasse verwandt werden, wonach 898 813 M (866 614 M) Vortrag bleiben.

Frankfurt. Die Trockenplattenfabrik Dr. C. Schleußner, A.-G., erzielte nach 17 241 M (i. V. 16 870 M) Abschreibungen, und nach 5324 M Absetzung für Verluste, sowie nach Abzug der Unkosten einen Reingewinn von 126 036 Mark (143 967 M) und nach Verrechnung mit der Kölner Schwesterfabrik 142 277 M. Davon werden 114 000 M als 10% Dividende, wie bisher regelmäßig seit Bestehen der Gesellschaft in 1897, verteilt. Die Genußscheine, die im Vorjahr 2 M pro Stück erhalten hatten, gehen diesmal leer aus. Nach dem Bericht war der Geschäftsgang außerordentlich rege, der Umsatz konnte um etwa 10% gesteigert werden, allerdings nur unter Aufwendung großer Mittel für die Propaganda, wodurch die Unkosten sich erheblich vermehrten. Die Herstellungskosten stellten sich gegen das Vorjahr wiederum höher. Im übrigen sind die Aussichten gute, wenn nicht schädigende Wirkungen von den neuen Handelsverträgen zu befürchten wären.

Hamburg. Die Chemische Fabrik Rendsburg erzielte in 1905 nach 94 795 M (i. V. 110 611 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 300 111 M (214 587 M), woraus 78 073 M (10 542 Mark) den Reserven überwiesen und 18% ($17\frac{1}{2}$%) Dividende verteilt werden.

Der Absatz der Mereksschen Guano- und Phosphatwerke A.-G. in Harburg a. Elbe, ist dem Geschäftsbericht zufolge auch im verflossenen Jahre gut gewesen, namentlich im Frühjahr, während die Abforderungen im Herbst unter dem Einfluß des nassen Wetters etwas zu leiden hatten. Trotz des im allgemeinen zufriedenstellenden Verbrauchs habe die Preisbildung unter dem Drucke des durch unsere Zoll- und Tarifpolitik andauernd begünstigten ausländischen Wettbewerbs zu wünschen übrig gelassen, so daß es nicht möglich gewesen sei, die wesentlichen Preissteigerungen für Rohphosphate, Säcke usw. bei dem Vertrieb der Erzeugnisse ebenfalls in entsprechender Weise zur Geltung zu bringen. Der westfälische Bergarbeiterstreik habe insofern einen ungünstigen Einfluß ausgeübt, als die von Westfalen nicht rechtzeitig zur Ablieferung kommenden Mengen billigeren Ammoniaks zu höheren Preisen anderweit ersetzt werden mußten. Der Abschluß ergab nach 40 000 M (wie i. V.) Abschreibungen einschließlich 3162 M (4379 M) Vortrag einen Reingewinn von 205 783 M (203 405 M), wovon 160 000 M Dividende (= 8% wie i. V.) zur Verteilung kommen. Da, mit Ausnahme der Zuckerindustrie, die allgemeine Lage der Landwirtschaft als günstig bezeichnet werden könne, so glaubt der Vorstand, auch ferner auf einen guten Absatz rechnen zu können, und hofft demzufolge auch für das laufende Jahr wiederum auf ein befriedigendes Ergebnis.

Hannover. In der Generalversammlung der Kaliwerke Salzdetfurth wurde durch 22 Aktionäre ein Kapital von 4 107 000 M vertreten. Der Vorsitzende teilte mit, daß eine Einigung mit dem Forstfiskus erzielt worden sei, dahingehend, daß er in die Beseitigung eines im Sylvenitlager stehenden Sicherheitspfeilers gewilligt habe, während der zweite Sicherheitspfeiler stehen bleiben müsse. Dadurch sei für die Gesellschaft viel gewonnen, da hier eine auf mehrere Jahre zu berechnende reiche Jahresproduktion in Sylvenit unter den billigsten Produktionsbedingungen zur Verfügung stehe. Die Dividende wurde auf 14% auf das 7 Mill. Mark betragende Kapital festgesetzt.

Kassel. Die Chemischen Werke vorm. H. & E. Albert Amöneburg erzielten einen Reingewinn von M 3 789 288 (3 429 155), wovon M 1900000 als 19% (18%) Dividende, M 440 196 (381 648) als Tantièmen, M 900 000 (800 000) als Gewinnanteil des Vorbesitzers verteilt rund M 97 894 (98 078) vorgetragen werden. Der Geschäftsbericht für 1905 hebt hervor, daß der allgemeine wirtschaftliche Aufschwung, die gesteigerte Aufnahmefähigkeit des inländischen Marktes und der zunehmende Verbrauch an Phosphorsäuredüngern auch im Auslande den Geschäftsgang günstig beeinflußte. Der Absatz der Gesellschaft ist erheblich weiter gestiegen und der Erlös für die meisten der Erzeugnisse im Durchschnitt etwas besser geworden. Was die Chemikalienabteilung betrifft, so hat sich namentlich das Geschäft in Zinksulfidfarben bei befriedigenden Preisen gut weiter entwickelt. Die englischen Werke der Gesellschaft erzielten ebenfalls einen höheren Umsatz und einen erheblich größern Gewinn. Zu dem guten Gesamtergebnis hat der Gewinn aus den Beteiligungen an anderen Gesellschaften, namentlich der belgischen Fabrik (Engis) nicht unwesentlich beigetragen. Neu beteiligt hat sich die Gesellschaft im verflossenen Jahre an einer günstig gelegenen Fabrik in Holland, um auf das Ausfuhrgeschäft einen größern Einfluß zu gewinnen.

Kattowitz. Der Geschäftsbericht der Schlesischen A.-G. für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb Lipine enthält folgende Angaben. In 1905 lieferten die Erzgruben 99 671 t (i. V. 104 309 t) Zinkerz. An Steinkohlen wurden insgesamt 1,06 Mill. t (1,04 Mill. t) gefördert; davon entfielen auf den Selbstverbrauch 478 018 t (464 840 t), zum Verkauf kamen 585,458 t (595 667 t). Die Zinkhütten stellten 30 181 t (30 225 t) Rohzink, 223 t (212 t) Blei, 23 843 t (29 501 t) Schwefelsäure und 1509 t (1059 t) wasserfreie, schweflige Säure her. Die Zinkindustrie erbrachte 5 589 278 M (5 040 750 M), die Kohlenindustrie 1 457 307 M (1 667 366 M), Zinsen 518 485 Mark (445 480 M) und verschiedene Erträge 74 793 Mark (84 258 M), insgesamt einschließlich 145 013 M

Digitized by Google

(86 852 M) Vortrag 7 784 877 M (7 324 707 M). Nach Abzug der Unkosten usw. und der Abschreibungen verbleiben 5 719 117 M (5 240 281 M) Reingewinn, aus dem die Reserve I 278 705 M (257 671 M) erhält, für Tantiemen werden 296 562 M (268 586 M) bezahlt und 21% (19%) Dividende verteilt. Mit Ende 1905 trat zunächst ein Stillstand in den Rohzinkpreisen ein, der im neuen Jahre sich zu einem Preisrückgang weiter ausbildete. Der Steinkohlenabsatz war bisher günstig, die Preise stiegen mäßig. Bei dem Mangel an Beständen glaubt die Gesellschaft einen weiteren günstigen Geschäftsverlauf erwarten zu dürfen.

Leipzig. Die Mansfeldsche Kupferschiefer bauende Gewerkschaft hat den Kupferpreis in dieser Woche wiederum um 1 M auf 177—180 M für 100 kg erhöht.

Mannheim. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik erzielte im Jahre 1905, dem ersten Geschäftsjahre der Interessengemeinschaft mit den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und der A.-G. für Anilinfabrikation in Treptow bei Berlin ohne den Vortrag von 1 190 780 M einen Gewinn von 11 750 219 M aus gegen 10 898 732 M i. V. Der Aufsichtsrat beschloß, nach Übertrag von 188 313 M auf außerordentliche Reserve und 4 423 000 M (i. V. 4 607 339 M) auf Amortisationskonto die Verteilung einer Dividende von 27% (24%) in Vorschlag zu bringen.

München. Fast alle bedeutenden süddeutschen Spritfabriken, die teilweise Großbrennereien besitzen, erklären in einem Rundschreiben an die deutschen Brennereibesitzer, daß sie vom Jahre 1908 ab der Zentrale für Spiritusverwertung nicht mehr angehören und eine süddeutsche Vereinigung gegründet haben, um nicht mehr die Lasten der norddeutschen Übererzeugungen mit zu tragen. Sie fordern die süddeutschen Brenner zum Beitritt auf.

Oberhausen. Die A.-G. für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo in Oberhausen hat im Jahre 1905 einen Reingewinn von 833 499 M erzielt, aus dem auf das Aktienkapital von 3 Mill. M eine Dividende von 22% zur Verteilung gelangt.

Stettin. Die heutige außerordentliche Generalversammlung der Stettin-Bredower Portlandzementfabrik beschloß den Ankauf der Stettin-Gristower Portlandzementfabrik.

Wiesbaden. Dem Berichte der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. ist zu entnehmen, daß die Abteilung für Gasverflüssigung sich weiter gut entwickelt hat. Der zuletzt errichteten Sauerstoffabrik in Barmen sei eine solche in Berlin gefolgt. Die 3 Werke in Höllriegelskreuth, Barmen und Berlin seien dauernd beschäftigt. Der Betrieb dieser Fabriken, die Lieferung von Sauerstoff-Stickstoffmaschinen und die Beteiligung an den Sauerstoffabriken in Paris und Mailand erbrachten der genannten Abteilung einen Reingewinn von rund M 58 000 (M 12 000).

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dietrich in Helfenberg	8	—
Westfalia, A.-G. für Fabrikation von Portlandzement und Wasserkalk	11	5
Norddeutsche Portlandzementfabrik Mirburg in Hannover	$5^1/_2$	9
Portlandzementwerke Heidelberg und Mannheim	8	5
A.-G. für Teer- und Erdölindustrie Berlin	5	—

Personalnotizen.

Prof. Dr. Ostwald, Leipzig, wurde zum auswärtigen Mitglied der dänischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Die Landwirtschaftskammer für die Prov. Schleswig-Holstein wählte an Stelle des verstorbenen Geh. Rat Prof. Dr. Adolf Emmerling Dr. Hans Wehnert zum Vorstand des Agrikulturchemischen Laboratoriums in Kiel.

Prof. Dr. med. Mueller, Graz, wurde als Nachfolger von Prof. v. Vogl zum ordentlichen Professor der Pharmakognosie an der Universität Wien ernannt.

Privatdozent Dr. K. Beck, Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie Leipzig, hat für das Sommersemester d. J. Urlaub erhalten, um als Hilfsarbeiter am kaiserl. Gesundheitsamt tätig zu sein.

An der techn. Hochschule in Brünn hat sich Dr. phil. Hans Strunz als Privatdozent für Geschichte der Naturwissenschaften und Naturphilosophie habilitiert.

Maximilian v. Schmidt auf Altenstadt, Honorardozent an der Hochschule für Bodenkultur in Wien, wurde zum außerordentlichen Professor für analytische Chemie an dieser Anstalt ernannt.

Neue Bücher.

Buchheister, G. A. Handbuch der Drogistenpraxis. Ein Lehr- u. Nachschlagebuch f. Drogisten, Farbwarenhändler usw. Mit einem Abriß der allgem. Chemie von Dr. Rob. Bahrmann. 8. Aufl. (XII, 943 S. m. 234 Abb.) gr. 8°. Berlin, J. Springer 1906. M 10,—

Die Universität Erlangen, herausgegeben vom Verein zur Förderung des Fremdenverkehrs in Erlangen und Umgebung.

Haussner, Alfred, Prof., Dipl.-Ing. Vorlesungen über mechanische Technologie der Faserstoffe, Spinnerei, Weberei, Papierfabrikation. Mit vielen Abb. im Text u. 7 Taf. 1. Teil. (244 S.) Lex. 8°. Wien, F. Deuticke 1906. M 7.—

Schubert, Max, weil. Fabrikdir., a. D. Prof. Die Zellulosefabrikation (Zellstoffabrikation). Praktisches Handbuch f. Papier- u. Zellulosetechn., kaufm. Direktoren, Werkführer, sowie zum Unterricht in Fachschulen. 3. umgearb. u. vervollst. Aufl. von chem. Ziviling., Fabrikdir. a. D. Th. Knösel. (XII, 301 S. m. 135 Abb.) Lex. 8°. Berlin, M. Krayn 1906. M 6.—; geb. M 7.50

Soxhlet, E., chem. Techn. Was soll ich fabrizieren? 30 Orig.-Rez. f. Kleinbetrieb. Zugleich Nachweis bester Bezugsquellen aller Rohmaterialien. (Bibliothek fürs prakt. Leben.) (36 S.) 8°. Hannover, Gebr. Hiller 1905. Kart. M 2.—

Digitized by Google

Jüptner, Hans. v., Prof. Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. 1. Buch: Die chem. Technologie der Wärme und der Brennmaterial. 2. Teil.: Die techn. Feuerungen und die Kälteerzeug. Mit 182 Abb. (V, 256 S.) gr. 8°. Wien, F. Deuticke 1906. M 7.—

Stepanoff, A. J. Grundlagen der Lampentheorie. Deutsch von Dr. S. Aisinman. (VIII, 150 S. mit 33 Abb.) Lex. 8°. Stuttgart, F. Enke 1906. M 6.—

Veröffentlichungen der wirtschaftlichen Abteilung des Vereins „Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin". Herausgeg. von Prof. Dr. Struve. gr. 8°. Berlin, P. Parey.

— 2. Heft. Struve, E., Prof. Dr. Zur Frage der Brausteuerstaffelung in der norddeutschen Brausteuergemeinschaft. (148 S.) 1906. M 2.80

Bücherbesprechungen.

Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie. Eine Einleitung in die Geschichte der Chemie des Altertums. Von Privatdozent Dr. Franz Strunz. 70 S. 8°. Leipzig und Wien, Franz Deuticke 1906. M 2.—

Wir haben es in dieser Arbeit mit einem beachtenswerten Fortschritte in der Geschichte der antiken Chemie zu tun. Sie ist, wie das Vorwort sagt, „als eine kurze Einleitung zur Geschichte der Chemie und als eine allgemeine und knappe Einführung in die Vorgeschichte der antiken Chemie" gedacht und muß ihres vorzüglichen Inhalts wegen in chemischen Kreisen besonders herzlich empfohlen werden.

Auf den ersten 12 Seiten werden die Hauptentwicklungsstufen der Chemie von der Praxis im alten Orient bis zu der unserer Tage mit teilweise neuen Gesichtspunkten gekennzeichnet. Es folgt ein Abschnitt über Name und Ursprung der Chemie, wo ihre Entstehung aus der Praxis heraus erörtert wird. Im dritten und sechsten Teile über: „Die Quellen für die Geschichte der Chemie im Altertum" und die 13 Seiten umfassende „Literatur zur Geschichte der Chemie des Altertums" liegt der Hauptwert der Schrift, vom Standpunkte des Neuen aus. Die hier meines Wissens zum ersten Male gut zusammengestellten alten und neuen Literaturen mit kritischen Bemerkungen bergen allein eine wertvolle Fülle von Anregungen in sich, und es fällt angenehm auf, daß zweifelhafte Schriftsteller der Gegenwart auf dem Gebiete der geschichtlichen Chemie nicht erwähnt werden. Teil IV behandelt die „völkerpsychologischen Voraussetzungen, Handelsbeziehungen und -wege" und Teil V eine allgemeine Zusammenfassung über: „Die chemischen Grundlagen der Metallurgie im Altertum". Da, wo nichts Neues geboten worden ist, hat der Verf., soweit ich unterrichtet bin, allermeist den jüngsten Forschungsstandpunkt geschildert. Die Darstellung ist im erfreulichen Gegensatze zu früheren Arbeiten des Verf. fast überall leicht verständlich und erhöht dadurch die Brauchbarkeit des Buches, um so mehr, als die heutigen Chemiker fachgeschichtliche Arbeiten, die ihnen Mühe beim Lesen machen, überhaupt nicht zu lesen pflegen. In bezug auf Einzelheiten in der Beweisführung fehlt es natürlich auch hier durchaus nicht an Meinungsverschiedenheiten, besonders im 4. und 5. Teile, auf die hier einzugehen der Raum nicht gestattet. Sie können den Wert der Arbeit als Ganzes auch gar nicht beeinträchtigen.

Im Vorwort wird ferner gesagt, daß der Verf. ein größeres Gesamtbild der Entwicklung der Chemie im Altertum im Laufe des Jahres 1906 zu geben beabsichtigt. Bei aller wissenschaftlichen Wertschätzung des Verf. glaube ich, daß der Zeitpunkt zur Abfassung dieses Werkes in erster Linie aus fachgeschichtlichen Gründen verfrüht sein recht wird, wenn es originell Neues bringen soll.

Die Ausstattung des Buches, Druck usw. ist ausgezeichnet und gereicht dem rührigen Wiener Verlage zur Ehre, um so mehr, als er die wertvolle Schrift für den billigen Preis von 2 M darbietet.

Paul Diergart.

Jahrbuch der Deutschen Braunkohlen- und Steinkohlenindustrie. VI. Jahrgang 1906. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. M 6.—

Der eigentliche Inhalt, dessen Gediegenheit bereits früher anerkannt wurde, hat sich gegenüber dem vorigen Jahrgang nur sehr wenig verändert. Einige kleine Verbesserungen in der Anordnung seien lobend erwähnt, dagegen kann weder in der Beigabe der ihres kleinen Maßstabes halber kaum zweckdienlich zu nennenden Eisenbahnkarte, noch in der Angliederung eines neuen Abschnitts: „Technische Revue" betitelt, ein Fortschritt erblickt werden. Bei näherem Zusehen entpuppt sich letztere Abteilung als eine ihre stolze Überschrift keineswegs verdienende Zusammenstellung von Geschäftsreklameartikeln größtenteils recht alten und bekannten Inhalts, stellt also lediglich eine Vermehrung der Reklameseiten dar, deren Übermaß und störende Verquickung mit dem Buchtexte schon früher zur Beanstandung Anlaß gab. *—t.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 9./4. 1906.

8b. C. 13 980. Vorrichtung zum Falten der Enden schlauchförmiger Textilstoffe, z. B. der **Köpfe** von **Glühstrümpfen.** S. Cohn, Bronx, V. St. A. 25./7. 1904.

8b. S. 21 233. Verfahren zum Fixieren und **Ätzen** von **Farbstoffen** auf Geweben durch Dämpfen im offenen Dämpfer. E. Simon, Villefranche, und J. B. Weckerlin, Lyon. 9./6. 1905.

8m. B. 39 695. Verfahren zur Erzeugung **echter Färbungen.** (B). 7./4. 1905.

8m. F. 19 945. Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter flüssiger oder pastenförmiger **Schwefelfarbstofflösungen.** (M). 11./3. 1905.

10b. V. 6212. Verfahren zur Erzielung preßfähiger **Braunkohle.** M. Venator, Ramsdorf bei Lucka. 30./9. 1905.

12a. M. 24 317. Verfahren zur Verdampfung bzw. **Destillation** von **Flüssigkeiten.** Maschinenfabrik F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. 27./10. 1903.

12d. F. 19 963. **Reinigungsvorrichtung** für zum Motorbetriebe dienende **Flüssigkeit** mit hintereinander geschalteten Filtern. Fabrik explosionssicherer Gefäße, G. m. b. H., Salzkotten. 16./3. 1905.

12d. L. 20 144. **Filter** mit rahmenartigen, mittels muffenartiger quergeschlitzter Ansätze neben-

Digitized by Google

Klasse:

einander über ein oder mehrere längsgeschlitzte Abflußrohre gesteckten Filterelementen. H. Lieberich, Neustadt a. d. Havel. 8./10. 1904.

12*i*. C. 13 634. Verfahren zur Herstellung von **Calciumhydrür.** Consortium für electro-chemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 19./5. 1905.

12*i*. N. 7630. Aus Rohrelementen zusammengesetzte Verdichtungs- bzw. **Absorptionsvorrichtung** für **Salzsäure** und sich ähnlich verhaltende Gase oder Dämpfe. H. H. Niedenführ, Berlin-Halensee. 5./1. 1905.

12*o*. B. 40 378. Verfahren zur Darstellung von **Kampfer** aus Borneol. Zus. z. Anm. B. 37 228. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. 1./7. 1905.

12*q*. B. 38 881. Verfahren zur Darstellung eines **Dianthrachinonimids.** Zus. z. Pat. 162 824. (By). 3./1. 1905.

12*q*. H. 35 504. Verfahren zur Darstellung von **Anetoloxyd** und Isosafroloxyd. Dr. P. Höring, Berlin. 8./6. 1905.

16. Sch. 23 945. Verfahren zum **Desodorieren** übelriechender Dämpfe. B. Th. Schümann und C. Elschner, Hamburg 8. 15./6. 1905.

22*d*. T. 10 747. Verfahren zur Darstellung eines rötlichen **Schwefelfarbstoffs.** Dr. V. Traumann, Würzburg. 23./10. 1905.

22*f*. A. 11 604. Verfahren zur Darstellung roter **Farblacke.** (A). 19./12. 1904.

29*b*. B. 39 871. Verfahren zur Herstellung von **Zelluloseacetatlösungen,** welche zur Verwendung als Lacke sowie zur Herstellung von Kunstfäden oder Films geeignet sind. (B). 1./5. 1905.

44*b*. B. 39 170. **Rauchreiniger.** Brandt & Sohn, Bremen. 10./2. 1905.

45*b*. D. 16 043. Verfahren und Maschine zur Befreiung von **Sämereien** von Mikroorganismen durch Behandlung mit angewärmtem Wasser. Deutsch-Schwedische Saatzuchtanstalt, G. m. b. H., Nassenheide i. Pom. 6./7. 1905.

45*f*. H. 34 013. Verfahren zur Gewinnung eines gewerblich verwertbaren **Holzes** aus dem Stiel der Sonnenblume. F. Legel, Berlin. 24./10. 1904.

46*c*. G. 21 918. Verfahren zum Unschädlichmachen der durch das Zusammentreffen von Kühlwasser mit den Verbrennungsprodukten von **Explosionskraftmaschinen** entstehenden Säure. Gasmotorenfabrik Deutz, Köln-Deutz. 27./9. 1905.

48*d*. B. 36 104. Vorrichtung zum ununterbrochenen **Blankglühen** von Metallgegenständen in einem Gase, welches spezifisch leichter als Luft ist. E. Blau, Ratibor. 8./1. 1904.

53*k*. P. 15 385. Verfahren zur **Sterilisierung** von Flüssigkeiten **mittels** stark absorbierbaren **Lichts.** J. Preiß, Kopenhagen. 28./10. 1903.

55*f*. F. 20 161. Herstellung wolkenähnlich gemusterter handgeschöpfter **Papiere.** (M). 5./5. 1905.

57*b*. O. 4751. Verfahren zum Aufbringen gleichmäßiger Schichten auf Walzenoberflächen für **photochemische Ätzung.** Dr. E. Mertens, Groß-Lichterfelde-Ost. 22./4. 1904.

75*a*. W. 24 226. Feststehende oder fahrbare Aufwickelvorrichtung für endlose, frisch **lackierte Blechstreifen.** C. Wiegandt, Beckacker bei Barmen-Rittershausen. 8./8. 1905.

81*a*. L. 17 582. Maschine zum **Verpacken** von medizinischen **Pulvern.** Morris Lazy, Syracuse. 15./12. 1902.

Klasse:

Reichsanzeiger vom 12./4. 1906.

5*b*. E. 10 726. Verfahren zur Gewinnung von **Steinöl** aus **bituminösem** anstehenden **Gestein.** Dr. K. Endriß, Stuttgart. 21./3. 1905.

12*i*. F. 20 955. Verfahren zur Herstellung reinen **Wasserstoffes** aus **Wassergas.** Dr. A. Frank, Charlottenburg. 28./11. 1905.

12*i*. H. 33 744. Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem **Magnesium-** und **Zinksuperoxyd** durch Einwirkenlassen von **Natriumsuperoxyd** auf wasserlösliche Magnesium- bzw. Zinksalze. Dr. F. Hinz, Berlin. 8./9. 1904.

12*p*. C. 13 149. Verfahren zur Darstellung von **5-Mono-** und **Dialkyl-2-imino-4, 6-dioxypyrimidinen.** (Schering). 14./11. 1904.

12*p*. R. 21 785. Verfahren zur Darstellung von **Chinazolin** aus **o-Nitrobenzaldehyd.** J. D. Riedel, A.-G., Berlin. 19./10. 1905.

12*q*. F. 17 101. Verfahren zur Darstellung von **1-Aminoanthrachinon** und dessen am Stickstoff substituierten **Alkyl-** oder **Arylderivaten.** (By). 27./12. 1902.

12*q*. S. 19 763. Verfahren zur Darstellung von **Kondensationsprodukten** aus **Phenolen** und **Formaldehyd.** Dr. L. Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 4./7. 1904.

21*f*. P. 17 819. **Bogenlichtkohle** mit galvanischem Metallüberzug zur Verminderung des Leitungswiderstandes. Planiawerke, A.-G. für Kohlenfabrikation, Ratibor. 6./11. 1905.

21*h*. K. 27 687. **Heizkörper** zur elektrischen Erhitzung mittels kleinstückiger Widerstandsmasse. Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin. 4./7. 1904.

22*a*. A. 12 765. Verfahren zur Darstellung der freien **2-Oxynaphtalin-1-azo-2-naphtol-4-sulfosäure.** (Geigy). 22./1. 1906.

22*f*. B. 38 521. Verfahren zur Herstellung von **Farblacken.** E. R. L. Blumer, Zwickau i. S. 15./11. 1904.

23*c*. St. 8980. Verfahren zum **Festmachen** von **Petroleum** und dgl. Dr. C. Stiepel, Hilchenbach, Westf. 2./7. 1904.

32*a*. B. 40 832. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von **Quarzglashohlkörpern** aus einem im Schmelzofen unmittelbar gewonnenen Zylinder. J. F. Bottomley, Wallsend-on-Tyne, u. A. Paget, North Cray, Engl. 31./5. 05. Priorität in Großbritannien v. 25./8. 1904.

39*b*. Sch. 23 830. Verfahren zur Herstellung einer **Leimformmasse** aus mit Salicylsäure versetztem **Glycerinleim.** C. C. Schirm, Berlin. 17./5. 1905.

40*a*. F. 19 786. Verfahren und Vorrichtung zur **mechanischen Entleerung** von kalten oder erhitzten **Tiegeln, Retorten** und dgl. mittels eingeblasener **Preßluft.** Fonderies & Laminoirs de Biache Saint-Vaast Société Anonyme, Paris. 8./2. 1905.

42*l*. St. 9780. Vorrichtung zur **Bestimmung** des **Kohlensäuregehalts** in Gasgemischen. Ströhlein & Co., Düsseldorf. 14./9. 1905.

89*k*. U. 2700. Verfahren zum **Befeuchten** von **Dextrin.** W. H. Uhland, G. m. b. H., Leipzig-Gohlis. 21./7. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Aquol für chemisch-technische, pharmazeutische und hygienische Präparate. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M.

Brazzo, Leine-Nixe für chemisch-technische Präparate usw. Aug. Luhn & Co., G. m. b. H., Barmen.

Digitized by Google

Danielineum für Teerpräparat für Holz, Rostschutzmittel, Isoliermittel usw. Gustav Danielczick, Bischofsburg.

Elephant für photographische Papiere usw. Kraft & Steudel, Fabrik photographischer Papiere, G. m. b. H., Dresden.

Guttaperchalin für Guttaperchapräparate, Rostvertilger, Rostschutzmittel, Seifenpulver usw. Carl Alfred Pauly, Eberstadt, Kreis Darmstadt.

Meteor für photographische Platten, Papiere, Films usw. Heinrich Ernemann, A.-G. für Kamerafabrikation, Dresden.

Polar für Mineralien, Chemikalien, Farben, Seifen usw. Fa. W. & H. Melsbach, Krefeld.

Sabromin für chemische Präparate, photographische Papiere usw. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Santa Lucia für Farbstifte, Kreide usw. A. Schönamtsgruber, Nürnberg.

Siho für chemisch-technische Präparate. G. R. Beuster, Berlin.

Sulfopone für lichtechtes Lithopone (Schwefelzinkweiß). Dr. R. Steinau, Eisenach.

Terpentane für Terpentinölersatz. Chemische Fabrik Bruchsal, G. m. b. H., Bruchsal (Baden).

Vana Tirtha für Farbstoffe, Präparate für Pharmazie und Photographie, chemische Verbindungen usw. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.

Weha für kosmetische Präparate, Seifen usw. Ed. Hamann, Rixdorf-Berlin.

Patentliste des Auslandes.

Konservierung nasser, mehliger **Abfälle** durch Blut. Emanuel Nußbaum, Wien. Österr. A. 3071/1904. (Einspr. 1./6.)

Gewinnung von Abfall-**Alkohol.** Thomas H. Naughton, Boston, Mass. Amer. 815 463. Übertr. Mary A. Naughton und Michael Dunn, Springfield, Mass. (Veröffentl. 20./3.)

Künstlicher **Absinthextrakt.** C. Goebbels, Brüssel. Belg. 190 052. (Ert. 28./2.)

Herstellung eines Doppel-**Acetats** von Kupfer und Kalk. I. C. Ponthus, Lyon. Belg. 189 989. (Ert. 28./2.)

Isolation für **Akkumulatoren** mit Alkalielektrolyten. Berglund. Engl. 21 535/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung von **Alkalicarbonaten** und -hydraten. Società Italiana dei forni elettrici, Rom. Belg. 190 110. (Ert. 28./2.)

Alkylaminoacetpyrokatechol und Herstellung desselben. Friedrich Stolz. Amer. 815 653. Übertr. (M). (Veröffentl. 20./3.)

Herstellung von ω-**Alkylaminoäthylbenzoaten.** (Schering). Engl. 15 456/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung aromatischer **Alkohole** und ihrer Derivate. Karl Mettler, München. Amer. 815 548. (Veröffentl. 20./3.)

Herstellung eines unlöslichen **Aluminiumacetats.** Dr. Rudolf Reiß, Charlottenburg. Österr. A. 2044/1905. (Einspr. 1./6.)

Aluminiumpapier. Aluminiumwarenfabrik Gontenschwil, A.-G., Gontenschwil (Schweiz). Belg. 190 114. (Ert. 28./2.)

Künstliches **Brennmaterial.** Leadbeater. Engl. 6780/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung von **Brot** aus verschiedenen Teigarten. Siegert. Engl. 21 092/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Dynamothermische Trennung **der Dämpfe von** flüchtigen Flüssigkeiten aus Luft. A. Barbezat, Enghien. Belg. 190 103. (Ert. 28./2.)

Desinfektion von Gegenständen und Zerstören von Parasiten, Insekten und ihren Eiern. G. Bukovszky, Budapest. Belg. 190 044. (Ert. 28./2.)

Destillierapparat. Franz Heinl, Hayd (Böhmen). Österr. A. 4829/1905. (Einspr. 1./6.)

Destillationsapparat. George F. Wentz, St. Louis, Mo. Amer. 815 392. (Veröffentl. 20./3.)

Herstellung von **Dialkylderivaten des Malonylparaphenitidins.** (A). Frankr. 360 864. (Ert. 15.—21./3.)

Herstellung von **Dichtungsringen** aus Asbest oder dgl. Alois Haslauer, Wien. Österr. A. 4079/1905. (Einspr. 1./6.)

Darstellung von aliphatischen **Dihalogenverbindungen** und von **Imidchloriden** bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen. (Merck). Österr. A. 5092/1905. (Einspr. 1./6.)

Herstellung von leicht löslichen **Doppelsalzen** des **Dimethyl-** und **Trimethylxanthins.** (A). Frankr. 360 909. (Ert. 15.—21./3.)

Herstellung von **Eisen** und **Stahl.** Hasper Eisen- und Stahlwerk, Haspe. Belg. 190 124. (Ert. 28./2.)

Gewinnung des in Äthylalkohol löslichen **Eiweißkörpers** aus Mais oder dessen Rückständen von der Maisstärkefabrikation. Eugène Donard und Henry Labbé, Paris. Österr. A. 2384/1903. (Einspr. 1./6.)

Zerkleinerungs- und Mischpfannen und Behandlung von **Erzen.** Hutchings. Engl. 6556a 1905. (Veröffentl. 12./4.)

Reduktion von **Erzen.** Clinton P. Townsend, Washington, D. C. Amer. 815 881. Übertr. Elmer A. Sperry, Brooklyn, N. Y. (Veröffentl. 20./3.)

Explosivmasse. George M. Hathaway. Amer. 815 821. Übertr. Hathamite Co., Wellsboro, Pa. (Veröffentl. 20./3.)

Herstellung von **Fäden** aus Kohle, Metall oder Metall enthaltender Kohle. Vereinigte Elektrizitäts A.-G., Ujpest. Belg. 190 183. (Ert. 28./2.)

Behandlung von **Fasern.** Bertrand S. Summers, Port Huron, Mich. Amer. 815 876. Übertr. The Summers Fiber Co., Chicago, Ill. (Veröffentl. 20./3.)

Extraktion von **Fett** aus Wolle und Apparat hierzu. Burt, Jackson und Finch. Engl. 10 691/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Feuerlöscher. Pluvius Feuerlöscher Gesellschaft m. b. H., Hamburg. Belg. 190 216. (Ert. 28./2.)

Filter. Harleston C. Gesner, New-York. Amer. 815 417. (Veröffentl. 20./3.)

Apparat zum Eindampfen von **Flüssigkeiten** im Vakuum. Emil Paßburg, Berlin. Österr. A. 4427/1904. (Einspr. 1./6.)

Herstellung fester **Formen,** wie Stäbe, Scheiben und dgl. mit Hilfe von Silicon. Gebrüder Siemens & Co. Engl. 26 384/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Apparat zum Verflüssigen von **Gas** und Trennen seiner Bestandteile. Carl Linde, München. Amer. 815 544. Übertr. Charles F. Brush, Cleveland, Ohio. (Veröffentl. 20./3.)

Gasreinigungsapparat. Alexander M. Gow, Edgewood Park, Pa. Amer. 815 812. Übertr. George Westinghouse, Pittsburg, Pa. (Veröffentl. 20./3.)

Behandlung von ausgebrauchter **Gasreinigungsmasse** zur Wiederbelebung und Wiederverwendung. Browne. Engl. 26 899/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung von **Gegenständen** aus einer Eisen- und Wasserstofflegierung. Harleston C. Gesner, Neu-York. Amer. 815 419. (Veröffentl. 20./3.)

Bereitung und Konservierung grüner **Gemüse**. L. Fontaine. Frankr. 360 866. (Ert. 15. bis 21./3.)

Verbesserung des **Geruchs** von Räumen. E. Fournier, Paris. Belg. 190 027. (Ert. 28./2.)

Behandlung von **Getreide**. Alliance Industrielle, Brüssel. Belg. 190 192. (Ert. 28./2.)

Behandeln von **Geweben** und **Papier** zur Erhöhung der Haltbarkeit und Erzielung von Wasserdichtheit. Pomortzeff. Engl. 15 518/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Apparat zum Härten von **Glühkörpern** für Glühlicht. Sensenschmidt. Engl. 6432/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Glühkörper für elektrische Glühlampen. Vereinigte Elektrizitätsgesellschaft, Ujpest. Belg. 190 218. (Ert. 28./2.)

Glühkörper für elektrische Glühlampen aus Wolfram, Molybdän oder Legierung derselben und Herstellung der Glühkörper. Dieselbe. Belg. 190 072. Zusatz zu 185 155. (Ert. 28./2.)

Glycerinretorte. Charles Sudre, Paris. Amer. 815 761. (Veröffentl. 20./3.)

Herstellung **gußfähiger Massen** aus plastischem Ton. Dr. Emil Weber, Schwepnitz (Sachsen). Österr. A. 1042/1904. (Einspr. 1./6.)

Konservierung wässeriger **Hydrosulfitlösungen**. Soc. An. des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses Fils. Frankr. 360 980. (Ert. 15.—21./3.)

Isolator für elektrischen Apparat. Harleston C. Gesner, Neu-York. Amer. 815 418. (Veröffentl. 20./3.)

Verfahren und Apparat zum Reinigen von **Kautschuk**, Guttapercha und analogen Materialien. F. C. Hood, Boston. Belg. 190 089. (Ert. 28./2.)

Gewinnung von **Kautschuk**, Guttapercha und analogen Stoffen im reinen Zustande. B. Grätz, Berlin. Belg. 190 161, 190 162. (Ert. 28./2.)

Behandlung von **Kautschuk** für die Vulkanisation. Derselbe. Belg. 190 163. (Ert. 28./2.)

Herstellung von **Kautschukschwämmen**. Vereinigte Gummiwaren-Fabriken vorm. M. J. N. Reithoffer, Wimpassing. Österr. A. 5251/1905. (Einspr. 1./6.)

Herstellung von **Keratin**. J. Hofmeier. Frankr. 360 895. (Ert. 15.—12./3.)

Produkt zum Entfernen und Verhindern von **Kesselstein**. S. Rubert und P. Rubert-Laporta, Barcelona. Belg. 190 070. (Ert. 28./2.)

Automatischer Wasserverteiler für **Kläranparate**. A. Beck. Frankr. 360 991. (Ert. 15. bis 21./3.)

Gewinnung eines **Konservierungsmittels** für Holz, Metall usw. J. Jacobs, Voorburg, Holland. Belg. 190 091. (Ert. 28./2.)

Wiedergewinnung der bei der Chardonnetsche **Kunstseidenerzeugung** zum Filtrieren des Kollodiums dienenden **Watte** und des Musselins. Soc. An. pour la Fabrication de la Soie de Chardonnet, Besançon. Österr. A. 3920/1905. (Einspr. 1./6.)

Herstellung von **Leuchtgas** und dichtem Koks aus Kohlenstaub. A. Pistorius, Waldenburg. Belg. 190 129. (Ert. 28./2.)

Behandlung körniger **Linoleummassen**. Rheinische Linoleumwerke Bedburg A.-G., Bedburg. Belg. 190 227. (Ert. 28./2.)

Löschen von Bränden. Norbert Redinger, Wien. Österr. A. 5277/1905. (Einspruch 1./6.)

Verwertung des **Luftstickstoffs** durch Oxydation und Überführung in salpetrige Säure oder Nitrate. O. H. U. Brünler, Leipzig-Gohlis. Belg. 190 204. (Ert. 28./2.)

Magnesiazement. W. Jeroch und Deutsche Ferrit-Zement-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Belg. 190 023. (Ert. 28./2.)

Raffination hydrometallurgischer, edle **Metalle** enthaltender Produkte. Charles W. Merrill, Alameda, Kal. Amer. 815 851. (Veröffentl. 20./3.)

Extraktion edler **Metalle** aus Zinkerzen. August R. Meier, Cansas City, Mo. Amer. 815 614. Übertr. The United Zinc and Chemical Co., Cansas City, Mo. (Veröffentl. 20./3.)

Erhöhung der Ausbeute von aluminothermisch erzeugten kohlenstofffreien **Metallen**, insbesondere von Chrom und Mangan. Th. Goldschmidt, Essen-Ruhr. Österr. A. 5656/1905. (Einspr. 1./6.)

Herstellung von **Milchzucker**. E. Lewin, Stockholm. Belg. 190 084. (Ert. 28./2.)

Aufbereitung von gepulverten, kohlenhaltigen **Mineralien** mittels Öl und Wasser. James Duglas Daring, Philadelphia. Österr. A. 1750 1904. (Einspr. 1./6.)

Trennung metallischer **Mineralien** vom Gang auf Schwemmflächen oder dgl. Henry Livingstone Sulman, Hugh Fizalos Kirkpatrick Picard und John Ballot, London. Österr. A. 3076/1905. (Einspr. 1./6.)

Behandeln von **Nickelerzen**. Carl Langer, Ynspenlwich, Clydach, England. Amer. 815 717. Übertr. The Mond Nickel Co. Ltd., Westminster, England. (Veröffentl. 20./3.)

Ozonisierapparat. Gaiffe. Engl. 22 103 1905. (Veröffentl. 12./4.)

Masse aus sterilisiertem **Papier** zum Filtrieren von Flüssigkeiten. P. E. Prat-Dumas. Frankr. 360 978. (Ert. 15.—21./3.)

Vorbehandlung lichtempfindlicher **Papiere** für Kunstdruck. Photochemische Fabrik Roland Risse, G. m. b. H., Flörsheim a. M. Belg. 190 074. (Ert. 28./2.)

Herstellung von **Pech** mit Teerölen. Rudolf Rütgers, Charlottenburg. Belg. 190 029. (Ert. 28./2.)

Herstellung hochgradig homogenisierter **Produkte**. Georg Kunick, London. Österr. A. 620/1906. (Einspr. 1./6.)

Verfahren und Apparat zur Entfernung des Lösungsmittels bei der Herstellung von rauchlosem **Pulver** durch Destillation. W. Nikolsky, Ochta, bei St. Petersburg. Belg. 190 095. (Ert. 28./2.)

Sammlerbatterieelektrode. Edison. Engl. 1925/1906. (Veröffentl. 12./4.)

Schachtofen zum Brennen von Kalk, Dolomit und dgl. mit Generatorgasfeuerung. Ernst Schmatolla, Berlin. Österr. A. 801/1905. (Einspr. 1./6.)

Behandlung von **Seifen**, Pasten und ähnlichem Material. J. Leszinski, A. J. Zelmar und S. Frankl, Berlin. Belg. 190 170. (Ert. 28./2.)

Sicherheitszündvorrichtung. Roburitfabrik Witten a. d. Ruhr, G. m. b. H. Österr. A. 6191/1904. (Einspr. 1./6.)

Digitized by Google

Verzieren von **Silbergegenständen.** Jabulowsky. Engl. 25 862/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung von **Siliciummonoxyd.** H. N. Potter. Frankr. 360 875. (Ert. 15.—21./3.) Engl. 26 788/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Vorrichtung zum **Spinnen** und Aufwickeln von Fäden. Soc. Générale de Soie Artificielle par la Procédé Viscose, Brüssel. Österr. A. 2501/1905. (Einspr. 1./6.)

Verfahren und Herdofen zur Herstellung von **Stahl** und **Schmiedeeisen.** Frank Enery Young, Canton, Ohio. Österr. A. 1836/1903. (Einspr. 1./6.)

Apparat zum Trocknen von **Stärke** und dgl. Elmer E. Perkins, Melrose, Mass. Amer. 815 373. (Veröffentl. 20./3.)

Mittel gegen **Staubbildung.** F. W. Klever. Frankr. 360 960. (Ert. 15.—21./3.)

Weichmachen harter tierischer **Stoffe.** H. Hermann. Frankr. 360 915. (Ert. 15. bis 21./3.)

Herstellung von **Sulfocyaniden.** Tcherniac. Engl. 2708/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes von **Theobrominbaryum.** (A). Frankr. 360 904. (Ert. 15.—21./3.)

Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus **Theobrominbaryum** und **Natriumsalicylat.** (A). Österr. A. 4626/1905. (Einspr. 1./6.)

Darstellung konzentrierter Lösungen von **Thiosinamin.** (Merck). Österr. A. 4734/1905. (Einspr. 1./6.)

Herstellung poröser **Tonkörper.** Paul Chapuy & Cie., Vincennes. Österr. A. 817/1901. (Einspr. 1./6.)

Imprägnieren von **Ventilen.** G. Kroker, Weigelsdorf bei Hundsfeld. Belg. 190 181. (Ert. 28./2.)

Verdampfapparat. Samson Duffner, Frankfurt a. M. Österr. A. 6179/1905. (Einspr. 1./6.)

Waschen, Konzentrieren, Scheiden metallhaltiger Absätze und Schliche. Hutchings. Engl. 6556b u. c/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Apparat zur Reinigung von **Wasser** und anderen Flüssigkeiten. P. G. Griffith. Frankr. 360 970. (Ert. 15.—21./3.)

Apparat zum Weichmachen und Reinigen von **Wasser.** Wollaston. Engl. 15 872/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Zersetzung von **Wasser** durch Elektrolyse. T. A. Darby Broker, Neu-York, City. Belg. 190 064. (Ert. 28./2.)

Verfahren zum Beizen von **Wolle.** Nitritfabrik, G. m. b. H., Engl. 14 480/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbeneffekten in **Wollgeweben.** Max Becke, Höchst a. M. Amer. 815 671. (Veröffentl. 20./3.)

Unentzündliches **Zelluloid.** H. Lagneau, E. J. Nebel und M. E. Vignes. Frankr. 360 912. (Ert. 15.—21./3.)

Zelluloseersatz. Göcher Ölmühle Gebr. van den Bosch, Goch. Belg. 190 009. (Ert. 28./2.)

Herstellung eines gekräuselten **Zellulosegewebes** oder Baumwollkrepps. Albert John Hill, Twickenham (England). Österr. A. 6603/1904. (Einspr. 1./6.)

Vorrichtung zum Filtern und Fördern von **Zelluloselösungen** (Viskose) und dgl. Société Générale de Soie Artificielle par le Procédé Viscose, Brüssel. Österr. A. 2500/1905. (Einspr. 1./6.)

Direkte Herstellung gefärbter **Zelluloseprodukte.** Dieselbe. Belg. 190 154. (Ert. 28./2.)

Apparat zur Herstellung von **Zement.** Rolla C. Carpenter, Ithaca, N. Y. Amer. 815 680. (Veröffentl. 20./3.)

Drehbarer **Zementofen.** Harry Hitzel, Alpha, N. J. Amer. 815 705. Übertr. Alpha Portland Cement Co., Alpha, N. J. (Veröffentl. 20./3.)

Herstellung von **Ziegeln,** Briketts und anderen Gegenständen. Pattinson. Engl. 6264/1905. (Veröffentl. 12./4.)

Tiefätzen von **Zink** durch Elektrolyse. Otto C. Strecker, Darmstadt, und Hans H. Strecker, Mainz. Amer. 815 875. (Veröffentl. 20./3.)

Raffinieren von **Zink** und anderen Metallen. Callmann & Bormann. Engl. 3252/1906. (Veröffentl. 12./4.)

Herstellung eines schmelzflüssigen aluminiumhaltigen **Zinkbades** zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge. L. Gührs Wwe., Berlin. Österr. A. 3498/1903. (Einspr. 1./6.)

Apparat zum Umwandeln von **Zinksulfatlösungen in Zinkoxyd.** Chauncey E. Dewey, Denver, Colo. Amer. 815 516. Übertr. The American Zinc and Chemical Co., Denver, Colo. (Veröffentl. 20./3.)

Mittel zum Befestigen von **Zündmaterial** an Glühmänteln. Nicolaus Hoock und Lazar Zucker. Engl. 255/1906. (Veröffentl. 12./4.)

Hauptversammlung 1906.

Die diesjährige Hauptversammlung findet vom ***Donnerstag, den 7. Juni bis Sonntag, den 9. Juni d. J.*** *in Nürnberg statt.*

Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen, müssen sechs Wochen vor derselben beim Vorsitzenden eingereicht sein (Satz 14), also spätestens bis ***Mittwoch, den 25. April.***

Satzungsänderungen bedürfen eines von 10% der Mitgliederzahl unterstützten Antrages, der zwei Monate vor der Hauptversammlung beim Vorstande eingebracht werden muß (Satz 19), also spätestens bis ***Donnerstag, den 12. April.***

Vorträge für die Hauptversammlung sind bei dem Geschäftsführer Privatdozent Dr. GUSTAV KEPPELER in Darmstadt anzumelden.

Der Vorstand.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 17.** 27. April 1906.

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

W. Massot: Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1905 737.
J. H. Vogel: Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker 748.
L. Ubbelohde: 1. Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua 753.
2. Neuartiges, abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum in Verbindung mit zwei Formen des abgekürzten Kompressionsmessers 756.
L. Ubbelohde: Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen 756.
K. Beck: Apparat zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf 758.

Referate:

Allgemeines 759; — Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 762; — Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 769.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Kupferproduktion der Welt; — Die Produktion von Platin; — Der Außenhandel Japans 775; — Außenhandel Spaniens im Jahre 1905; — Rußland; — Die Zinkgewinnung Polens im Jahre 1905 776; — Handelsnotizen 777; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker; — Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen; — Personalnotizen 778; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 779; — Patentlisten 781.

Hauptversammlung 1906 784.

Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1905.

Von Dr. Wilhelm Massot.

(Eingeg. d. 20. 3. 1906.)

Bei der Betrachtung von Fortschritten und Neuerungen, die sich auf dem genannten Gebiete auch in dem letztverflossenen Jahre geltend machten, wird das Interesse zunächst durch die in großem Umfange hervortretenden Bestrebungen festgehalten, welche sich auf Verbesserungen und Vervollkommnungen bei der Herstellung von Kunstseide richten. Die großartige Entwicklung dieser Industrie mit ihren an Vielseitigkeit gewinnenden Produkten, welche immer neue Verwendungsgebiete ermöglichen, läßt es verständlich erscheinen, daß fortgesetzt weitere Kreise dem Gegenstande ihr Interesse entgegenbringen, daß die Verfahren und Gewinnungsmethoden für die Herstellung von Kunstseide und ähnlicher Körper fortwährend gesichtet, verändert und oft in glücklicher Weise verbessert werden.

Einen kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der Kunstseidefabrikation, namentlich aber eine eingehende Schilderung der für die Gewinnung der verschiedenen Handelsseiden gebräuchlichen Methoden mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur brachte im vergangenen Jahre R. Bernard[1]).

Unter den neueren Verfahren, welche sich auf die Herstellung von Nitrozelluloseseide oder damit in Zusammenhang stehender Produkte beziehen, sind die folgenden zu erwähnen. Nach dem Vorgehen von Turgard[2]) wird eine Lösung von 100 g nitrierter Zellulose mit 2400 ccm Alkohol von 90—95% und 600 ccm Eisessig unter Zusatz von 3 g Albumin und 7,5 g Rizinusöl in der üblichen Weise unter Druck durch eine Kapillarröhre getrieben und fällt alsdann in ein Bad bestehend aus einer einprozentigen Alaunlösung. Die erhaltenen Fäden werden an der Luft getrocknet, gewaschen, gesponnen und denitriert.

R. Valette[3]) behauptet, daß bei der Denitration der Nitrozellulosefäden, welche in einer Ätheralkohollösung gesponnen worden sind, ein Verlust eintreten kann, der bis zu 30% des Produktgewichts beträgt. Nach dem vorliegenden Patente ersetzt man nun den Ätheralkohol durch ein Gemisch von Aceton und Äthylalkohol oder Aceton und Methylalkohol, eventuell unter Zusatz von Eisessig, und fügt zu der Flüssigkeit alsdann Ammoniumnitrat hinzu. Der Zusatz des letzteren soll die hergestellten Fäden unentzündlich machen, so daß das Verfahren der Denitrierung entbehrlich würde, eine Wirkung, die möglicherweise durch die Zersetzlichkeit des Ammoniumnitrats keine dauerhafte sein dürfte. Die Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon benutzt als Mittel bei der Herstellung künstlicher Seide zum Komprimieren von Kollodium als Druckmittel an Stelle von Wasser ein beliebiges Lösungsmittel für Nitrozellulose, vornehmlich Amyl-

[1]) Sur les diverses Imitations de la Soie naturelle. Le Moniteur Scient. Quesneville **26**, 321—330, Mai 1905. Siehe auch diese Z. **19**, 86 (1906).

[2]) Französisches Patent 344 845.

[3]) Französisches Patent 344 660.

Digitized by

alkohol. (D. R. P. 168 173; siehe am Schluß dieses Artikels.)

Bei dem französischen Patente 348 137 handelt es sich um die Herstellung von Fäden mit seidenartigem Aussehen durch Überziehen von Fäden aus Wolle, Baumwolle, Hanf, Flachs und dgl. mit Nitrozellulose. Da jedoch bei dieser im Prinzip durchaus nichts Neues bietenden Methode die einzelnen Fasern durch die Nitrozellulose miteinander verklebt werden, so erhält man ein pferdehaarähnliches Produkt[4]).

Als Überzug über Gewebe zur größeren Haltbarkeit des Seidenfinish findet die Nitrozellulose ebenfalls Verwendung[5]). Die Stücke werden mit einer 5%igen Lösung von Nitrozellulose in Amylacetat besprengt und über heiße Zylinder gezogen. An Stelle von Amylacetat kann auch Amylformiat benutzt werden. Speziell die Verwendung dieses Körpers als Lösungsmittel für Nitrozellulose liegt dem französischen Patent 351 844 von P. Krais und der Bradford Dyers Association zugrunde. Der Ameisensäureisoamylester siedet bei 124° und löst 5% Nitrozellulose zu einer dünnflüssigen Paste, welche man auf den Stoff vor dem Gaufrieren mit der Spritzmaschine aufstäubt. Bei dreimaliger Ausführung wird nach jedem Bespritzen getrocknet. Der entstehende dünne Überzug ist gerade genügend, um die Prägung zu erhalten. Dem Amylformiat kommen als Vorteile seine genügende, aber nicht zu große Flüchtigkeit und dadurch bedingte geringere Feuergefährlichkeit sowie sein im Verhältnis zu Amylacetat weniger penetranter Geruch zugute.

An dieser Stelle sei auch auf eine D. R. P., Anmeldung Nr. 18 052, ein Verfahren zur Herstellung seidenähnlicher Effekte betreffend, von A. Fränkel und L. Lilienfeld, hingewiesen. Möglichst feines, sublimiertes Molybdäntrioxyd wird mit einem gelösten, geeigneten Fixiermedium, z. B. mit einer 5—10%igen alkoholischen Lösung von Zelluloid oder auch eines möglichst farblosen Harzes, gemischt. Die so entstandene Druck- oder Auftragmasse verwendet man dazu, um die betreffende Unterlage (z. B. Stoffe, Papier oder Leder) von Hand oder mit der Maschine zu bedrucken oder ganz zu bedecken. Darauf wird getrocknet und zur Erhöhung des Glanzes der Wirkung eines Friktions- oder Seidenfinishkalanders unterworfen. Die durch Molybdäntrioxyd erzielten Resultate sollen einen der Seide nahekommenden Glanz hervorrufen[6]).

Auf ein Verfahren zum Tränken von Nitrozellulosefasern oder daraus hergestellter Gewebe mit Leuchtsalzslöungen[7]) wurde bereits in einem Referate (diese Z. **18**, 1637 [1905]) hingewiesen. Die nicht denitrierten Fäden werden durch Behandlung mit Säuren zum Quellen gebracht, um ihnen die Fähigkeit zu verleihen, die Leuchtstoffe aufzunehmen. Die imprägnierten Fasern werden denitriert. Auf diesem Wege erhält man Glühkörper, welche nach dem Abbrennen 35—40% wasserfreies Oxyd hinterlassen.

[4]) Vgl. Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 334 (1905).
[5]) P. Krais, britisches Patent 17 242.
[6]) Österr. Woll.- u. Leinen-Ind. **26**, 291 (1906).
[7]) Boullier, D. R. P. 161 262.

Dem englischen Patent 9962 liegt ein Verfahren zugrunde, betreffend die Fabrikation undurchsichtiger Schichten durch Verdampfen der Lösungen von Pyroxylin, Kollodiumwolle, Zelluloid. Als Lösungsmittel dient Methylalkohol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Lösungsmitteln, z. B. Essigäther und Methylalkohol oder Alkohol, Äther und Essigester. Gefärbte, undurchsichtige Schichten lassen sich durch Zusatz von Farbstoffen oder Pigmenten verschiedener Art herstellen. Solche Schichten finden namentlich als Überzüge für Glas, Holz, Leder und Papier Anwendung, namentlich für die Herstellung von schwarzem Einwickelpapier für Rollfilms[8]).

Zahlreicher sind die Neuerungen auf dem Gebiete des Kupferoxydammoniumverfahrens. Auf eine Verbesserung in der Herstellung von Lösungen der Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd in einem für Gewinnung künstlicher Fäden geeigneten Konzentrationsgrade, sowie auf die rationelle Wiedergewinnung von Ammoniak, bezieht sich ein französisches Patent 346 722 von R. Linkmeyer. Es ist festgestellt, daß sich die Auflösung der Zellulose sehr rasch vollzieht, wenn man dieselbe vorher mehrere Stunden in ein schwaches Bad von Kupferoxydammoniak bringt und dann erst die Behandlung mit einer konzentrierten Kupferoxydammoniaklösung folgen läßt. Der erhaltenen Lösung läßt sich ein großer Teil ihres Ammoniakgehaltes entziehen, ohne daß eine Fällung der gelösten Zellulose eintritt. Während man bisher bei dem Kupferoxydammoniakverfahren die gesamte Ammoniakmenge in der Zelluloselösung beließ, um sie später in Form des der angewandten Säure entsprechenden Salzes abzuscheiden, wenn die Fäden erhärtet sind, erhält man bei dem neuen Verfahren einen großen Teil des Ammoniaks in gasförmigem, chemisch reinem Zustande wieder.

Nach der Patentvorschrift werden 7 g entfettete oder gebleichte Baumwolle mit 150 bis 180 ccm einer Kupferoxydammoniaklösung, die etwa 9 g Kupfer und 90 g Ammoniak im Liter enthält, behandelt. Darin läßt man die Baumwolle während einiger Stunden und saugt sie dann ab. Die Lösung erfolgt in 100 g Kupferoxydammoniakflüssigkeit, welche 16—18 g Kupfer und 250 g Ammoniak im Liter enthält, bei 10° oder besser bei noch niedrigerer Temperatur. Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge beschleunigt die Auflösung. Die filtrierte Lösung wird unter Bewegung der Masse so lange im Vakuum gehalten, bis sich nur noch wenig Ammoniak entwickelt; oder man entfernt dasselbe mit Hilfe eines Luftstromes, welcher durch die Masse geblasen wird, bis auf den gleichen Restgehalt. Den Umstand, daß man der Lösung einen großen Teil des Ammoniakgehalts entziehen kann, ohne daß Fällung der Zellulose eintritt, sucht man aus dem Freiwerden von Ammoniak bei dem Lösungsvorgange zu erklären. Jedenfalls muß das in der Fällflüssigkeit sich bildende Ammoniumsalz ebenfalls auf Ammoniak verarbeitet werden, da-

[8]) Vgl. D. R. P. 161 213 der A.-G. für Anilin-Fabrikation: Verfahren zur Darstellung undurchsichtiger Kollodium- oder Zelluloidschichten. Ref. diese Z. **19**, 497 (1906).

Digitized by Google

mit eine völlige Materialausnutzung gewährleistet ist[9]).

Nach Prud'homme erhält man ein Reagens, welches ein außerordentliches Lösungsvermögen für Zellulose besitzt, durch Zusatz einer gewissen Menge von kaustischem Kali zu einer ammoniakalischen Kupferlösung. Z. B. werden 10 g kristallisiertes Kupfervitriol in 30 g Wasser gelöst und zu 80—100 ccm starkem, wässerigem Ammoniak hinzugesetzt, worauf noch 9 g kaustisches Natron von 40° Bé. hinzugefügt werden können, ohne Trübung zu veranlassen. Baumwollgarne, welche 2 Minuten in diese Lösung eingetaucht werden, schwellen rasch auf und nehmen nach dem Spülen und Säuern pergamentartiges Aussehen an[10]).

Im Gegensatz zu der Kupferoxydammoniak-Vorbehandlung der Zellulose steht die Vorschrift des französischen Patentes 345 687 von J. Foltzer zur Darstellung einer für die Kunstseidefabrikation geeigneten Zellulose. Baumwolle oder Zellulose wird mit einer Lösung von 30 kg Soda und 50 kg Ätznatron in 1000 Litern Wasser pro 100 kg Zellulose behandelt, und zwar in geschlossenem Behälter. Man stapelt die Baumwolle schichtenweise auf ein durchlochtes Blech und treibt die Lauge bei einer Temperatur von 119° und einem Druck von $^1/_2$ Atmosphäre mittels einer Pumpe hindurch, wobei mit Hilfe einer Wärmevorrichtung in Gestalt von Schlangenröhren die Flüssigkeit auf konstanter Temperatur gehalten wird. Der Vorgang dauert etwa 4 Stunden. Auf diese Weise vorbehandelte Zellulose löst sich zu 8—10% binnen 24 Stunden in der Kälte in Kupferoxydammoniak oder in Chlorzink.

Bei dem D. R. P. 162 866 von J. P. Bemberg[11]) handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, in Ammoniak zu einer hochkonzentrierten Lösung löslichen Kupferhydroxydzellulose. Das Zellulosematerial wird mit Zementkupfer gemischt und letzteres sodann auf der Zellulose in Hydrat übergeführt.

Mit der Herstellung von Kunstseidefäden beschäftigen sich folgende Patente: Das englische Patent 21 988 von Meister Lucius & Brüning sucht die Gewinnung seidenartiger Fäden aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak zu bewerkstelligen, wobei man kaustisches Natron als Fällungsmittel benutzt. Die Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt ist und etwa 5% Zellulose enthält, läßt man unter Druck in die kaustische Natronlösung von ca. 40% Stärke eintreten. Die Kapillarröhrchen werden mit einem zweiten Röhrchen umgeben, durch welches das kaustische Natron langsam hindurchpassiert wird. Beide Röhrchen besitzen eine abwärts geneigte Richtung. Der fertige Faden wird auf eine Trommel aufgewunden, dann mit 12%iger Schwefelsäure und schließlich mit Wasser unter Spannung des Fadens gewaschen.

Auch nach dem französischen Patente 347 960 von R. Linkmeyer[12]) wird Natron- oder Kalilauge zur Gewinnung des Fadens beim Austritt aus der Spinnvorrichtung benutzt. Die so erhaltene Kunstseide soll sich von der auf andere Weise mit anderen Fällungsmitteln erhaltenen Produkten durch ihre blaue Färbung und besondere Durchsichtigkeit des Fadens unterscheiden, Eigenschaften, die ein besonders seidenartiges Aussehen erhöhen helfen. Nach der Befreiung der Fäden von überschüssigem Alkali, von Ammoniak und Kupfersalzen mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure sollen Glanz und Durchsichtigkeit gewahrt bleiben und ein leichtes Opalisierungsvermögen hervortreten. Bei großer Widerstandsfähigkeit, auch im feuchten Zustande, wird der so gewonnenen Kunstseide nach dem Trocknen unter Streckung ein besonders hoher Grad von Glanz zugeschrieben[13]).

Ganz besonderes Interesse kommt einem Verfahren der Erzeugung künstlicher Textilfäden aus Zelluloselösungen nach dem D. R. P. 154 507 von E. Thiele zu. Nach diesre Methode ist es möglich, die Kunstseidefäden bis zu einer Feinheit auszuziehen, welche derjenigen der Naturseide völlig gleichkommt, aber auch die Elastizität und Festigkeit des Fadens derart zu steigern, daß eine Verwendung zu Webwaren in hohem Grade ermöglicht wird. Von diesem Standpunkte aus bedeutet der Inhalt des genannten Patents ohne Zweifel einen ganz erheblichen Fortschritt auf dem Gebiete der Kunstseidefabrikation. Eine hochkonzentrierte Lösung von Kupferoxydammoniakzellulose gelangt ohne Anwendung von besonderem Druck aus einem höher gelegenen Behälter mittels mehrerer, etwa 1 mm weiter Ausflußöffnungen durch die Seitenwand in ein Bassin, welches als Fällflüssigkeit Äther enthält. Die zunächst an der Spitze der Ausflußöffnungen hängenden Tropfen der Kupferoxydammoniakzelluloselösung werden mit Hilfe von Greifapparaten gemeinsam gefaßt und zu einer außerhalb des Bassins in einer Säure rotierenden Glaswalze geführt. Die aus der Fällflüssigkeit austretenden, mit Flüssigkeit genetzten Einzelfasern hängen fest aneinander und werden innerhalb oder außerhalb des Bades durch eine vor der Aufwickelvorrichtung laufende Führung zur Verteilung auf derselben hin und her geleitet.

Nach einem Zusatzpatent D. R. P. 157 157 wird das Ausziehen der Fäden in dem langsam wirkenden Fällungsmittel durch das eigene Gewicht des herabsinkenden Fadens bewirkt. Der aus der Spinnöffnung austretende Faden passiert zunächst zur Verfeinerung eine genügend hohe Schicht des langsam wirkenden Fällungsmittels und tritt dann sofort beim Herabsinken in das darunter geschichtete oder

---

[9]) Siehe das amerikanische Patent 795 526. Die Umgehung des Mercerisierprozesses, die Zellulose durch eine Vorbehandlung mit Natronlauge für Kupferoxydammoniak löslich zu machen, durch eine Vorbehandlung mit verd. Kupferoxyd ammoniak, soll in bezug auf den erreichbaren Effekt in keinem Verhältnis zu dem mit Natronlauge erreichbaren stehen. Z. f. Farb.- u. Textilind. **5**, 20 (1906).

[10]) Lpz. Färberztg. **54**, 141 (1905).

[11]) Vgl. Referat diese Z. **18**, 1989 (1905).

[12]) Vgl. Lpz. Färberztg. **54**, 393 (1905).

[13]) Nach dem englischen Patent 1501, 1905, desselben Patentnehmers läßt man die Lösung der Kupferoxydammoniakzellulose bei der Fadenbildung zunächst verd. Schwefelsäure, dann kaustische Sodalösung von Mercerisierstärke und dann aufeinanderfolgend verd. Schwefelsäure und Wasser passieren.

Digitized by Google

in einem kommunizierenden Behälter befindliche, schnell wirkende Fällungsmittel ein. Dabei wird eine Verfeinerung des austretenden Fadens dadurch zu bewirken gesucht, daß der Fällungsflüssigkeit eine starke Strömung in der Richtung des Fadenaustritts erteilt wird[14].

Nach der deutschen Patentanmeldung 5859 vom 16./1. 1905 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G., gelingt es, ein roßhaarähnliches Produkt von hohem Glanze und großer Elastizität herzustellen, ohne daß eine Verklebung von mehreren Fäden erforderlich ist. Läßt man die Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch größere Kapillaren oder schlitzartige Öffnungen in das saure Bad austreten, so erhält man Fäden von so mattem Aussehen und geringer Elastizität, daß dieselben technisch wertlos sind. Wenn man jedoch nach der vorliegenden Patentanmeldung die durch Schwefelsäure ihres Kupfers und Ammoniaks beraubten Fäden oder Films nach dem Aufwickeln auf einen starren Zylinder in einem Bade von konz. Natronlauge einige Zeit rotieren läßt und dann erst bis zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser, eventuell unter Zusatz von ganz wenig Essigsäure wäscht und unter Spannung trocknet, so sind die erhaltenen Fäden glasartig und durchsichtig und zeigen große Festigkeit und Elastizität. Die Erklärung sucht man in folgendem Umstande. Nach der früheren Methode der Darstellung des in Schwefelsäure gesponnenen Fadens ging beim Austritt des Kupfers und Ammoniaks aus dem Zellulosemolekül unter Volumenvergrößerung eine Aufnahme von Wasser vor sich. Die beim Trocknen vor sich gehende Abspaltung von Hydratwasser bringt eine so weitgehende Veränderung der Fadenstruktur mit sich, daß der Glanz verloren geht. Im Gegensatz hierzu wird bei dem neuen Verfahren beim Austritt des Kupfers und Ammoniaks beim Spinnen in 35 bis 60%iger Schwefelsäure, dem Zellulosemolekül im Momente des Freiwerdens keine Gelegenheit zur Wasseraufnahme geboten, da bei der sofortigen Nachbehandlung mit Natronlauge zunächst das Natrium an die Stelle des Kupfers und eventuell des Ammoniaks tritt. Man erhält einen plastischen Faden von Natronzellulose, bei dessen Zersetzung mit verd. Säure beim Auswaschen des Natrons nur so geringfügig Wasser aufgenommen wird, daß beim nachfolgenden Trocknen unter Spannung keine ungünstige Veränderung erfolgt[15].

Zum Schluß muß noch auf die Versuche hingewiesen werden, welche zur Herstellung von Zelluloselösungen Alkylamine zur Verwendung bringen[16]. Die in Natronlauge befindliche Zellulose wird nach erfolgter Merzerisation mit Kupfersulfat versetzt, worauf man das natriumsulfathaltige Wasser entfernt. Nach dem Abpressen und Zerteilen folgt bei Vermeidung von Temperaturerhöhung, ein Zusatz von 33%iger, wässeriger Monomethylaminlösung, welche die Lösung veranlaßt.

Die Verarbeitung von Acetylzellulose auf Kunstseide scheint zur Herstellung einer konkurrenzfähigen Ware bis jetzt noch immer nicht geführt zu haben. Dem Ausgangsprodukte selbst, der Acetylzellulose, wurde jedoch fortgesetzt ein lebhaftes Interesse entgegengebracht. Eine kurze Übersicht über die bei der Herstellung von Acetylzellulose gemachten Erfahrungen findet sich in der schon oben erwähnten Arbeit von Bernard[17]. Von neueren Verfahren seien die folgenden hervorgehoben. Zur Herstellung von Triacetylverbindungen der Zellulose setzt man die Zellulose nach dem D. R. P. 159 524 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 50° aus. Dabei erhält man ein Produkt, welches in Chloroform, Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Eisessig leicht, weniger löslich in Aceton und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Amylacetat und Glycerin ist. Beim Verdunsten der Lösungen bleiben farblose und durchsichtige Häutchen zurück. Diese sollen auch bei beträchtlicher Stärke, z. B. einer Dicke von 1/2 mm nicht brüchig sein, wie dies bei höher acetylierten Verbindungen der Fall ist. Konzentrierte Lösungen, besonders die Eisessiglösung des Triacetates, zeigen die charakteristische Eigenschaft, daß sie beim Eingießen in Flüssigkeiten, die Acetat nicht lösen, zu walzenförmigen Gebilden erstarren[18].

Nach einem anderen Verfahren[19] sollen Zelluloseacetate in theoretischer Ausbeute ohne Zuhilfenahme von Mineralsäuren erhalten werden, wenn man anstatt der Säuren das Dimethylsulfat anwendet. Je nach der zur Verwendung gelangenden Menge desselben lassen sich Acetate von verschiedenen Eigenschaften gewinnen. So erhitzt man beispielsweise auf dem Wasserbade 30 T. Baumwolle und 70 T. Essigsäureanhydrid, 120 T. Eisessig und 3 T. Dimethylsulfat bis zur gänzlichen Auflösung. Dann wird filtriert, das Filtrat in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Zellulosetetracetat gesammelt. Dieses erweist sich löslich in Essigsäure, Chloroform, Aceton, unlöslich in Alkohol und Äther. Eine geringere Ausbeute erhält man bei der Verwendung von 15 T. Dimethylsulfat oder noch mehr, an Stelle von 3 T., das entstehende Produkt löst sich jedoch auch in Alkohol. Das D. R. P. 163 316 von L. Lederer geht zur Acetylierung der Zellulose so vor, daß dieselbe oder zelluloseartige Substanzen zuerst mit schwefelsäurehaltigem Eisessig allein, dann unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt wird. Näheres siehe Referat diese Z. **19**, 204 (1906).

Nach der D. R. P.-Anmeldung B. 38 179 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vom 1./10. 1904 hat es sich ergeben, daß die Acetylierung der Zellulose bedeutend besser ausführbar ist, wenn dieselbe in feuchtem Zustande

---

[14]) Näheres siehe Referat diese Z. **18**, 1864 (1905).

[15]) Siehe das englische Patent 1501/1905 von R. Linkmeyer.

[16]) Französisches Patent 357 171 von E. M. Friedrich. Referat diese Z. **19**, 497 (1906).

[17]) Diese Z. **19**, 86 (1906).

[18]) Vgl. die älteren Patente: Französisches Patent 317 007, 316 500, 319 848. D. R. P. 85 329, 86 386, 118 538, 120 713. Amerikanisches Patent 733 729. Englisches Patent 11 164/1902.

[19]) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 91 (1905). Französisches Patent 345 764 der Fabrique de produits chimique Flora.

Digitized by Google

mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt wird. Selbst bei Verwendung nur geringer Mengen Schwefelsäure geht die Acetylierung unter diesen Umständen sehr energisch vor sich, ohne daß die Bildung von Spaltungs- und Zersetzungsprodukten beobachtet wird. Arbeitet man bei der Veresterung in der Kälte, so entstehen Acetylprodukte, welche in den Lösungsmitteln Chloroform, Eisessig, Anilin usw. schwer löslich sind und zu zähflüssigeren Lösungen führen, als die in der Wärme hergestellten Ester.

Bei diesem und den meisten übrigen Verfahren erfolgt eine Lösung der gebildeten Acetylzellulose in Essigsäureanhydrid und Eisessig, so daß man zur Abscheidung des Reaktionsgemisches mit Wasser beträchtlich verdünnen muß, was eine Zersetzung des nicht in Reaktion getretenen Essigsäureanhydrids zur Folge hat.

Nach dem Zusatz der D. R. P.-Anmeldung B. 38 180 vom 1./10. 1904 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich die Zellulose in ausgezeichneter Weise vollständig in Acetylzellulose überführen läßt, ohne daß die angewandte Zellulose, bzw. die entstandene Acetylzellulose, in Lösung geht. Das Verfahren gründete sich auf eine Behandlung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure bei Gegenwart von solchen indifferenten organischen Mitteln, in welchen Acetylzellulose unlöslich ist, wobei von diesen Körpern so viel hinzuzugeben ist, daß das Lösungsvermögen des Essigsäureanhydrids und des Eisessigs für Acetylzellulose aufgehoben wird. Von den für diese Zwecke in Betracht kommenden Mitteln sind zu nennen: Benzol und seine Homologen, Äther, Monochlorbenzol, Benzylchlorid, Phenetol, Essigester usw. An Stelle von Schwefelsäure lassen sich auch organische Sulfosäuren oder Phosphorsäure verwenden. Als Ausgangsmaterial kommen sowohl Zellulose in Gestalt von Baumwolle, Papier, Holzzellulose als auch Hydrozellulose in Betracht. Vor der Anwendung werden die Materialien mit Wasser durchfeuchtet. Die Einwirkung erfolgt dann schneller und glatter als bei Verwendung von vollkommen trockenem Material, welches höhere Temperaturen oder einen größeren Prozentsatz von konz. Schwefelsäure verlangt. Das neue Verfahren bietet die Möglichkeit der Acetylierung der Zellulose ohne Überführung in Lösung und gestattet es daher lose oder auch gesponnene Baumwolle zu acetylieren, ohne eine Änderung der äußeren Form herbeizuführen. Ein weiterer Vorteil dürfte darin zu suchen sein, daß es gelingt, das überschüssige Anhydrid und den entstehenden Eisessig leicht zu regenerieren.

Beispielsweise werden 100 T. gereinigte lose Baumwolle durch Behandlung mit Natronlauge mercerisiert, durch Auswaschen von Alkali befreit, bis zu einem Wassergehalte von ca. 30% abgepreßt und alsdann in eine Mischung von 600 T. Essigsäureanhydrid, welches 0,25% konz. Schwefelsäure enthält, und 1800 T. Benzol eingetragen. Man erhitzt am Rückflußkühler auf 70—75° und hält bei dieser Temperatur, bis sich eine Probe in Chloroform vollständig auflöst. Darauf schleudert man, wäscht aus und trocknet. Bei Verwendung von schwefelsäurereicherem Essigsäureanhydrid geht die Acetylierung schon bei niedrigerer Temperatur vor sich.

In der Absicht, das Verhalten von Acetylderivaten hydrierter Zellulosen gegen Salpetersäure kennen zu lernen, wurden von Häusermann[20]) Versuche angestellt, über welche bereits in dieser Zeitschrift referiert wurde[21]).

Daß das Zelluloseacetat auch zur Herstellung von Zelluloidgegenständen Eingang gefunden hat, ergibt sich aus einem patentierten Verfahren von Lederer[22]), nach welchem man, ähnlich wie aus Nitrozellulose, durch geeignete Zusätze auch aus Acetylzellulose eine elastische, hornartige Masse gewinnen kann. Als besonders geeignet für diese Zwecke erwiesen sich ein- oder zweiwertige Phenole oder im Kern substituierte Derivate derselben, z. B. Resorcin, Pyrogallol, Naphtol, Amidophenol, Salipyrin, Nitrophenol usw. 1 Gew.-T. Zelluloseacetat und 1,5 T. des Phenols schmilzt man bei etwa 40—50° zusammen. Sobald klare Lösung eingetreten ist, wird die Masse auf mäßig warme Glas- oder Metallplatten gegossen und allmählich zum Erkalten gebracht. Nach mehrtägigem Stehen der anfangs kautschukartigen Substanz findet Erhärtung statt, es bilden sich biegsame Platten, welche wie Zelluloid verarbeitet werden können, aber nicht dessen Entzündlichkeit besitzen. Eine Abänderung dieses Verfahrens findet sich in dem D. R. P. 151 918, wonach 1 T. Acetylzellulose mit 4 T. Phenol und 25 T. Aceton verarbeitet wird[23]).

Das D. R. P. 162 239 von Dr. Zühl und Eisemann beschäftigt sich ebenfalls mit einem Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen. Nitrozellulose wird mit Acetylzellulose oder mit anderen Zelluloseestern organischer Säuren und mit Kampfer in gemeinsamen, leicht flüchtigen Lösungsmitteln gelöst und die Lösung verdunstet[24]). Zelluloidartige Massen entstehen ferner nach dem D. R. P. 163 668 von Dr. Claessen dadurch, daß man eine in 96% Alkohol völlig lösliche Nitrozellulose in Verbindung mit leicht schmelzbaren Harzen oder Ceresin verarbeitet[25]).

Das D. R. P. 163 912 enthält ein Verfahren, zum Glänzendmachen von Zelluloidgegenständen[26]).

Um leichtentzündliches Zelluloid unentflammbar zu machen, wird nach dem französischen Patente 344 501 von W. C. Perkin zu einer Lösung von 1—2 T. Zelluloid in 3 T. Aceton eine alkoholische Lösung von Magnesiumchlorid oder von Aluminium- oder Calciumchlorid (1 T. Salz auf 2 T. Methylalkohol) hinzugegeben. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in der üblichen Weise weiterbehandelt[27]).

[20]) Chem.-Ztg. **29**, 667 (1905).

[21]) Diese Z. **18**, 1989 (1905). Vgl. ferner Berl. Berichte **38**, 1859, 3531 (1905).

[22]) Lpz. Färberztg. **54**, 142 (1905).

[23]) Siehe Referat diese Z. **18**, 353 (1905). Daß die Acetylzellulose neuerdings auch als Verdickungsmittel in der Druckerei Anwendung findet, wurde schon früher hervorgehoben. (Z. Diese **19**, 180 [1906].)

[24]) Näheres siehe Referat diese Z. **19**, 498 (1905)

[25]) Siehe diese Z. **19**, 204 (1906).

[26]) Diese Z. **19**, 204 (1906).

[27]) Auf diesem Gebiete liegen auch die D. R. P. 155 774 von E. A. Deiß: Verfahren zum Verzieren

Digitized by Google

Das D. R. P. 155 745[28]) behandelt ein Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films oder Apprets und stützt sich auf die Darstellung der genannten Gegenstände mit Hilfe einer Zellulosehydratlösung, gewonnen durch Auflösen von Zellulosehydrat in einer sehr konz. wässerigen Ätzkali- oder Ätznatronlösung. Als Ausgangsprodukt dient Kunstseideabfall, welcher direkt in Natronlauge von 1,12 spez. Gew. gelöst wird, oder Baumwolle, die mit Schwefelsäure zunächst in Zellulosehydrat übergeführt wird. Auch das aus Viskose abgeschiedene Zellulosehydrat kann Verwendung finden. Die mit Natronlauge erhaltene gallertartige Lösung läßt man durch eine Kapillare in mäßig konz. Säuren, gesättigte saure Salzlösungen, z. B. Bisulfatlösung, oder auch in Ammoniumsalzlösungen austreten. Man erhält auf diese Weise einen festen, farblosen, glänzenden Film oder Faden, der nach bekannten Verfahren weiter behandelt wird. Werden in einer solchen Lösung Baumwollgewebe imprägniert und alsdann durch ein schwaches Säurebad gezogen, so schlägt sich das Zellulosehydrat zwischen und auf den Fasern des Gewebes nieder und führt nach dem Auswaschen und der üblichen Weiterbehandlung zu einem festen, glänzenden Appret[29]).

Um Kunstseide unverbrennlich zu machen, schlägt das belgische Patent 184 456 von W. Pollak und J. B. Köster die Behandlung derselben mit einer verdünnten Lösung von Natriumwolframat unter Zusatz von Ammoniak vor[30]).

Nichts Neues im Prinzip bietet das französische Patent 349 620 von J. M. de Sauversac, welches das Überziehen von Fäden pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit Lösungen der Kolloide oder der Zellulose anstrebt. Die Fäden werden, bevor sie eine Drehung erhalten haben, in eine konische Spinnvorrichtung eingeführt, welche ein Kolloid oder Zellulose in Lösung enthält.

Um künstliche Seide, welche aus Viskose oder ähnlichem Zellulosematerial hergestellt wurde, zu bleichen[31]), bringt man dieselbe nach dem Eintauchen in Wasser in eine neutrale 5%ige Lösung von Türkischrotöl bei etwa 40°, worauf nach erfolgtem Auswaschen die Bleichwirkung einer Lösung unterworfen wird, die wenig Natriumhypochlorit und Essigsäure enthält. Nach sorgfältigem Waschen wird getrocknet.

Ein Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und Films aus Viskose des belgischen Patents 186 556 von Serge Pissarev ist dadurch charakterisiert, daß zum Fällen der Viskose Salze organischer Basen, z. B. von Anilin, Pyridin usw. Verwendung finden.

Die Entfernung von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose erreicht man unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes nach dem D. R. P. 163 661 der Société Française de la Viscose in Paris[32]).

Bemerkenswert sind die Versuche, Rhodansalze, Rhodanammonium, Rhodankalium, Rhodannatrium usw. als Lösungsmittel für Zellulose heranzuziehen. Es gelingt, mit Hilfe einer heißen Rhodansalzlösung gesättigte Zelluloselösungen zu gewinnen, welche siruppartige Konsistenz, eigentümlichen Geruch und ein kollodiumartiges Aussehen besitzen. Bei Anwendung reiner Rhodansalze erhält man farblose Lösungen, die beim Erkalten kautschukartig werden. Das Rhodansalz läßt sich durch Auswaschen entfernen. Die heiß in Fäden ausgezogene Masse läßt sich in ein Gespinst überführen, welches den Vergleich mit anderen künstlichen Seiden aushalten soll[33]).

Unter den neuesten Patenten zur Erzeugung von Kunstseiden findet sich ausnahmsweise auch ein solches, welches nicht die Zellulose, sondern das Kasein als Ausgangsmaterial wählt. (Belgisches Patent 185 997, französisches Patent 356 404 von Fr. Todtenhaupt. (Siehe auch Referat diese Z. **19**, 498 [1906].)

Die bisher im Handel befindlichen Kunstseiden stehen noch immer in bezug auf Widerstandsfähigkeit und Elastizität hinter der Naturseide weit zurück und übertreffen dieselbe sehr wesentlich an Faserumfang. Daß in dieser Beziehung durch das Verfahren von Thiele ein großer Fortschritt zu verzeichnen ist, wurde bereits oben hervorgehoben. Eine Zusammenstellung der durchschnittlichen Faserbreiten von 4 Handelskunstseiden findet sich im 20. Jahrgang der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie[34]). Danach beträgt der Mittelwert der allgemeinen Durchschnittsbreite für Nitrozellulose-seide der Vereinigten Kunstseidefabriken, Frankfurt a. M., bei einer Handelssorte 29,10 μ, bei einer zweiten Handelssorte 33,49 μ, für Glanzstoff der Vereinigten Glanz-

von Gegenständen mit Zelluloidschichten von verfließenden Konturen. (Ref. diese Z. **18**, 353 [1905].) D. R. P. 156 413 der Compagnie Française du Celluloid: Verfahren zur Herstellung einer zur Vervielfältigung phonographischer Aufnahmen besonders geeigneten Masse. (Ref. diese Z. **18**, 353 (1905). D. R. P. 156 536 von A. Geipel: Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus dem Baste des Affenbrotbaums Adansonia L. (Ref. diese Z. **18**, 354 (1905).

[28]) Patent der Vereinigten Kunstseide-Fabriken Frankfurt a. M.

[29]) Über apparative Neuerungen siehe: Französisches Patent 345 343 der Société Française de la Viscose: Düsenkopf zum Spinnen der Viskose. (Ref. diese Z. **18**, 434 [1905].) D. R. P. 163 293 von Fr. Cochius: Apparat zur Herstellung von Kunstseide. (Ref. diese Z. **18**, 1989 [1905].) Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide D. R. P. 168 830 von La Société Generale de la Soie Artificielle Linkmeyer in Brüssel. (Ref. diese Z. **19**, 497 [1906].) Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide. D. R. P. 165 331 von J. W. A. Davis. (Ref. diese Z. **19**, 497 [1906].) Vorrichtung zur Gewinnung von Kunstfäden. Belg. Patent 183 198 von Linkmeyer. (Diese Z. **19**, 205. [1906].)

[30]) Näheres siehe Referat diese Z. **18**, 1637 [1905].

[31]) Amerikanisches Patent 805 456 von Ch. A. E. Landsdowne.

[32]) Näheres siehe Referat diese Z. **19**, 205 (1906)

[33]) Bll. ind. Rouen 1905, 318.

[34]) Massot, Beiträge zur mikroskopischen Kenntnis neuer Textilfaserstoffe.

Digitized by Google

stoff-Fabriken, Elberfeld, wurde als Mittelwert 29,15 μ bestimmt, während derselbe für Viskoseseide zu 30,83 μ gefunden wurde. Bei der Quellung in Wasser konnte für den ersten Fall eine Vergrößerung der Faserbreite um rund 54, im zweiten um 36—44, im dritten um rund 40 und im letzten Falle um rund 45% festgestellt werden, so daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den genannten Handelssorten in diesem Punkte nicht besteht.

Es hat sich aus zahlreichen Untersuchungen ergeben, daß die Kunstseide eben soviel Luftfeuchtigkeit aufnimmt als die Seide. Das ermittelte Maximum betrug 13,99%, das Minimum 9,39%, der Durchschnitt 11,30%, der zulässige Feuchtigkeitsgehalt ist auf 11,00% normiert worden[35]).

Der Industria Tessila e Tinctoria nach sind gegenwärtig in Europa folgende Kunstseidefabriken in Betrieb: Chardonnet, Lehner-oder Kollodiumseiden wird in den Fabriken in Besançon und in Tubize in Belgien hergestellt, ferner in den 4 Fabriken der Vereinigten Kunstseide-Fabriken Frankfurt a. M., in Kelsterbach a. M., Bobingen bei Augsburg, Glattbrügg und Spreitenbach bei Zürich, sowie in den Filialen in Rußland, Ungarn und Amerika. Auch die Société Anonyme de Droogenbosch Ruysbroek bei Brüssel ist hier noch anzufügen. Die Pauly-Seide (Kupferoxydammoniakseide) kommt für die Werke der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld in Niedermorschweiler und Oberbruch, sowie für die Compagnie de la Soie artificielle Parisienne de Givet (Nord) in Betracht, soll ferner in Izieux bei Lyon und demnächst auch in einer neu zu errichtenden Fabrik in Padua erzeugt werden. Kunstseide aus Viskose fabriziert man auf den Kunstseide- und Acetatwerken des Fürsten Henckell Donnersmarck in Sydowsaue bei Stettin, in den Werken der Société française de la viscose de Paris, sowie in Arc le Bataille in Frankreich. Außerdem sollen in Belgien und in der Schweiz einige Fabriken im Entstehen begriffen sein. Dazu kommt, noch die Jülicher-oder Astralinkunstseide nach dem Verfahren der Dynamit Nobel-Gesellschaft hergestellt, über welches noch keine besonderen Mitteilungen in die Öffentlichkeit gedrungen zu sein scheinen. Die im Jahre 1905 in Savar gegründete Ersteungarische Kunstseidefabrik arbeitet nach dem System Chardonnet und ist für eine Tagesproduktion von 800 kg eingerichtet mit einem Arbeiterbestand von 500 Mann. Die Fabrik soll mit französischem Kapital gegründet sein.

Über die Gültigkeit der Patente zur Erzeugung von Kunstseide nach dem Nitrozelluloseverfahren ist es in Frankreich zu Auseinandersetzungen unter den beteiligten Kreisen gekommen[36]). Die Gesellschaft der Chardonnet-Seide in Besançon gab die Erklärung ab, daß der Verwaltungsrat, gestützt auf die Entscheidungen der deutschen Gerichte, andere Gesellschaften, welche zur Kunstseidefabrikation gleichfalls Nitrozelluloseverfahren verwerten würden als betrügerische Nachahmer betrachte und die Fabrikate solcher Gesellschaften auf dem Markte beschlagnahmen lasse. Die Société des Textiles Lyonaise, welche gerade die Absicht hat, nach dem Nitrozelluloseverfahren zu produzieren, antwortete auf diese Äußerung, daß sie diese Drohungen bei ihrer Verwirklichung mit der Gegenklage auf Schadensersatz beantworten würde, da sie die Auffassung der Soie de Chardonnet in Besançon, alle aus Nitrozellulose hergestellten Seiden zu monopolisieren, als eine ungerechtfertigte Maßnahme betrachte.

Daß sich die Kunstseide auch in Amerika Anerkennung verschafft, beweist ein Bericht der Silk Association of Amerika[37]). Die Einfuhr belief sich im Jahre 1902 auf einen Wert von 459 253 Doll., 1903 auf einen solchen von 788 399 Doll., und 1904 wurde für 1 125 565 Doll. importiert, der Menge nach 214 781, 366 647 und 530 602 Pfund.

Auf dem Seidenbeschwerungskongresse in Turin vom 4.—6./9. 1905 wurde auch die Kunstseidefrage erörtert[38]). Die Gesamtproduktion für 1905 schätzte man auf 2—2½ Mill. Kilo, Zahlen, welche die für 1904 mit 1,4 Mill. Kilo sehr erheblich hinter sich lassen.

Unter den Daten, welche für die Gewinnung, Weiterverarbeitung und Veredlung der natürlichen Seide von Belang sind, ist zunächst auf einen Vorschlag hinzuweisen, welcher das Abtöten der Seidenkokons durch Kälte anstatt durch Hitze betrifft[39]). Man setzt die Kokons ungefähr einen Monat lang einer trockenen, konstanten Kälte bei Temperaturen bis —8° aus. Das Verfahren hat den Vorteil, keine Beaufsichtigung zu verlangen, ferner sollen sich die Kokons sehr gut abhaspeln lassen.

Als geeigneter Ersatz für das Maulbeerblatt beim Züchten von Seidenraupen soll sich das Blatt der Schwarzwurzel erwiesen haben[40]).

Ein französisches Patent 349 946 der Société Anonyme des filatures de Schappe beschäftigt sich mit einem Verfahren der Behandlung Fettstoffe enthaltender Seidenabfälle[41]). Der Zweck des Verfahrens besteht in der Befreiung der Seidenabfälle von Fettstoffen und von Seidenleim. Die praktische Ausführung gründet sich infolge davon auf die Kombination von zwei Behandlungen, die in bestimmter Reihenfolge zur Anwendung kommen. Zunächst wird mit Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, eine Fettextraktion vorgenommen, dann in bekannter Weise entbastet. Als Vorteil des Verfahrens wird eine Erhöhung der Qualität der Seidenfaser geltend gemacht, da die vorhergehende Entfettung die völlige Entbastung begünstigen soll und ferner die Gewinnung der Fettstoffe durch Abdestillieren des Lösungsmittels, Um-

---

35) Österr. Woll.- u. Leinen-Ind. **24**, 505 (1904).

36) Färber-Ztg. **16**, 207 (1905).

37) Lpz. Färberztg. **54**, 422 (1905). Die Kunstseidefabrikation und ihre Gegner.

38) Siehe Referat diese Z. **19**, 302 (1906).

39) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1434 (1904).

40) Vgl. Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

41) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 557 (1905).

Digitized by Google

stände von so geringer Bedeutung, daß dieselben die Kosten des Verfahrens nicht aufwiegen können[42]).

Das Degummieren (Entbasten) der Rohseide erreicht man nach dem französischen Patent 345 173 der Société Schmid frères durch Behandlung der auf Haspeln befindlichen Seide mit heißem Seifenschaum, welcher mit Hilfe komprimierter Luft erzeugt wird.

Da die Seide beim Entbasten eine Verkürzung des Fadens erleidet, kann man dieselbe nicht gut in Form von Garnkopsen dieser Operation unterziehen, weil bei der erfolgenden Zusammenziehung der Durchgang der Flüssigkeit sehr erschwert würde. Wickelt man aber mit der Seide gleichzeitig auch Baumwolle, Flachs, Wolle usw. auf die Bobine, so bleibt das Ganze gegen Flüssigkeit gut durchlässig, so daß eine Entbastung auch in dieser Form ermöglicht wird[43]).

An dieser Stelle möge auch daran erinnert sein, daß es gelungen ist, das Seidenfibroin in ein Pepton zu verwandeln[44]). Ein neueres französisches Patent 355 805 vom 1./7. 1905 der A.-G. für Anilinfabrikation bedient sich zu diesem Zwecke folgenden Verfahrens. Man löst 8 T. gut getrocknetes Seidenfibroin in 50 T. Schwefelsäure von 80%, ohne daß die Temperatur 25° übersteigt. Nach ungefähr 3 Tagen ist die Reaktion so weit beendet, daß durch Alkohol keine Ausscheidung mehr erfolgt. Alsdann gießt man in ein Gemisch aus 10 T. Eis und 30 T. Wasser, neutralisiert mit 15 T. Calciumcarbonat und kocht. Der Niederschlag wird filtriert und die klare Flüssigkeit im Vakuum verdampft.

Die große Bedeutung, welche die Frage der Seidenbeschwerung fortgesetzt beansprucht, bringt es mit sich, daß gerade auf diesem so viel umstrittenen Gebiete Veränderungen angestrebt wurden, deren Ergebnisse jedoch als wirkliche Erfolge vorläufig nicht angesehen werden können. Vorschläge zu Verbesserungen beim Beschweren von Seiden finden sich in dem französischen Patente von A. Bussy. Entgegen dem seither üblichen Verfahren verwendet die neue Methode keine Zinn-, sondern nur Magnesium-, Eisen-, Chrom-, Zink-, Mangan-, Blei-, Baryum-, Strontium- oder Calciumsalze. Die Zinnbehandlung soll durch eine solche mit löslichen Ölen, z. B. mit Sulfooleaten, Oleaten usw. ersetzt werden, welche mit den genannten Metallsalzen unlösliche Oleate eingehen. Die letzteren können dann noch weiter mit Kieselsäure oder Phosphorsäure in Verbindung gebracht werden. Das Beschwerungsverfahren würde sich alsdann folgendermaßen gestalten: Die Seide wird mit der Lösung eines Oleates imprägniert, passiert ein kaltes oder warmes Bad, welches anorganische oder organische Salze der genannten Metalle enthält, die mit Oleaten gelatinöse, nicht stäubende Verbindungen bilden, worauf gewaschen wird. Daran schließt sich eine Passage durch Natriumphosphat, Natriumsilikat und abermaliges Waschen. Die einzelnen Ausführungen können zur Erhöhung der Erschwerung wiederholt werden.

Praktische Nachprüfungen dieses Verfahrens, welches das teuere Zinn vollständig auszuschalten bestrebt ist, haben nun, wie zu erwarten war, gezeigt, daß durch diese Methode ein brauchbarer Erfolg nicht erzielt werden kann[45]). Zunächst sind die der Seide einverleibten Bestandteile der Erschwerung nur mechanisch appliziert und nicht genügend säure- und seifenecht gebunden, ferner aber wird die Seide bei Gegenwart fettsaurer Salze griffarm und verliert ihre bekannten geschätzten Eigenschaften in bezug auf Krachen und Knistern beim Anfassen.

Auch das französische Patent 339 245 von H. J. W. Lerondier stützt sich auf ein Verfahren, welches in seinen Grundzügen von der seither üblichen Methode der Behandlung der Seide zwecks Erschwerung auf 80—100%, abweicht. Während man nach dem gegenwärtig noch üblichen Verfahren die Seide Doppelchlorzinn, Natriumphosphat mit Anschluß von Tonerdesulfat oder Wasserglas wiederholt passieren läßt, wobei jede Passage mit Zinnchlorid beginnt, soll die dem Patente zugrunde liegende Methode solche Beschwerungen mit nur einem einzigen Zinnsalzbade ermöglichen. Nach Vollzug einer Serie der oben genannten Operationen, z. B. Doppelchlorzinn, Natriumphosphat, Natriumsilikat, läßt man nach dem neuen Verfahren eine andere Reihe von Operationen folgen, die aus abwechselnden, aufeinanderfolgenden Bädern von Wasserglas und Zinksalzen bestehen. Das Zink kann auch durch Aluminium, Eisen oder Magnesium ersetzt werden. Das Charakteristische dieser Methode sucht man in dem Umstande, daß jedes Bad die Seide für das folgende vorbereitet und aufnahmefähig macht. Das Zinksalzbad soll eine erneute Aufnahme von Wasserglas ermöglichen, und das Wasserglasbad eine erneute Aufnahme von Zinksalzen gestatten, so daß der Vorgang eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen aufweisen würde, wie er sich bei dem Erschwerungsprozesse zwischen holzessigsaurem Eisen und Gerbstoffen abspielt. In die Reihe der genannten Bäder können auch Tanninpassagen eingeflochten werden. Im wesentlichen würde die Erschwerung der Seide bei dieser Ausführungsweise neben wenig Zinn aus Metallsilikaten bestehen.

Gestützt auf die Anschauung, daß bei der üblichen Metallerschwerung der Seide sich zwischen den Teilchen der Fibroinsubstanz kristalline Ablagerungen, wenn auch nur in mikroskopischer Form, bilden können, welche dann bei den Vorgängen des Verwebens und bei dem Gebrauche möglicherweise zu Beschädigungen des Fadens führen und dessen Brüchigwerden unterstützen, wird nach dem amerikanischen Patent 792 218 von Fr. Jochen vorgeschlagen, die mit Metallsalzen erschwerte Seide in einem schwach alkalischen Bade aus Kasein und Natriumphosphat nachzubehandeln, um die Ablagerung von Kriställchen zu erschweren. An Stelle von Kasein sollen auch andere Eiweißprä-

[42]) Über ein Verfahren und Vorrichtung zum Konditionieren von Seide und sonstigen Textilfasern nach D. R. P. 164 244 der Società Anonyma Cooperativa a Capitale Illimitato per la Stagionatura e l'Assagio delle Sete ed affini in Mailand, (siehe Ref. diese Z. **19**, 303 [1906].)

[43]) Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 230 (1905).

[44]) E. Fischer, Chem.-Ztg. **26**, 940 (1902).

[45]) Vgl. Heermann, Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 275 (1905).

Digitized by Google

parate, Eieralbumin, Blutalbumin usw. Verwendung finden. Der Glanz der Seide wird durch diese Nachbehandlung angeblich nicht beeinträchtigt. Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens ergab es sich, daß die Anwendung von Kaseïnphosphat gegenüber Phosphat allein nur eine sehr geringe Mehrgewichtszunahme bei der ersten Passage bedingt. Auch die Gesamtzunahme des Gewichts bei der fertigen Erschwerung ist eine im Verhältnis zu dem gewöhnlichen Verfahren unbedeutende[46]). Danach erscheint es doch fraglich, ob unter diesen Umständen wesentliche Erfolge in der angedeuteten Richtung erreichbar sind.

Während es früher nicht üblich war, Blauholzschwarz auf Seide ohne die Zuhilfenahme von Eisenbeize zu färben, ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, ein Tiefschwarz ohne Eisen oder mit wenig Eisen und mit Hilfe der Zinnphosphat- oder Zinnphosphatsilikaterschwerung herzustellen. Nach dem amerikanischen Patente 780 924 von J. Weidmann, das im Prinzip nichts Neues aufweist, wird die Seide mit Zinn erschwert, vorzugsweise mit angesäuertem Wasser gewaschen, kommt auf ein Bad von holzessigsaurem Eisen, wird wieder gewaschen und gelangt schließlich auf ein Katechubad, in welchem schon mehrere von der Schwarzbeize kommende Partien behandelt wurden, das aber mit frischer Katechulösung und entsprechend der gewünschten Nuance mit Blauholzextrakt und Gelbholzextrakt verstärkt wurde und bei 70° zur Anwendung kommt. Ein Blauholzseifenbad und die übliche Arivage schließt den Prozeß ab.

Vor dem Abkochen erschwert man, um Seide blauschwarz zu färben, nach dem englischen Patent 6728 von J. A. Strup. Die Rohseide kommt in der üblichen Weise auf Zinn, Phosphat- und Silikatbäder, mit oder ohne Zusatz von anderen Salzen, wird dann auf Eisenbeize gestellt und anschließend daran auf Katechu. Nach dem nun folgenden Abkochen behandelt man sukzessiv mit Lösungen von Doppelchlorzinn, Natriumphosphat oder einem Alkali, wie Natriumcarbonat, auch Natriumsilikat, bis das gewünschte Gewicht erreicht ist. Auch mit Zink- oder Aluminiumsulfat kann die Seide vor oder nach jeder Behandlung mit Phosphat oder Silikat bearbeitet werden. Zuletzt gelangt die Seide auf die Schwarzbeize, wird gewaschen und mit Katechu, Blauholz und Gelbholz grundiert, schließlich mit Blauholz und Seife ausgefärbt. Das Arbeiten mit Zinnphosphat, Eisen und Katechu bei der rohen, unabgekochten Seide bringt Verluste an Zinn und Gerbstoff und ist daher nicht empfehlenswert, auch hat das später folgende Degummieren einen Mehrverbrauch an Seife im Gefolge[47]).

Das D. R. P. 163 322 von C. E. Carstanjen betrifft die Erhöhung der Zersetzlichkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide durch Zusätze von Natriumsulfat. Auf 2 T. Zinnchloridlösung von 50° Bé. kommt 1 T. Natriumsulfat. Die beschwerende Wirkung eines solchen, auf 30° Bé. verdünnten Bades ist die gleiche, wie die eines Bades aus reinem Doppelchlorzinn von 30° Bé. Stärke. Demnach würde das Verfahren eine Ersparnis an Chlorzinn herbeiführen.

Die schon häufig versuchte, aber praktisch nicht wohl durchführbare Erschwerung der Seide mit Bleisalzen wird von F. Düring neuerdings wieder in Vorschlag gebracht. Nach dem Abkochen behandelt man die Seide mit einer 30° Bé. starken Lösung von salpetersaurem Blei 3 Stunden lang. Dann wird ausgeschleudert und gewaschen, worauf man ein heißes Leimbad, und nach dem Ausschleudern anschließend daran abermals ein Bleinitratbad passieren läßt. Den Abschluß bildete ein heißes Seifenbad. Dem Bleiverfahren steht, abgesehen von der Giftigkeit der Bleisalze, auch der Umstand im Wege, daß die Seide in bezug auf Glanz und Griff verliert.

Das Beizen der Seide mit Metallsalzlösungen[48]) zwecks späterer Ausfärbung mit Beizenfarbstoffen besteht in der Regel darin, daß man die Seide über Nacht in das Beizbad taucht. Eine Beschleunigung dieses etwas langsamen Verfahrens durch Kochen läßt sich nicht erreichen, da die Seide alsdann glanzlos und trübe wird. Auch beim Beizen in der Kälte findet schon ein geringer Verlust an Glanz statt. Es hat sich nun gezeigt, daß dies verhältnismäßig nur wenig der Fall ist, wenn man mit Eisennitrat oder Eisenalaun, mit Tonerdesulfat, Chromnitrat oder Chromacetat und Titanchlorür bei 20—50° beizt. Geht man in der Temperatur bis auf 65°, so trübt sich das Beizbad, und die Seide verliert an Glanz. Das Nachlassen des Glanzes wird auf Strukturveränderungen der Seidenfaser zurückgeführt, auf welcher sich kleine Erhebungen von Ablagerungen der Beize bilden sollen, die bei 60—65° aufzutreten scheinen. Auch nach der Entfernung dieser Gebilde mit Hilfe verdünnter Säuren kehrt der Glanz in vollem Maße nicht zurück.

Es ist bekannt, daß die allgemein übliche Zinnphosphatsilikatcharge trotz aller wertvollen Eigenschaften die Dauerhaftigkeit der Faser ungünstig beeinflußt[49]). Unter den Versuchen zur Bekämpfung der Zersetzungen und Veränderungen mineralisch hocherschwerter Seide muß besonders auf diejenigen von Meister hingewiesen werden[50]), welche einen Zusatz von Rhodansalzen zu dem sauren Avivierbade als schutzbietend befürworten. Nach den Angaben von Meister gelang es, mit Zinnphosphatsilikat hocherschwerte Seide, welche schon nach 14 Tagen beim Liegen in der Sonne vollständig zerstört wurde, mit Hilfe von Rhodansalzen widerstandsfähig zu erhalten. Auf denselben Gegenstand bezieht sich das französische Patent 347 689 der Società Anonyma Cooperativa per la stagionatura et

[46]) Heermann, Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 376 (1905).

[47]) Heermann, Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 552 (1905).

[48]) G. Hurst, Färber-Ztg. 16, 333 (1905). Rev. mat. col. 1905, 187.

[49]) Über die vermutlichen Ursachen siehe diese Z. 18, 1886 (1905), Referat; ferner diese Z. 19, 204 (1906). Diese Z. 17, Heft 26: Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe.

[50]) Rhodanverbindungen zur Verbesserung der Haltbarkeit chargierter Seide. Chem.-Ztg. 29, 723 bis 725 (1905).

Digitized by Google

l'Assagio delle sete et affini. Organzingarn beschwert und gefärbt von 30% über Pari wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit einer 1%igen Ammoniumsulfocyanatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert war, behandelt, während der andere Teil mit verd. Schwefelsäure allein in üblicher Weise aviviert wurde. Bei der Prüfung der Zerreißfestigkeit beider Proben nach 10tägiger Belichtung zeigten sich folgende Unterschiede: Die nur mit Schwefelsäure avivierte Organzinseide ergab die Festigkeit 43 g und die Elastizität 57 g. Dagegen zeigte die unter Zusatz von Sulfocyanat avivierte Organzin die Festigkeit 63 g und die Elastizität 135 g[51]).

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß man in den Rhodansalzen ein Mittel gefunden zu haben glaubt, um den spontanen rötlichen Flecken, die sich auf chargierten, hellgefärbten Seiden häufig bemerkbar machten, entgegenzutreten[52]).

Auf die Verhandlungen des Seidenbeschwerungskongresses in Turin vom 4.—6./9. 1905 wurde in dieser Zeitschrift schon hingewiesen[53]).

Die wenigen Jahre, seit welchen die deutsch-chinesische Seidenindustrie-Gesellschaft (Kolonialgesellschaft) in das Leben gerufen wurde, um den Betrieb der Seidenindustrie und den Seidenhandel in dem Schutzgebiete Kiautschou, dem Hinterlande desselben, Schantung, und in den deutschen Konsularbezirken Chinas in die Hand zu nehmen, haben es ermöglicht, den Fabrikaten der Gesellschaft mit dem Sitz in Tsingtau einen Markt zu eröffnen, wie er für Tussah seither nicht existierte. Die Fortschritte in bezug auf die Qualität der Ware gründen sich auf die Einführung rationeller Verfahren zur Hebung des Glanzes und der Gleichheit des Fadens. In der Spinnerei und Zwirnerei in Tsingtau sollen Gebäude für die Lagerung von 200 Mill. Kokons aufgeführt sein. Bei vollem Betriebe arbeitet die Fabrik mit 130 Produktionsmaschinen und soll imstande sein, jährlich mit etwa 2000 Arbeitern über 50 000 kg Seide herzustellen.

In einem Artikel über die Zukunft der französischen Seidenindustrie[54]) sind einige Ausführungen interessant, welche sich auf die Preise des Rohmaterials beziehen. Im Jahre 1894 betrug der niedrigste Preis für eine gute Qualität französischer Seide 35 Fcs. pro Kilo. Von da an fand fortgesetzt eine Steigerung statt. Im Januar 1902 wurden 47½ Fcs. für extra Cevennen Grège, zu Beginn des Jahres 1903 sogar 53 Fcs. gezahlt, und gegenwärtig stellt sich der Preis auf etwa 45 Fcs. pro Kilo. Von den 15 Mill. Kilo Seide, welche dem Verbrauch auf der ganzen Erde entsprechen, stammen 11 Mill. Kilo aus Asien. Frankreich erzeugt nur 700 000 Kilo Seide, und da der ganze Bedarf an Rohmaterial des Landes 4 Mill. Kilo beträgt, so ist Frankreich in der Lage, 3 300 000 Kilo importieren zu müssen.

Mit der Streitfrage, ob der Farbstoff der Yamamayseide, der Seide von Bombyx Yamamaya in China und Japan, von dem pflanzlichen Chlorophyll verschieden ist oder nicht, beschäftigte sich J. Villard[55]) und stellte die Nichtübereinstimmung beider fest.

Unter den Angaben und Neuerungen, welche sich auf die Verarbeitung und Bearbeitung der Wollfaser beziehen, mögen die folgenden Erwähnung finden. Die Frage der Wirkung des Einfettens der Wolle auf den Spinnprozeß und später auf den Beiz- und Färbevorgang hat in letzter Zeit vielfach eine Erörterung und Beleuchtung erfahren durch die Anwendung neuer Fettungsmittel, unter welchen namentlich die sogenannten wasserlöslichen Öle, auf welche schon früher hingewiesen wurde, im Vordergrunde stehen[56]). Es unterliegt keinem Zweifel, daß aus der Herstellung eines mit Wasser leicht und dauernd emulgierbaren, die Geschmeidigkeit der Faser in befriedigender Weise befördernden, und durch Wasser allein gut und ohne Rückstand auswaschbaren Fettkörpers von genügend niederem Preise der Textilindustrie ein großer Vorteil erwachsen würde.

In neuester Zeit wird zu diesem Zwecke von der Öl Union Gesellschaft zur Erzeugung von Ölen für die Industrie in Wien ein neues Wolleinfettungsmittel unter dem Namen Spiccolit auf den Markt gebracht, welchem in dieser Beziehung hervorragende Eigenschaften zugeschrieben werden[57]). Während die sogenannten wasserlöslichen Öle häufig erst einen Zusatz von Ammoniak nötig haben, um sich mit Wasser emulsionsartig zu verbinden, bedarf man im vorliegenden Falle einer solchen Beimischung nicht, um die Verbindung mit Wasser herzustellen, ein Umstand, welcher auch eine gute Auswaschbarkeit erwarten läßt.

Unter denselben Gesichtspunkten werden nach einem Verfahren zum Ölen von Gespinstfasern von J. Singer und der Bradford Dyers Association[58]) als Ölungsmittel für Wolle und andere Tierfasern beim Kämmen und Spinnen Acetin, Diacetin und Triacetin, eventuell unter Zusatz von Glycerin in Vorschlag gebracht.

Unter den neueren Verfahren zum Carbonisieren der Wolle ist auf die Anwendung von Natriumbisulfat hinzuweisen[59]), unter dessen Einwirkung die Pflanzenteile zwar vollständig mürbe werden und sich gut zerreiben lassen, dabei aber ihre natürliche Farbe behalten und niemals, auch nicht in starken Carbonisierflotten, verkohlt werden. Diesen Umstand benutzt man vornehmlich beim Carbonisieren rein weißer oder hellfarbiger Waren, die bei der Anwendung von Säuren durch die verkohlten Rückstände häufig

[51]) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 230 (1905).

[52]) O. Meister: Die spontanen, röthlichen Flecken auf chargierter Seide. Chem.-Ztg. **29**, 528—529 (1905). Siehe diese Z. **18**, 1886 (1905), Referat; **19**, 203 (1906).

[53]) Vgl. Referat diese Z. **19**, 302 (1906). Siehe Lpz. Färberztg. **54**, 245 (1905). Staatliche Kontrolle zu exportierender Seidenwaren in Japan.

[54]) Lpz. Färberztg. **54**, 73 (1905).

[55]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 118 (1904). Vgl. Referat diese Z. **18**, 196 (1905). Über Seide und Wolle als Farbstoffbildner siehe Referat diese Z. **18**, 195 (1905).

[56]) Diese Z. **18**, 1097 (1905).

[57]) Österr. Woll.- u. Leinen-Ind. **26**, 25 (1905).

[58]) Englisches Patent 1605.

[59]) Färber-Ztg. **16**, 249 (1905).

Digitized by Google

anschmutzen. Hellfarbige oder weiße Waren sollen ferner beim Carbonisieren mit Natriumbisulfat weniger gelb oder trübe werden. Nachteile des Verfahrens erblickt man dagegen in der Möglichkeit der unvollständigen Zerstörung von Pflanzenteilen, deren vollkommene Entfernung besondere Aufmerksamkeit erfordert, während wiederum die beträchtliche Schonung des Wollmaterials Vorteile gewährleistet.

Die Trockencarbonisation[60]) erfolgt unter Anwendung von Salzsäuregas, welches man in eisernen, sich um ihre Achse drehenden Zylindern auf die Wolle einwirken läßt. Nach ³/₄ bis 1 Stunde ist der Prozeß beendet. Sobald das Salzsäuregas abgesaugt ist, erhitzt man noch zwei Stunden lang auf 90—110°, worauf die zerstörten Pflanzenteile in einem Klopfwolf entfernt werden.

Zum Entfernen der verkohlten Pflanzenteile[61]) aus Geweben ist ein Apparat konstruiert worden, welcher die Ware direkt nach dem Carbonisationsofen empfängt. Das Gewebe wird zwischen drei Paar feststehenden und zwei Paar beweglichen Schienen hindurchgezogen. Die carbonisierten Verunreinigungen werden zerrieben und lassen sich durch Klopfen aus der Ware entfernen. Die Reinigungswirkung soll bei guter Schonung des Gewebes eine sehr energische sein.

Über den Einfluß von alkalischen Waschmitteln auf die Stärke von Wollgarn[62]) wurde in dieser Zeitschrift bereits referiert[63]). Ebenso wurden die Erfahrungen beim Chlorieren der Wolle[64]), das Trocknen und Übertrocknen der Wolle[65]) genügend besprochen.

Unter den Neuerungen diverser Art, welche sich auf verschiedene Faserstoffe des Gebrauches beziehen, ist auf das amerikanische Patent 786 721 von Henry Spencer hinzuweisen, welches sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Ramie und anderen Faserarten wie Jute, neuseeländischem Flachs usw. bezieht, deren Fasern mit Kutose, Vaskulose und ähnlichen gummiartigen Stoffen durchsetzt sind. Das Verfahren läuft darauf hinaus, diese Stoffe auf möglichst einfache und billige Weise zu entfernen, um die technisch gebräuchlichen Fasern zu erhalten. Es wird weiter hervorgehoben, daß die nachteiligen, zu entfernenden Stoffe, welche die Sprödigkeit der Fasern veranlassen, zum großen Teile aus den Calciumsalzen von kompliziert zusammengesetzten, säureartigen organischen Körpern bestehen. Genannt werden Oleokutin, Stereokutin, Pektin usw. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens wird die Rohfaser mit einer 10%igen Lösung von Natriumaluminat auf etwa 94° unter Druck erhitzt. Dieser wird nach und nach vermindert, wobei man durch die aus den Faserteilen entweichende Luft das Eindringen der Lauge in dieselben zu erleichtern sucht. Nach Zugabe von weiterem Natriumaluminat erhöht man den Druck wieder durch Zufuhr von Dampf auf über 4 Atmosphären. Auf diesem Wege wird schließlich die Umsetzung der genannten Kalksalze zu oleokutinsaurem, stereokutinsaurem und pektinsaurem Natrium unter Bildung von Calciumaluminat erreicht. Nach dem Auswaschen der Natriumverbindungen wird die Fasermasse unter hohem Druck der Einwirkung von Kohlendioxydgas unterworfen, wobei die Zersetzung des noch in den Fasern befindlichen Aluminats unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd erreicht wird, ein Vorgang, welcher mit einem Aufblähen der einzelnen Faserelemente verbunden ist und deren Trennung voneinander günstig beeinflußt. Nach gründlichem Waschen wird schließlich der letzte Rest von Aluminiumhydroxyd durch eine Behandlung mit verd. Natronlauge entfernt.

Eine Maschine zum Sortieren von textilen Fasern nach ihrer Länge beschreibt das französische Patent 347 291 von N. Figini[66]).

Das französische Patent 346 791 behandelt eine Vorbereitungsmaschine für textile Pflanzenfasern von F. de Balliencourt. Um den Einfluß der vorbereitenden Arbeiten des Brechens, Schwingens, Hechelns usw. auf Pflanzenfasern zu vermindern, sollen die Einzugs- und Abzugswalzen der Anlegemaschinen und Streckwerke mit einer Riffelung versehen werden, welche dazu dient, die Fasern zu zerteilen, sie geschmeidiger zu machen, ihren Glanz zu erhöhen und sie von Schäberesten gänzlich zu befreien. Hierbei soll die Wirkung der Maschine so gesteigert werden, daß in besonderen Fällen die eine oder andere Vorbereitungsarbeit ganz fortfallen kann[67]).

Um aus Textilfasern hergestellte Stoffe, welche zum Verpacken von leicht flüchtigen Körpern, wie Essenzen und dgl. auf dem Transport dienen sollen, undurchdringlich zu machen, bedient man sich nach dem französischen Patent 348 108 von F. Duschell und L. Witte folgenden Verfahrens. 10 kg Porzellanerde werden mit 2 kg Bleioxyd und 3 kg Glycerin vermischt, worauf man eine Lösung, die 50 kg Gelatine, 10 g Salicylsäure, 500 g Alaun und 2 kg Salz enthält, hinzugibt. Nach einigem Erhitzen läßt man Abkühlen und setzt 200 g Ammoniumchromat hinzu. Nach Auftragen der Masse auf den Stoff wird derselbe in einem Gerbsäurebade und schließlich in einem Chromalaunbade behandelt[68]).

Ähnliche Effekte dürften nach der Vorschrift des französischen Patents 345 298 von R. Grimoin-Sanson erreicht werden, welche pulveri-

[60]) Lpz. Färber-Ztg. **54**, 487 (1905).
[61]) Deutsches Gebrauchsmuster 245 301. Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 231 (1905).
[62]) Diese Z. **18**, 1986 (1905).
[63]) Vgl. J. Meritt Matthews, J. Soc. Chem. Ind. **24**, 659—662 (1905).
[64]) Fibiger, Lpz. Färberztg. **55**, 17 (1906). Diese Z. **19**, 688 (1906).
[65]) Lpz. Färberztg. **54**, 171 (1905). Schutz der Wolle gegen hohe Hitzegrade, siehe diese Z. **18**, 1989 (1905). Verfahren zum Entfetten von nasser Wolle, siehe diese Z. **18**, 197 (1905). Verfahren zum Entfetten und Reinigen von Rohwolle, siehe diese Z. **18**, 1637 (1905).
[66]) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 245 (1905).
[67]) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 179 (1905). Über Wässerröste des Flachses siehe diese Z. **18**, 108, (1905). Das D. R. P. 163 660 enthält ein Verfahren zur Zurichtung von Hede. Siehe Referat diese Z. **19**, 304 (1906).
[68]) Lpz. Färberztg. **54**, 465 (1905).

Digitized by Google

sierten Kork zum Überziehen von Geweben in Vorschlag bringt. Pulverisierter Kork wird im Autoklav mit einem Gemisch aus 100 T. Terpentinessenz, 20 T. Benzin, 10 T. Glycerin während zwei Stunden unter Druck auf 65° erhitzt, dann wird getrocknet und pulverisiert. Nachdem man den betreffenden Stoff mit einem Teile einer Lösung aus 100 T. Wasser, 5 T. Gelatine, 3 T. Kaliumbichromat, 1 T. Ammoniumbichromat und ferner mit 3—4 T. einer Lösung aus 10 T. Petroläther, 5 T. Paragummi, 3 T. Alkohol überzogen hat, wird das Korkpulver mittels eines Zerstäubers aufgetragen. Nach dem Trocknen, Lüften und Pressen deckt man mit Talk.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen Wärmeschutzmitteln, die sich auch auf die Verwendung von verschiedenen Faserstoffen erstreckten, ergaben, daß das beste Wärmeschutzmittel für Dampfrohre aus abwechselnden Schichten von verfilzten Haaren und Asbest besteht, deren gute Wirkung auf die von dem Filz eingeschlossene Luft zurückgeführt wird[69]).

Auf die Arbeit von K. Fox über den Dichroismus gefärbter Fasern[70]) wurde schon in einem Referate dieser Zeitschrift hingewiesen[71]). Ebenso kann bezüglich der Beobachtungen von Knecht[72]) über die eigentümliche Einwirkung des menschlichen Speichels auf gebleichte Baumwolle, welche die Farbstoffaufnahmefähigkeit erhöht, auf das Referat in dieser Zeitschrift verwiesen werden[73]). Über Zerstörungen von Baumwollfasern durch Pilzwucherungen berichtet Holle[74]).

Verschiedentlich sind Versuche gemacht worden, neue Pflanzenfaserstoffe für industrielle Zwecke heranzuziehen. Dies gilt beispielsweise von dem der Gattung Carex angehörenden Drahtgras, welches für die Herstellung von Stricken und Flechtwerken vorgeschlagen wird[75]). Eine dem Siselhanf nahestehende Faser gewinnt man in Mexiko aus der Chivinillapflanze[76]). Auf die Verwendung von Kapok zur Verwendung zu prophylaktischen Zwecken wurde gleichfalls in dieser Zeitschrift schon verwiesen[77]). Dasselbe gilt für die Herstellung von Tauwerken, Netzen, Seilen usw. benutzbare Faser der Zapupepflanze des Staates Tuxpam in Mexiko[78]).

Das Kollodium wird bei der Herstellung von künstlicher Seide, zwecks Durchpressung durch die Spinndüsen, in einem mit dieser verbundenen Zylinder zusammengepreßt, der durch einen sich in dem Zylinder bewegenden Kolben in zwei Kammern geteilt ist, von welchen die eine zur Aufnahme des Kollodiums, die andere hingegen zur Aufnahme des flüssigen Druckmittels bestimmt ist. Als solches kam bisher lediglich Wasser zur Verwendung, welches jedoch, sobald es infolge von Undichtigkeiten in den Kollodiumraum gelangte, zu Ausfällungen und zur Klumpenbildung führte. Bei Verwendung von Druckmitteln, welche Lösungsmittel für Zellulose sind, fallen diese Schäden weg.

69) Lpz. Färberztg. **54**, 340 (1905); nach Z. Verein d. Ing.
70) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 258 (1905).
71) Diese Z. **18**, 1591 (1905).
72) Lpz. Färberztg. **54**, 375—376 (1905); nach Journ. of the Soc. Dyers and Col.
73) Diese Z. **19**, 303 (1906).
74) Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 144 (1905). Vgl. Referat diese Z. **18**, 1987 (1905).
75) Referat diese Z. **19**, 203 (1906).
76) Referat diese Z. **19**, 203 (1906).
77) Referat diese Z. **19**, 203 (1906).
78) Referat diese Z. **19**, 688 (1906). Vgl. das Referat diese Z. **19**, 203 (1906) über die Faserstoffe der Textilpflanzen Caraquota, Ibira und Aramina.

Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker.

Von Prof. Dr. J. H. Vogel-Berlin.

(Eingeg. d. 12./4. 1906.)

Abwasser.

I.

Der Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker beabsichtigt, seinen Mitgliedern laufend Berichte technischer oder wissenschaftlicher Art über die Fortschritte auf den verschiedenen für die Vereinsmitglieder in Betracht kommenden Gebieten zu erstatten. Die Anfertigung solcher Berichte über die Reinigung, Beseitigung oder Verwertung der Abwasser, sowie über die damit im Zusammenhang stehenden Fragen habe ich übernommen. Aus diesem Grunde richte ich an alle Mitglieder sowie auch an die Firmeninhaber und Leitungen der Zellstoff- und Papierfabriken die Bitte, mir über alle Vorkommnisse auf diesem Gebiete regelmäßige Mitteilungen zukommen zu lassen[1]).

Dem ersten Sammelberichte schicke ich einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der Angelegenheit voraus.

a) Abwasser aus Papierfabriken.

Dem Umstande, daß man in Laienkreisen vielfach zwischen Papier- und Papierstoffabriken nicht zu unterscheiden pflegt, ist es zuzuschreiben, daß die Abwasser aus Papierfabriken nicht gerade selten zu den schädlichsten Abwassern gerechnet werden. Mir ist es in meiner Tätigkeit als gerichtlicher Sachverständiger wiederholt vorgekommen, daß man vorhandene Flußwasserverunreinigungen ohne weiteres Abwassern aus „Papierfabriken" zuschrieb, wobei dann die bekannten Übelstände ausführlich beschrieben wurden, welche bei der Ableitung von Sulfitablaugen in wasserarme Vorfluter zu entstehen pflegen. Verschiedentlich war ich infolge derartiger Einwände auf gerichtliche Anordnung genötigt, zu untersuchen, ob tatsächlich von den genannten Fabriken so bedenkliche Abwasser abgeleitet würden, daß darauf die vorhandenen Verunreinigungen zurückgeführt werden könnten. In mehreren Fällen stieß ich dabei auf verhältnismäßig unschuldige Abwasser aus Papierfabriken, die in dem Vorfluter spurlos verschwanden und keinerlei üble Folgen hinterließen. Wenn in diesen Fällen für die Beteiligten keinerlei unangenehme Folgen entstanden, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß aus ähnlichem Anlaß einer Fabrik einmal recht fühlbare Unannehmlichkeiten erwachsen könnten.

1) Adresse: Berlin SW, Wilhelmstr. 9.

Digitized by Google

Als solche sehe ich schon die Einleitung eines Prozesses an, selbst wenn er schließlich für die Fabrik günstig verläuft.

Es dürfte deshalb eine dankenswerte Aufgabe sein, in einer auch für Laien (Verwaltungsbehörden) verständlichen Schrift darzutun, daß oder unter welchen Voraussetzungen die hier in Frage stehenden Abwasser als vollständig unbedenklich anzusehen sind. Ich halte das um so mehr für erforderlich, als selbst in der Abwasserliteratur Abwasser aus Papier- und Papierstoffabriken gelegentlich durcheinander geworfen und dann gleichmäßig ungünstig beurteilt werden. Bei gerechter Würdigung der Verhältnisse wird man aber in den meisten Fällen zu dem Ergebnis kommen müssen, daß Abwasser aus Papierfabriken, nach hinreichender mechanischer Reinigung von den mitgerissenen Schwebestoffen, jedem nicht gar zu wasserarmen Vorfluter unter normalen Verhältnissen ohne weiteres zugeleitet werden können, da besonders auch etwa in Lösung befindliche Reste der zum Bleichen benutzten Stoffe bei genügender Verdünnung unschädlich sind und im übrigen im Vorfluter rasch der vollständigen Zerstörung durch Oxydationsvorgänge verfallen.

Auch von anderer Seite sind ähnliche Ansichten vertreten worden. So äußerte sich der Leiter der Münchener biologischen Station, Prof. Dr. Hofer, schon vor mehreren Jahren in der Hauptversammlung des Deutschen Fischerei-Vereins wie folgt[2]):

„.....Auch für die Abwasser aus Papierfabriken gilt zum Teil, daß sie weniger gefährlich sind, als man vielfach denkt."

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß es vielfach gerade die Fischer sind, welche gegen die Ableitung von Abwässern in öffentliche Wasserläufe protestieren, verdient auch folgende Äußerung[3]) des Leiters der biologischen Station zu Friedrichshagen, Dr. Schiemenz, auf dem Verbandstage des Westdeutschen Fischerei-Verbandes (1904) besondere Beachtung.

„Die Fische vertragen häufig mehr, als man denkt, und besitzen auch eine gewisse Anpassungsbreite, welche oft viel größer als die der niederen Tiere ist. Man hat gar keinen Grund, vom fischereilichen Standpunkte aus, eine größere Reinheit der Gewässer zu verlangen, als die Ausnutzung derselben durch die Fischzucht erfordert. Die Fischerei soll daher wohl die Bestrebungen zur Unschädlichmachung der Abwasser unterstützen, sich aber nicht zu wilden Agitationen hinreißen lassen."

Ich lasse hier die Ergebnisse einiger Analysen von Abwasserproben aus Papierfabriken folgen, die ich in den letzten Jahren in den Fabriken persönlich entnahm. Die Analysen wurden ebenfalls von mir persönlich ausgeführt. Die Untersuchung wurde allerdings nur auf diejenigen Bestandteile ausgedehnt, die für den von mir jedesmal befolgten Zweck in Frage kamen, und sind deshalb nicht so vollständig, wie dies aus anderen Gründen vielleicht wünschenswert gewesen wäre. Immerhin geben die Zahlen, wie ich unten zeigen werde, nach mancher Richtung interessante Aufschlüsse. Es handelt sich um Abwasser aus drei verschiedenen, räumlich weit auseinanderliegenden Papierfabriken. Analysen Nr. 1 und 2 stammen aus derselben Fabrik, und die Proben dazu wurden wie folgt entnommen:

Nr. 1. Gemenge aus der Lumpenwäscherei und von den Ganzstoffholländern.

Nr. 2. Ablauf von den Papiermaschinen.

[2]) Allg. Fischerei-Ztg. 1904, 259.

[3]) Allg. Fischerei-Ztg. 1904, 371.

Nr.	Reaktion	Äußere Eigenschaften	g in 1 l						Gesamthärte, deutsche Grade	Kaliumpermanganatverbrauch auf 1 l mg
			Gesamtrückstand	Mineralstoffe	Glühverlust	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Chlor		
1	stark alkalisch	trübe, nach der Filtration klar, aber gelblich gefärbt, fast geruchlos	2,3140	0,7780	1,5360	0,1920	0,0835	1,420	30,9	281
2	stark alkalisch	rötlich gefärbt, mit großen Mengen weißen, fein verriebenen Papierstoffs, fast geruchlos	2,2860	1,5700	0,7160	0,2340	0,0943	1,243	36,6	63
3	alkalisch	trübe von grauen Flocken; fauliger, etwas ranziger Geruch	0,7480	0,4940	0,2540	0,1760	0,0344	0,178	22,4	143
4	alkalisch	trübe, von großen Mengen gelblich gefärbten, fein verriebenen Papierfasern; geruchlos	1,4360	1,1720	0,2640	0,4380	0,0389	0,178	49,2	101

Digitized by Google

Nr. 3 und 4 wurden den Sammelbehältern für die Abwasser aus den beiden anderen Papierfabriken vor ihrer Entlassung in den Flußlauf entnommen. Zu dem Abwasser Nr. 3 ist dabei folgendes zu bemerken: Es handelt sich um eine große Papierfabrik, die als kleineren Nebenbetrieb auch die Herstellung von Strohzellstoff nach dem Natronsulfatfahren betreibt. Die bei letzterem Betriebe abfallenden Abwasser werden mit denjenigen aus der Papierfabrik vereinigt. Wenngleich nun die Papierfabrikabwasser der Menge nach ganz erheblich überwiegen, so wird das Gesamtabwasser, von dem ich die Probe entnahm, doch durch die Strohzellstoffabwasser in dem Sinne etwas beeinflußt, wie dies durch die Analysenergebnisse zum Ausdruck kommt, indem ein allerdings nur geringer Gehalt an gelösten, fäulnisfähigen organischen Stoffen festgestellt wurde, wie er in den Abwässern, die lediglich der Papierfabrikation entstammen, zu fehlen pflegt.

Die Untersuchungen wurden mit den filtrierten Proben ausgeführt.

Die Analysen geben nicht nur Auskunft über den Grad der Verunreinigung an organischen, fäulnisfähigen Stoffen, sondern auch einigen Anhalt über die Art des im Fabrikbetriebe benutzten Wassers.

Für die Beurteilung der Einwirkung des Abwassers auf den Vorfluter kommen vornehmlich der Verbrauch an Kaliumpermanganat sowie der Glühverlust in Betracht.

An der Hand dieser Zahlen könnte man zu dem Ergebnis gelangen, daß im Durchschnitt je 1 cbm dieser Abwässer dem Vorfluter etwa die gleiche Menge gelöster organischer Stoffe zuführt, wie in 2 cbm städtischer Spüljauche enthalten sind. Zieht man aber gleichzeitig die äußere Beschaffenheit dieser Abwasser in Betracht, so muß das Urteil wesentlich anders lauten. Während nämlich die organischen Bestandteile städtischer Spüljauche, wie bekannt, in hohem Grade fäulnisfähig sind, war dies bei den Abwässern aus den Papierfabriken nicht der Fall, mit Ausnahme von Probe 3, bei der aber nicht etwa der Schwefelwasserstoffgeruch, sondern mehr ein ranziger überwog. Da ferner nach der Herkunft der Abwässer mit voller Bestimmtheit erklärt werden kann, daß sie — im Gegensatz zu städtischen Abwässern — angesichts der zur Bleiche benutzten Stoffe absolut frei sein müssen von pathogenen Bakterien, so wird man sie nach jeder Richtung als harmlos bezeichnen können. Sie werden in der Regel im Vorfluter — selbst eine nur geringe Wasserführung desselben vorausgesetzt — keinerlei Unheil mehr anrichten können. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß der Gehalt an Chlorkalk oder sonstigen Bleichmitteln im Abwasser nicht höher ist, als daß die Verdünnung im Vorfluter auch bei niedrigster Wasserführung genügt, um jeden Schaden für die Fischzucht oder für das Pflanzenleben (Stauwiesen!) auszuschließen. Das ist jedesmal von Fall zu Fall nach voraufgegangener Besichtigung an Ort und Stelle festzustellen, wobei auch auf etwaige Benutzung des Wassers im Vorfluter als Tränkwasser für Tiere Rücksicht zu nehmen wäre.

Wie schon bemerkt, führte ich meine Untersuchungen in den von allen suspendierten Stoffen befreiten Abwasserproben aus. Die Papierfabriken sollen ebenfalls dahin streben, alle Papierfasern und Füllstoffe aus dem Abwasser zu beseitigen, ehe sie es dem Vorfluter überweisen. Nach dieser Richtung scheint man nicht überall die durchaus erforderliche Sorgfalt aufzuwenden, trotzdem es keinem Zweifel unterliegen kann, daß dieses Ziel — praktisch genommen — mittels geeigneter Abfang- bzw. Absitzvorrichtungen zu erreichen ist. Ganz abgesehen davon, daß die mitabgeleiteten Fasern für die Fabrik verloren gehen, kann in wasserarmen Vorflutern gerade durch diese Fasern auch Schädigung der Fischerei und der etwa angrenzenden Wiesen bewirkt werden. Die Fasern können sich in den Kiemen der Fische festsetzen. Sie können aber auch im Laufe der Zeit auf Stau oder Rieselwiesen Verfilzung hervorrufen, die den Luftzutritt hindert und den Graswuchs schädigt.

Meine Untersuchungen zeigen ferner, daß das benutzte Fabrikationswasser sehr verschieden und nicht überall ganz einwandfrei war. In der Fabrik, aus der die Proben 1 und 2 stammen, wurde ein sehr chlorreiches Wasser benutzt, während Probe 4 zeigt, daß ein an Kalksalzen reiches, sehr hartes Wasser in Gebrauch genommen wurde. Insbesondere der letztere Umstand dürfte dem erwünschten Grade der Leimfestigkeit des Papiers hindernd im Wege stehen.

b) Ablaugen und Abwasser der Sulfit-Holzzellstoffabriken.

Bis jetzt gibt es noch kein Verfahren, mit dessen Hilfe man imstande wäre, Sulfitablaugen derart zu reinigen, daß sie im Vorfluter zu den bekannten lästigen Folgeerscheinungen keine Veranlassung geben. Aber auch die zahlreichen Vorschläge zur Verwertung dieser Ablaugen haben meines Wissens zu einem technisch und finanziell wirklich brauchbaren Ergebnis bis heute noch nicht geführt. Es wäre deshalb sehr zu wünschen, daß das zurzeit u. a. im Vordergrund des Interesses stehende Frank-Lehmannsche Verfahren zur Verfütterung der entsprechend vorbehandelten Ablaugen zum Ziele führt. Die Versuche dazu sind eingeleitet. Man wird aber mit dem endgültigen Urteil zurückhalten müssen, bis sich gezeigt hat, ob die theoretisch allem Anschein nach einwandfreien Erwägungen, die zu diesem Verfahren führten, in der Praxis auch in wirtschaftlicher Hinsicht hinreichende Bestätigung finden.

Angesichts dieser Sachlage erscheint es angebracht, einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der Sulfitablaugenreinigung zu geben.

Mit Sicherheit kann zunächst festgestellt werden, daß mit Hilfe irgend eines chemischen Fällungsmittels hinreichende Reinigung bislang nicht erreicht ist und wahrscheinlich auch niemals zu erreichen sein wird. Das schließt natürlich nicht aus, daß eine Vorbehandlung mit solchen Fällungsmitteln nicht doch von Vorteil sein kann. Ich möchte sogar annehmen, daß ohne eine solche eine genügende Reinigung überhaupt nicht zu erreichen sein wird. Das von Frank vor Jahren vorgeschlagene und in einigen Anlagen schon versuchte Verfahren erscheint zunächst hierfür besonders geeignet. Nach diesem wird bekanntlich die Sulfitablauge von dem größten Teil der schwefligen Säure bzw. der schwefligsauren Salze und der Harze befreit. Das genügt aber, wie sich herausgestellt hat, noch nicht, um

Digitized by Google

die Ablaugen im Vorfluter ganz harmlos zu gestalten. Zu diesem Zwecke müssen vor allen Dingen die großen Zuckermengen in den Laugen entweder beseitigt oder derart umgewandelt werden, daß sie ganz unschädlich sind. Bekanntlich sind es die Zuckerarten in den Sulfitablaugen, welche im Vorfluter, dem sie zugeführt werden, zu der massenhaften Pilzwucherung Anlaß geben. Diese Tatsache hat kürzlich durch Versuche, welche Prof. Hofer, München, anstellte, eine interessante Bestätigung gefunden. Er leitete Sulfitablaugen ununterbrochen in Rinnen ab und beobachtete zunächst dabei das Auftreten der bekannten Pilzwucherungen. Weiter konnte er dann feststellen, daß es die vergärungsfähigen Hexosen (Zuckerarten) sind, welche den Sphärotiluspilz zum üppigen Wuchern anregen. Wurde z. B. die Sulfitablauge nach vorhergegangenem Neutralisieren und darauffolgendem leichten Ansäuern mit organischen Säuren durch Hefepilze von ihrem Zucker befreit, indem dieser in Alkohol und Kohlensäure übergeführt wurde, so konnte in den Versuchsrinnen keine Pilzwucherung mehr erzeugt werden, auch wenn die Zuführung der vergorenen Laugen in verschiedenster Konzentration von 1 : 100 bis 1 : 10 000 ununterbrochen erfolgte. Die Pilze zeigten eine sichtbare Neigung zum Absterben; jedenfalls war es unmöglich, sie auf diesem Wege zu üppiger Wucherung zu bringen.

Versuche mit Lösungen von Hexosen, z. B. Traubenzucker, ergaben dagegen, daß die Pilze sofort in üppigster Weise wucherten, so daß in wenigen Tagen die Versuchsrinnen mit Pilzen überwachsen waren. Ohne Einfluß auf das Wachstum des Sphärotiluspilzes blieben entsprechende Lösungen mit Pentosen, so von Arabinose, Rhamnose und Xylose, welche in den Sulfitablaugen bekanntlich in erheblicher Menge vorhanden sind.

Als vor etwa 10 Jahren das sogenannte biologische Verfahren der Abwässerreinigung aufkam, und damit bei städtischen Abwässern, sowie auch bei zahlreichen, meist fäulnisfähigen Stoffen verunreinigten Fabrikabwässern bis dahin ungeahnte Erfolge erzielt wurden, lag der Gedanke nahe, sich dieses Verfahrens auch für die Reinigung der Sulfitablaugen zu bedienen. Nach diesem werden die Abwässer zunächst in sogenannten Faulräumen[4]) einer durchgreifenden Anfaulung unterworfen, wozu, je nach den Bestandteilen und der Konzentration der Abwässer, ein Zeitraum von 1—3 Tagen erforderlich ist. Dabei wird bereits ein Teil der organischen Substanzen zerstört, während die Erzeugnisse der Fäulnis, insbesondere Ammoniak und Schwefelwasserstoff, zunehmen. Wegen des dabei entstehenden starken Fäulnisgeruchs pflegt man die Faulräume in der Regel luftdicht zu verschließen. Das ausgefaulte Abwasser wird in oder auf sogenannte Oxydationskörper geleitet, das sind wasserdurchlässige Filterräume, die mit Schlacken, Koks oder ähnlichen Materialien von etwa 5—30 mm Körnung, gefüllt werden. Bis vor einigen Jahren wurde das Verfahren lediglich in der Weise betrieben, daß der Oxydationskörper mit dem ausgefaulten Abwasser gefüllt wurde, und dieses dann etwa zwei Stunden darin verweilte. Während dieser Zeit erfährt infolge von Vorgängen meist biologischer Art das Abwasser eine weitgehende Änderung. Die fäulnisfähigen Stoffe werden oxydiert, und das vorher trübe und faulige Abwasser wird in ein fast klares Wasser, dem jeder üble Geruch genommen ist, verwandelt, so daß man es in der Regel ohne weiteres dem Vorfluter zuführen kann. Bedingung bei dieser Ausführungsart ist, daß der Oxydationskörper nach jedesmaliger Entleerung 5—7 Stunden zwecks gründlicher Durchlüftung leersteht. Damit ist der Nachteil mangelhafter Ausnutzung verknüpft, namentlich wenn man Gewicht auf so weitgehende Reinigung legt, daß das Abwasser auch von den letzten Resten der Trübstoffe befreit wird, da man es dann nacheinander zwei- bis dreimal in Oxydationskörper leiten muß.

In neuerer Zeit kommt deshalb eine Abart des biologischen Verfahrens mehr und mehr auf, bei welcher das ausgefaulte Abwasser regenförmig auf die Oxydationskörper fällt und diese nur durchsickert. Das ist das sogenannte Tropfkörperverfahren. Bei diesem wird von dem tropfenweise auf das Füllmaterial auffallenden Abwasser stets Luft in genügender Menge mitgerissen, so daß die zeitweise Außerbetriebsetzung unterbleiben kann.

Bei beiden Ausführungsarten tritt eine Wirkung erst einige Wochen — während der kälteren Jahreszeit sogar erst einige Monate — nach der Inbetriebsetzung ein. Die Oxydationskörper müssen sich erst „einarbeiten", wie der Fachausdruck lautet, d. h. es müssen sich in und auf ihnen erst die Kleinlebewesen, vornehmlich Bakterien, entwickeln, welche durch ihre Lebenstätigkeit die organische Substanz der Abwasser zerstören und damit in der Hauptsache die Reinigung bewirken.

Dieses biologische Verfahren hat sich fast bei allen Arten von Abwässern mit organischen Verunreinigungen bewährt, nur nicht bei Sulfitablauge. Schon Spindler stellte vor 10 Jahren fest, daß sich die organischen Stoffe der Sulfitablaugen durchaus nicht so leicht oxydieren lassen, wie das z. B. von H. Wichelhaus und anderen immer angenommen war. Das bekannte preisgekrönte Reinigungsverfahren von Appel und Buchner, dessen Unzulänglichkeit sich inzwischen längst herausgestellt hat, war im Grunde genommen auch nichts anderes als eine allerdings recht mangelhafte Abart des biologischen Tropfverfahrens.

Die Ursachen, welche das bisherige Versagen der biologischen Reinigung bei Sulfitablaugen bedingten, haben erst in neuester Zeit durch Arbeiten von Prof. Hofer, München, eine teilweise Aufklärung gefunden[5]).

Er stellte in der Zellstoffabrik zu Aschaffenburg Versuche an zur Reinigung der Sulfitablaugen nach dem biologischen Verfahren unter Benutzung eines Tropfkörpers. Die Sulfitablaugen wurden zu diesem Zwecke vorher mit Kalk abgestumpft. Über das Ergebnis seiner Untersuchungen teilt Prof. Hofer folgendes mit:

„Die Untersuchungen wurden ein Jahr lang fortgesetzt, haben aber zu einem negativen Ergebnis geführt. Die Tropfkörper arbeiteten sich zu keiner

[4]) Das vor einigen Jahren vielfach empfohlene biologischen Verfahren ohne Faulräume scheint sich nicht zu bewähren, jedenfalls halte ich es für Sulfitablaugen für ungeeignet.

[5]) Vgl. Allg. Fischerei-Ztg. 31, 4 (1906).

Digitized by Google

Jahreszeit ein, so daß die Abwässer in derselben chemischen Zusammensetzung den Tropfkörper verließen, wie sie auf denselben gelangt waren. Die Ursache für diese Erscheinung liegt darin, daß die in der Sulfitablauge enthaltenen Verbindungen der schwefligen Säure, d. h. sowohl der schwefligsaure Kalk als auch die glukoseschweflige Säure und vielleicht auch der ligninsulfosaure Kalk so stark antiseptisch wirken, daß sich weder Bakterien, noch andere niedere pflanzliche und tierische Organismen, welche bei der biologischen Selbstreinigung im Tropfkörper einen großen Teil der Arbeit in der Zersetzung der organischen Substanz übernehmen, hier ansiedeln könnten".

Prof. Hofer bemerkt dazu, in der von ihm geleiteten biologischen Station seien zurzeit weitere Versuche im Gange, um auf anderem Wege als durch Ätzkalk eine Beseitigung der Verbindungen der schwefligen Säure vor der Auffüllung der Laugen auf die Tropfkörper herbeizuführen.

Leider ist aus dem Bericht nicht zu ersehen, ob die Sulfitablaugen vor dem Aufleiten auf die Tropfkörper einer Ausfaulung unterworfen wurden. Es ist sogar anzunehmen, daß das nicht geschah, da darüber sonst wohl etwas in dem Berichte erwähnt worden wäre. Eine vorherige intensive Ausfaulung, nötigenfalls nach voraufgegangener Impfung[6]) halte ich aber für durchaus erforderlich. Ferner halte ich eine Vorbehandlung zur möglichst weitgehenden Beseitigung der schwefligen Säure bzw. ihrer Salze, am besten nach dem Frankschen Verfahren, für geboten. Geschieht das, so möchte ich annehmen, daß sich doch noch die Möglichkeit bietet, das biologische Verfahren mit Erfolg auch für mäßig verdünnte Sulfitablaugen zu benutzen.

Zurzeit pflegt man sich in einer Anzahl von Sulfitstoffabriken damit zu begnügen, die Sulfitablaugen im Vorfluter möglichst stark zu verdünnen. Zu diesem Zwecke sucht man u. a. die Menge der in der Zeiteinheit abzuleitenden Sulfitablauge tunlichst zu beschränken, indem man dieselbe nach voraufgegangener Verdünnung mit den Waschwässern und den Abwässern von den Maschinen aus einem Sammelbassin Tag und Nacht gleichmäßig ableitet. Von den Behörden pflegt diese Art der Ableitung vorgeschrieben zu werden, vielfach unter genauer Angabe der verdünnten Laugenmenge, die in einer Sekunde zur Ableitung gelangen darf. Demgegenüber ist es nun interessant, daß neuerdings von Prof. Hofer genau der entgegengesetzte Weg eingeschlagen ist, um die durch die Sulfitablaugen im Vorfluter entstehenden Schädigungen einzuschränken. Er hatte beobachtet, daß die Verpilzung der Gewässer durch übermäßige Wucherung, namentlich des Pilzes Sphaerotilus natans, in denjenigen Gewässern am heftigsten auftritt, in welche die Sulfitablaugen ununterbrochen Tag und Nacht das ganze Jahr hindurch eingeleitet werden. Hierdurch wurde er zu Versuchen in für diesen Zweck errichteten künstlichen kleinen Rinnen angeregt, um den Einfluß der ununterbrochenen sowohl, wie der stoßweisen Ableitung von Sulfitablaugen auf das Gedeihen von Sphaerotilus natans zu prüfen.

Die über ein Jahr lang fortgesetzten Untersuchungen ergaben dabei das Resultat, daß:

1. Noch bei Verdünnungen der Sulfitablaugen von 1 : 100 000 T. Wasser Pilzwucherungen, wenn auch in geringer Weise, eintreten.
2. Daß die Wucherungen der Pilze um so stärker sind, wenn dieselben ununterbrochen mit Sulfitabwässern ernährt werden.
3. Wenn dagegen die Sulfitablauge den Versuchsrinnen stoßweise zugeleitet und die Pilze innerhalb 24 Stunden nur eine Stunde lang ernährt wurden, so kümmerten dieselben sichtbar, um allmählich, wenn auch langsam, abzusterben.

Auf Grund dieser Beobachtungen hat Prof. Hofer an mehreren Stellen in der Praxis Versuche in größerem Maßstabe mit der stoßweisen Einleitung der Abwässer eingerichtet, so bei Kelheim in der Donau und bei Stockstadt im Main. Desgleichen sollen demnächst die Abwasser der Papierfabrik Aschaffenburg gleichfalls stoßweise dem Main versuchsweise zugeführt werden.

Ausschlaggebende Resultate sind naturgemäß erst in einigen Jahren zu erwarten. Jedenfalls kann man sich wohl denken, daß auf diese Weise unter sonst geeigneten Voraussetzungen die Pilzwucherungen nachlassen, so daß das Verfahren dort, wo infolge des stoßweisen Ablassens kein Fischsterben oder sonstige Schäden zu erwarten sind, vielleicht den Vorzug verdienen mag.

Voraussetzung für die Ableitung von Sulfitablaugen wird ebenso wie bei den Abwässern aus Papierfabriken stets eine möglichst weitgehende mechanische Reinigung, d. h. die Beseitigung der Schwebestoffe, insbesondere der Zellulosefasern sein. Auch nach dieser Richtung hin stellte Prof. Hofer Versuche an, die zu folgendem Ergebnis führten:

Die sogenannten kontinuierlich arbeitenden Sedimentierungsanlagen, wie sie zumeist in den Zellstoffabriken vorhanden sind, und durch welche die Abwässer in stark verlangsamtem Strome hindurch fließen, hatten nur ungenügende Reinigungswirkung, indem die Abwässer immerhin noch zwischen 70—100 mg und mehr Zellstoffasern mit je 1 Liter Wasser abführten. Wurden dagegen die Abwässer in großen Bassins aufgespeichert, wo sie vollständig zur Ruhe kamen, so konnte man ihre Reinigung so weit bringen, daß schließlich nur noch 4 mg Faserstoffe übrig blieben. Diese sind so außerordentlich fein, daß sie sich auch nach achttägigem Ruhen des Wassers nicht absetzen.

In der Praxis erscheint es aber, wie Prof. Hofer sehr richtig hervorhebt, nicht angezeigt, die Forderungen an die Fabriken so weit zu stellen, daß sie ihre Abwässer bis auf die genannten 4 mg von Schwebestoffen befreien; denn es zeigte sich, daß zu diesem Zwecke Zeiträume bis zu 8 Tagen notwendig sind, in welchen die Abwässer namentlich während der warmen Jahreszeit in Fäulnis übergeben und daher nach Ansicht von Prof. Hofer in gefaultem Zustande in viel schädlicherer Form den offenen Gewässern zufließen würden, wie wenn sie nicht angefault sind. Im allgemeinen hält er es für genügend, die Forderung zu stellen, daß die Abwässer zum Zwecke ihrer mechanischen Reini-

[6]) Als „Impfung" dürfte z. B. der vermutlich nur einmal erforderliche Zusatz geringer Mengen vergorener Fäkalien (Grubeninhalt) in erster Linie mit in Betracht zu ziehen sein.

Digitized by Google

gung so lange zur Ruhe gebracht werden, daß eine Fäulnis vermieden wird.

Zu diesem Zwecke soll man die Abwässer 12 bis 15 Stunden sedimentieren lassen, wobei durchschnittlich nur noch 10—12 mg Schwebestoffe pro Liter übrig bleiben[7]).

An diesen Untersuchungen erscheint mir besonders interessant die Tatsache, daß schon nach 12—15stündigem Sedimentieren eine fast vollständige Abscheidung der Zellulosefasern zu erreichen ist. Bei etwaigen Versuchen zur biologischen Reinigung der Sulfitablaugen unter Benutzung des von mir empfohlenen Faulraumes würde also gleichzeitig eine weitestgehende mechanische Vorreinigung zu erzielen sein, vorausgesetzt, daß der Faulraum zweckentsprechend konstruiert und genügend groß ist. Ich halte eine mindestens zweitägige Ausfaulung für erforderlich. Sollte sich herausstellen, daß dadurch Kosten entstehen, welche die Industrie nicht tragen kann, so könnte daran unter Umständen die Benutzung dieses Verfahrens scheitern.

Im übrigen kann ich den Standpunkt von Prof. Hofer durchaus nicht teilen, daß die schon ausgefaulten Sulfitablaugen ganz allgemein in offenen Gewässern größeren Schaden anrichten könnten als die frischen Laugen. Ausnahmsweise könnte das allerdings — namentlich beim stoßweisen Ablassen in wasserarme Vorfluter — der Fall sein. Für gewöhnlich wird aber der Standpunkt aufrecht zu erhalten sein, daß organische Substanzen von fließenden Gewässern um so leichter verdaut werden, d. h. um so schneller durch die Vorgänge der sogenannten Selbstreinigung in harmlose Stoffe zerlegt werden, je weiter ihr Zerfall vorgeschritten ist. Deshalb wird eine vorhergehende Ausfaulung die Zerstörung der schädlichen Stoffe in den Sulfitablaugen durch die selbstreinigende Kraft der Wasserläufe erleichtern.

Jedenfalls zeigen diese Darlegungen, daß man noch weit entfernt ist von einer auch nur einigermaßen befriedigenden Methode zur Reinigung von Sulfitablaugen als Abwässer.

c) Ablaugen der Natronzellstofffabrikation.

Während bis jetzt ein einwandfreies Verfahren zur rationellen Verwertung der eingedampften Sulfitablaugen noch nicht besteht oder noch nicht in der Praxis hinreichend erprobt wurde, hat man es verstanden, die bei der Natronzellstoffabrikation abfallenden Laugen zum größten Teil mit Erfolg wieder nutzbar zu machen, so daß die Abwässer, welche man bei diesem Verfahren erhält, weit weniger konzentriert sind, und nach meiner Überzeugung einer rationellen Reinigung weit weniger Schwierigkeiten bereiten als die Sulfitablaugen.

Bei beiden Verfahren bezweckt und erreicht man eine Freilegung des Zellstoffs aus den Rohmaterialien. Bei beiden werden also in der Hauptsache zunächst dieselben Stoffe — wenn auch zum Teil in anderer Form — in ungefähr gleicher Menge in die Laugen übergehen. Bei dem Natron(Sulfat)-verfahren werden aber bis zu 90% der Laugen wieder verarbeitet. Damit wird die entsprechende Menge organischer Substanz, welche aus dem Rohstoff in die Laugen überging, zerstört. Nur der Rest, d. h. in gutgeleiteten Fabriken nur etwa 10% der ausgelaugten organischen Stoffe, verläßt mit den Waschwässern die Fabrik. Daraus ergibt sich, daß die nach dem Natron(Sulfat)verfahren arbeitenden Fabriken weniger konzentrierte Abwässer entlassen müssen. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß diese Abwässer nicht auch noch Belästigungen im Vorfluter anrichten können. Tatsächlich rufen auch sie, wenn sie wasserarmen Vorflutern in ungereinigtem Zustande zugeleitet werden, noch die bekannte Algenbildung hervor. Es ist deshalb auch für diese Fabriken, soweit sie nicht an einem sehr wasserreichen Vorfluter gelegen sind, von größter Bedeutung, ein solches Reinigungsverfahren zu schaffen, bei welchem diejenigen Bestandteile, welche die Algenbildung fördern — die vergärungsfähigen Hexosen nach Prof. Hofer — hinreichend zerstört werden, und den Abwässern außerdem die Fäulnisfähigkeit genommen wird.

Nach meiner Überzeugung wird sich dieses Ziel nach dem oben von mir beschriebenen biologischen Verfahren erreichen lassen, wobei der Faulraum zweckmäßig so eingerichtet wird, daß er zugleich als Stoffänger dient. Dementsprechend müßte natürlich die Möglichkeit einer entsprechenden Beseitigung der abgesetzten Faserstoffe usw. aus dem Faulraum gegeben sein. Allerdings könnte ich nicht dazu raten, ohne weiteres eine Reinigungsanlage nach diesem Grundsatze zu bauen. Erst ganz kürzlich hatte ich Gelegenheit, das Abwasser einer schlesischen Natronzellstoffabrik zu untersuchen. Ich fand darin nach Beseitigung der ungelösten Bestandteile nicht mehr oxydierbare organische Stoffe, wie sie in städtischen Abwässern bei Verwendung eines Trennsystems auch vorkommen. Die Alkaleszenz war nicht so groß, um den Kleinlebewesen zu schaden, da in dem Abwasser zahlreiche Bakterien, namentlich Bazillen und Ketten von Bazillen, vorhanden waren. Ich habe geraten, zunächst eine kleine Versuchsanlage nach dem biologischen System mit vorgebautem Faulraum einzurichten.

Sollte diese Versuchsanlage zur Ausführung kommen, so hoffe ich, demnächst über günstige Resultate berichten zu können.

[7]) Je nach der Art der verarbeiteten Rohstoffe dürften sich nach dieser Richtung erhebliche Unterschiede ergeben.

I. Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua[1])

(Druckmessung nach Mac Leod).

Von Leo Ubbelohde.

Mitt. aus Abt. 6 des kgl. Materialprüfungs-Amtes, Berlin.

(Eingeg. d. 7./3. 1906.)

Im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift (1905, S. 1564) beschrieb ich eine automatische Quecksilberpumpe mit abgekürzter Quecksilberhöhe, deren

[1]) Verfertiger der geschützten Apparate: Bleckmann & Burger, Berlin, Johannisstr. 14/15.

Digitized by Google

Hauptvorteile darin bestehen, daß sie äußerst einfach zu handhaben, klein (70 cm hoch ,40 cm breit) und leicht transportabel ist.

Bei Durchführung von Arbeiten, welche D. Holde und ich unternommen haben, wurde diese Pumpe noch mit einem abgekürzten Barometer A und mit einem Kompressionsdruckmesser nach Mac Leod versehen, der unter Anwendung ähnlicher Grundsätze wie bei der Pumpe selbst abgekürzt und außerordentlich vereinfacht ist. Kompressionsdruckmesser und automatische Pumpe sind auf demselben Stativ fest montiert, ohne daß ihr Umfang (75 : 45 cm) wesentlich vermehrt wurde. (Siehe Fig. 1.)

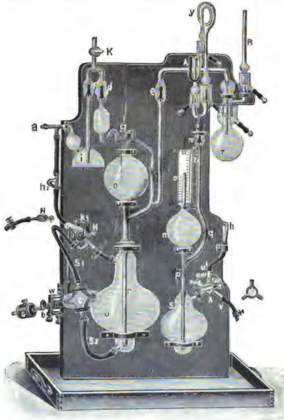


Fig. 1.

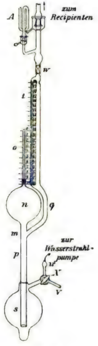


Fig. 2.

Diese Einrichtung hat sich seit einem halben Jahre im Materialprüfungsamt und an vielen anderen Stellen aufs beste bewährt und wird, obwohl noch Untersuchungen mit ihr und der unten beschriebenen Vakuumdestillationsvorlage im Gange sind, schon jetzt mitgeteilt.

Bei Benutzung von Quecksilberluftpumpen genügen die gewöhnlich benutzten abgekürzten Barometer oft nicht mehr, denn erstens gestatten dieselben kaum noch Drucke von einigen $^1/_{10}$ mm zu schätzen, und zweitens kommt es gerade bei sehr kleinen Drucken darauf an, sie besonders genau festzustellen. (Z. B. bei Destillationen, Angabe der Siedepunkte unter tiefem Vakuum usw.)

Häufig aber sind noch andere Erfordernisse zu erfüllen: z. B. es ist nicht nur der Gesamtdruck zu messen, sondern der Partialdruck der Luft oder eines anderen Gases allein ohne Rücksicht auf den Partialdruck irgend eines Dampfes (etwa des Dampfes des destillierenden Stoffs), oder aber es ist notwendig, den Partialdruck des destillierenden Stoffs zu bestimmen.

Fig. 2a.

Alle diese Erfordernisse sind mit den vorgesehenen Einrichtungen zu erfüllen:

1. Den Gesamtdruck (Luft- und Dampfdruck) liest man an dem abgekürzten Barometer A ab.

Digitized by Google

2. Den Partialdruck der Luft oder eines anderen bei den Versuchsbedingungen permanenten Gases bestimmt man mit Hilfe des Kompressionsdruckmessers[2]).
3. Der Partialdruck des Dampfes ergibt sich aus der Differenz von 1 und 2.

Beschreibung des abgekürzten Kompressionsdruckmessers.

Das Prinzip der Kompressionsdruckmessung beruht auf einer Anwendung des Mariotteschen Gesetzes der umgekehrten Proportionalität von Druck und Volumen der Gase. Die in einem größeren Hohlraume enthaltene Menge des stark verdünnten Gases, dessen kleiner Druck durch Quecksilberhöhe ohne weiteres nicht mehr gemessen werden kann, wird auf einen kleinen bekannten Hohlraum zusammengedrückt. Dadurch wird der Druck dem Mariotteschen Gesetze entsprechend erhöht und meßbar. Das Glasrohr p (s. Fig. 2) setzt sich nach oben fort in dem kugelförmigen Gefäße n und der Kapillare o. Der Inhalt der Kapillare betrage $\frac{10}{10\,000}$ des Inhaltes der Kugel n bis zur Marke m. Der letzteren gegenüber befindet sich die Glasrohrabzweigung q t, welche die Verbindung mit dem Raum herstellt, in welchem der Druck gemessen werden soll. Nach unten ist p in das mit Quecksilber bis zur oberen Verjüngung gefüllte Gefäß s eingeschmolzen. An letzterem befindet sich der Dreiweghahn x, durch welchen man Verbindung sowohl mit dem Rohrstutzen u^1 als auch mit v herstellen kann. u^1 ist verbunden mit der ohne dies zum Betriebe der Quecksilberluftpumpe in Tätigkeit befindlichen Wasserstrahlluftpumpe, welche bei a angeschlossen wird; die Verbindung zwischen a und u^1 wird durch h^1 h hergestellt (s. Fig. 1).

Das Steigen, Fallen und Einstellen des Quecksilbers bewirkt man lediglich durch Stellen des Hahns X auf „steigt", „fällt", „steht" (s. Fig. 2a und Fig. 1).

Bevor der Druck gemessen wird, sorgt man durch passende Hahnstellung dafür, daß das Quecksilber in dem Rohr p unterhalb der Marke m stehen bleibt, damit in dem Gefäß n der gleiche Druck herrscht, wie in dem Rezipienten.

Soll eine Druckmessung vorgenommen werden, so läßt man unter Hahnstellung „steigt" durch den Rohrstutzen v in das Gefäß s Luft ein, welche das Quecksilber in n und q t empordrückt, wodurch die in n abgeschlossene Gasmenge zusammengedrückt und ihr Druck dem Mariotteschen Gesetze entsprechend vermehrt wird. Sobald das Quecksilber das Gefäß n ausfüllt und einen passenden Stand in der Kapillare o erreicht hat, wird durch den Hahn X (Stellung auf „steht") der weitere Luftzutritt abgesperrt. Die Niveaudifferenz des Quecksilbers in t und o gibt den Druck des komprimierten Gases an. Das Rückschlagschwimmerventil w ist oberhalb t angebracht, damit das Quecksilber aus dem Druckmesser nicht in die Pumpe fließen kann, wenn man das Quecksilber unvorsichtigerweise zu hoch steigen läßt[3]).

Hat man den Druck abgelesen, so läßt man das Quecksilber wieder fallen (Hahnstellung „fällt"), indem man den Dreiweghahn mit dem Stutzen u^1 und damit mit der Wasserstrahlpumpe verbindet.

Ablesung und Berechnung.

Die Ablesung des Druckes ist bei dem neuen Apparat durch zweckmäßig gewählte Teilung besonders erleichtert. Die Kapillaren o und t befinden sich vor einer Spiegelskala, welche in cm und mm geteilt ist. Die Kapillare o ist so abgepaßt, daß ihr Inhalt in dem Raum von 0—10 cm genau $^{10}/_{10\,000}$stel des Inhaltes der Kugel n beträgt.

Die Berechnung der Drucke ist dadurch sehr einfach und wird am besten an einigen Beispielen erläutert.

Stand des Quecksilbers in Kapillare o	Niveaudifferenz des Quecksilbers zwischen t u. o in cm	Gefundener Druck in cm
10	20	$\frac{10.20}{10\,000} = \frac{2}{100}$
7	3	$\frac{7.3}{10\,000} = \frac{2,1}{1000}$
1,5	8	$\frac{1,5.8}{10\,000} = \frac{1,2}{1000}$
0,1	1	$\frac{0,1.1}{10\,000} = \frac{1}{100\,000}$
0,1	0,1	$\frac{0,1.0,1}{10\,000} = \frac{1}{1\,000\,000}$

Das erste und letzte Beispiel geben auch zugleich den Meßbereich des Appartes an, der also von 0,2 mm bis $\frac{1}{1\,000\,000}$ cm reicht. Dieser Meßbereich kann natürlich nach Belieben verändert werden, wenn der Inhalt der Kapillare größer im Verhältnis zu Kugel n gewählt wird. Bei dem Verhältnis

$\frac{1}{100}$ ist der Meßbereich 2 mm bis $\frac{1}{100\,000}$ cm.

$\frac{1}{10}$ ist der Meßbereich 20 mm bis $\frac{1}{10\,000}$ cm.

In der oben beschriebenen Weise sind die Ablesungen an den Kompressionsdruckmesser nur zu deuten bei alleiniger Gegenwart von permanenten Gasen[4]). In diesem Falle hat das Mariottesche Gesetz Gültigkeit, d. h. die zwischen t und o abgelesenen Drucke sind umgekehrt proportional dem Volumen in o. Dasselbe ist auch der Fall bei gleichzeitiger Gegenwart gesättigter Dämpfe. Da sich diese bei der Kompression kondensieren, ohne ihren Druck zu vermehren, so bleibt ihr Druck über dem Niveau in o und t stets derselbe und gleicht sich deshalb aus. Es tritt demnach nur der Druck der neben den Dämpfen vorhandenen permanenten Gase, für welche das Mariottesche Gesetz Gültigkeit hat,

[2]) Bedingung dabei ist, daß der Dampf gesättigt ist, wie es bei Destillationen wohl im allgemeinen der Fall ist. Ablesung kleinerer Partialdrucke ungesättigten Dampfes siehe unten.

[3]) Ist dies geschehen, so kann man natürlich leicht durch Einstellen des Hahnes x auf „fällt" das Quecksilber zurückfallen lassen.

[4]) D. h. bei solchen Gasen oder Dämpfen, die sich unter den Versuchsbedingungen wie permanente Gase verhalten.

Digitized by Google

in die Erscheinung. Man würde also in diesen Fällen finden z. B.:

bei Skalenteil 8 in o eine Niveaudifferenz von 2 cm folglich
„ „ 4 „ „ „ „ „ 4 cm
„ „ 2 „ „ „ „ „ 8 cm

usw. — Jede Ablesung ergibt $\frac{16}{10\,000}$ Druck. —

Ganz anders ist das Bild, wenn keine permanenten Gase zugegen sind, sondern nur ungesättigte Dämpfe, z. B. Wasserdampf. Solange diese noch nicht den Sättigungszustand erreicht haben, verhalten sie sich auch wie permanente Gase. Nach Erreichung des Sättigungszustandes bleibt jedoch

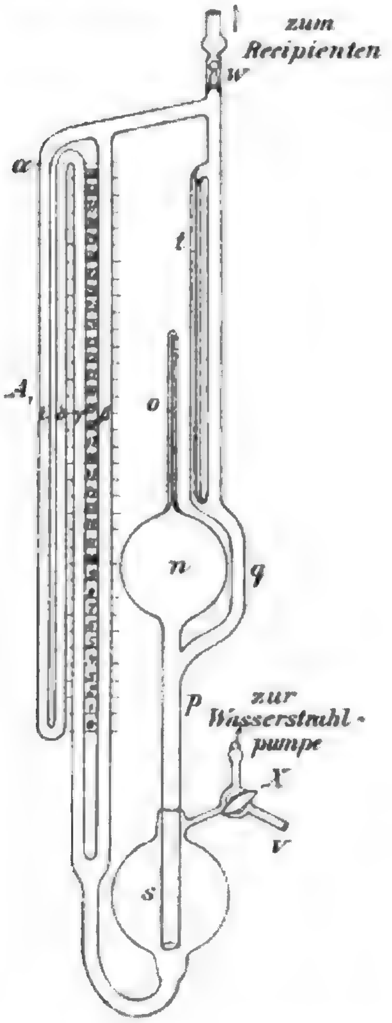


Fig. 3.

bei weiterer Verringerung des Volumens der Druck immer derselbe, da die gesättigten Gase sich kondensieren. Sei z. B. dieser Zustand durch die Kompression beim Skalenteil 8 erreicht mit einem Druck von 2 cm, so bleibt auch beim Skalenteil 4 derselbe Druck von 2 cm und auch beim Skalenteil 2 der Druck von 2 cm usw.

Wenn nun aber weder „umgekehrte Proportionalität zwischen Druck und Volumen", noch „gleichbleibender Druck unabhängig vom Volumen" beobachtet wird, so sind gleichzeitig permanente Gase und ungesättigte Dämpfe zugegen. Auch diese lassen sich bis zu einem gewissen Grade bestimmen mittels mehrerer Ablesungen bei verschiedenen Niveauständen in o und bei passenden Rauminhaltsverhältnissen von o und n, sowie bei passenden Überdrucken.

2. Neuartiges, abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum in Verbindung mit zwei Formen des abgekürzten Kompressionsmessers.

An Stelle des gewöhnlichen, abgekürzten Barometers A, welches die Fig. 1 und 2 zeigen, zeigt Fig. 3 ein anderes abgekürztes Barometer A_1 in Verbindung mit dem Kompressionsdruckmesser[5]).

Dieses abgekürzte Barometer A_1 hat den Vorzug, daß man jeden Augenblick selbst mit leichter

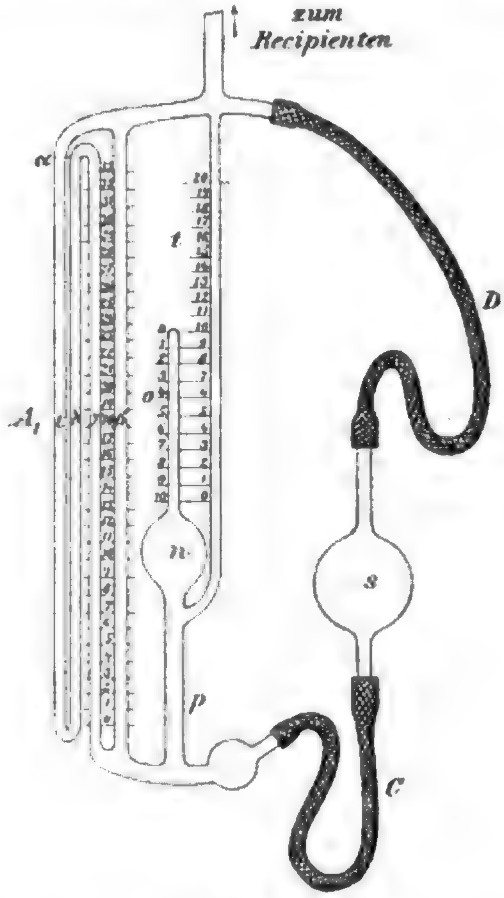


Fig. 4.

Mühe das absolute Vakuum über dem einen Schenkel herstellen kann, welches bekanntlich durch irgend einen Zufall leicht verdorben wird, was sonst jedesmal eine kostspielige und störende Reparatur nötig macht.

Die einfache Vorrichtung besteht aus dem dreimal U-förmig gebogenen Glasrohr $\beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$, welches unten bei η in das Gefäß s einmündet und oben unterhalb w in t mündet.

Das abgekürzte Barometer (Fig. 3) stellt man nun folgendermaßen her:

Man setzt die Quecksilberpumpe in der früher (diese Z. 18, 1565 [1905]) beschriebenen Weise (durch Anschließen der Wasserstrahlpumpe bei a und Lösen

[5]) Diese Einrichtung kann ebenfalls mit der Quecksilberluftpumpe zusammengestellt werden. Verfertiger: Bleckmann & Burger, Berlin, Johannisstr. 14.

Digitized by Google

der Feststellvorrichtung b nach dem Vorevakuieren) in Betrieb und sorgt durch Öffnen des Hahnes X nach u (Stellung „f ä l l t“) dafür, daß das Quecksilber in dem Druckmesser nicht emporsteigt. Man läßt die Pumpe so lange gehen, bis man an dem harten Anstoßen des Quecksilbers erkennt, daß die Luft schon stark verdünnt ist, und läßt dann einfach durch Drehen des Hahnes X auf „s t e i g t“ das Quecksilber in dem Druckmesser bis zum Ventil w emporsteigen, dadurch wird das Rohr $\beta\ \gamma\ \delta\ \varepsilon$ völlig mit Quecksilber ausgefüllt. Saugt man nun wieder das Quecksilber nach s zurück (Hahnstellung „f ä l l t“), so bleibt in dem U-förmigen Teile $\delta\ \varepsilon$ ein Quecksilberfaden liegen, und indem das Quecksilber bei α abreißt, entsteht über dem im Teile γ befindlichen Quecksilberniveau ein absolutes Vakuum.

Der Teil $\beta\ \gamma$ ist nunmehr ein abgekürztes Manometer, da über γ absolutes Vakuum ist und über β der in der Pumpe herrschende Druck lastet.

Eine Spiegelskala hinter $\beta\ \gamma$ erleichtert die Ablesungen. Die Differenz der Quecksilberhöhen in β und γ gibt den in dem Apparat herrschenden Gesamtdruck an (wie bei Fig. 2 das mit A bezeichnete abgekürzte Barometer).

Die Ablesungen an diesem Barometer kann man nun auf der ganzen Länge der Skala vornehmen, also ebensowohl wenn das Quecksilber unten steht und die Kompressionsdruckmessung außer Tätigkeit ist, als auch wenn das Quecksilber nach oben gestiegen und die Kompressionsdruckmessung in Tätigkeit ist. Damit keine Fehler durch die Wirkungen der Oberflächenspannung entstehen, müssen die Rohre genügend weit und von gleichem Durchmesser sein.

Eine etwas abweichende Konstruktion des zuletzt beschriebenen Apparates zeigt noch Fig. 4.

Die Bewegung des Quecksilbers wird hier ohne Benutzung einer Wasserstrahlpumpe durch Heben und Senken des Gefäßes s bewirkt, welches mittels der Schläuche C und D mit dem Apparat verbunden ist. Die Abkürzung des Druckmessers wurde in diesem Falle in der einfachsten Weise dadurch möglich, daß durch die Schlauchverbindung D über dem Quecksilberniveau in s auch nur der kleine im Rezipienten vorhandene Druck herrscht.

Diese Einrichtung wird nur da zu wählen sein, wo man keine Vorpumpe benutzen will, und wo kein äußerst tiefes Vakuum nötig ist, welches man wegen der Gummischläuche, welche nicht völlig luftdicht sind, nicht erzielen kann.

Als V a k u u m d e s t i l l a t i o n s v o r l a g e ist für manche Zwecke die nachfolgend beschriebene zweckmäßig.

Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen [1]).

Von Leo Ubbelohde.

Mitteilung aus dem kgl. Materialprüfungs-Amt.

(Eingeg. d. 7./3. 1906.)

Je tieferes Vakuum erreicht werden soll, um so größere Ansprüche müssen an die Luftdichtheit der Destillationsgefäße gestellt werden.

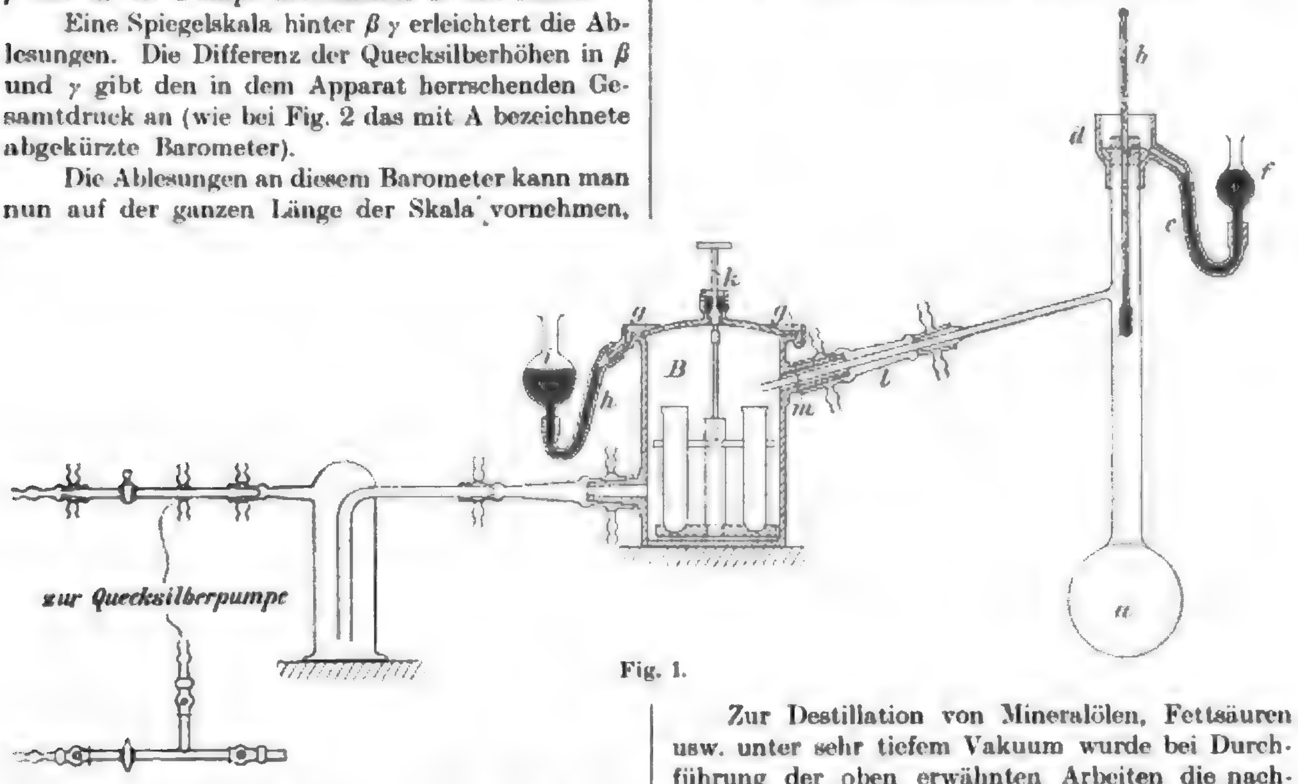


Fig. 1.

Zur Destillation von Mineralölen, Fettsäuren usw. unter sehr tiefem Vakuum wurde bei Durchführung der oben erwähnten Arbeiten die nachfolgend beschriebene Destillationsvorlage konstruiert.

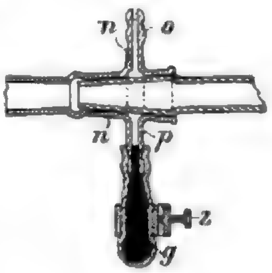


Fig. 2a.

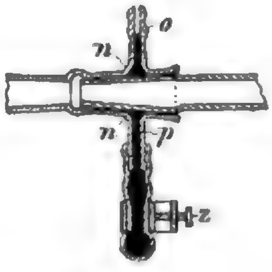


Fig. 2b.

Sie hat die Form der B r ü h l schen Vorlage. Sämtliche Verbindungen sind jedoch durch Glasschliffe hergestellt unter Anwendung verschiedener

[1]) Der Apparat und die Quecksilberverschlüsse sind geschützt. Verfertiger W a r m b r u n n, Q u i l i t z & C o., Berlin, Heidestr. und B l e c k m a n n & B u r g e r, Berlin, Johannisstr. 14/15.

Digitized by Google

neuartiger Quecksilberdichtungen, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie schnell und einfach zu öffnen und zu schließen sind, ohne daß Quecksilber aus- und eingefüllt werden muß.

Zum Betriebe wird die oben beschriebene Quecksilberpumpe mit abgekürztem Druckmesser für sehr kleine Drucke benutzt. Da die Vorlage durch die Quecksilberdichtungen vollkommen luftdicht ist, so kann man jeden kleinsten Druck in kurzer Zeit erzeugen und beliebig lange und vollkommen gleichmäßig erhalten.

In dem Halse des Destillationskolbens a (siehe Fig. 1) ist das Thermometer b durch den Gummistopfen c befestigt. Den oberen Teil des Halses umschließt eine Hülse d aus elastischem Gummi, welche noch über das obere Ende des Gummistopfens hinausragt und mittels des Ansatzrohres e mit dem Gefäß f verbunden ist. In dem Gefäß f befindet sich Quecksilber, welches durch Heben in die Hülse d fließt, alsdann den Gummistopfen bedeckt und luftdicht abschließt.

In ähnlicher Weise ist die Quecksilberdichtung des Deckels der Vorlage B ausgeführt. Rings um den Deckelschliff läuft eine Glasrinne g, welche durch den Gummischlauch h mit dem Gefäß i in Verbindung steht. Durch Heben des Gefäßes i tritt Quecksilber in die Rinne ein und schließt dadurch den Schliff luftdicht ab.

Der zum Vordrehen des die einzelnen Auffangegefäße enthaltenden Drehgestells durch den Deckel geführte Stab ist mit einer einfachen Quecksilberdichtung k gedichtet.

Die Verbindung zwischen der Vorlage B und dem Destillationskolben a ist mittels des Zwischenstücks l hergestellt. Durch einen einzelnen Schliff konnte die Verbindung nicht hergestellt werden, da infolge der plötzlichen Erwärmung bei Beginn der Destillation der Ansatz m an der aus gegossenem Glase bestehenden Vorlage zu leicht springt.

Die bei dem Zwischenstück l und an den übrigen horizontalen Schliffen angewandte Quecksilberdichtung zeigt in größerem Maßstabe Fig. 2a und 2b. Der Mantelteil des Schliffes besitzt etwa in der Mitte eine ganz herumlaufende, ringförmige Auswölbung n, die oben und unten mit den beiden Ansatzrohren o und p in Verbindung steht. An das untere Ansatzrohr p ist ein kleines Gummisäckchen q gehängt, welches mit Quecksilber gefüllt ist. Über das Gummisäckchen ist eine einfache Schraubenklemme geschoben. Nach Zusammenstecken des Schliffes wird durch Anziehen der Schraubenklemme der Gummisack zusammengedrückt und dadurch das Quecksilber nach oben gedrückt (Fig. 2b). Aus dem Rohr p tritt es in die ringförmige Wulst n, umschließt beim Höhersteigen den Schliff vollständig, bis es schließlich in das Rohr o eintritt. Soll der Schliff geöffnet werden, so läßt man zunächst das Quecksilber durch Zurückschrauben der Klemme wieder in das Säckchen zurückfließen (Fig. 2a) und kann dann den Schliff öffnen.

Untersuchungen mit dieser Vorlage sind im Gange.

Apparat zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf.

Von K. Beck.

Mitt. a. d. Labor. f. angew. Chemie der Universität Leipzig.

Der neue Dampfentwickler soll dem Bedürfnis abhelfen, schnell und jederzeit einen kontinuierlichen Dampfstrom zur Verfügung zu haben, und im be-

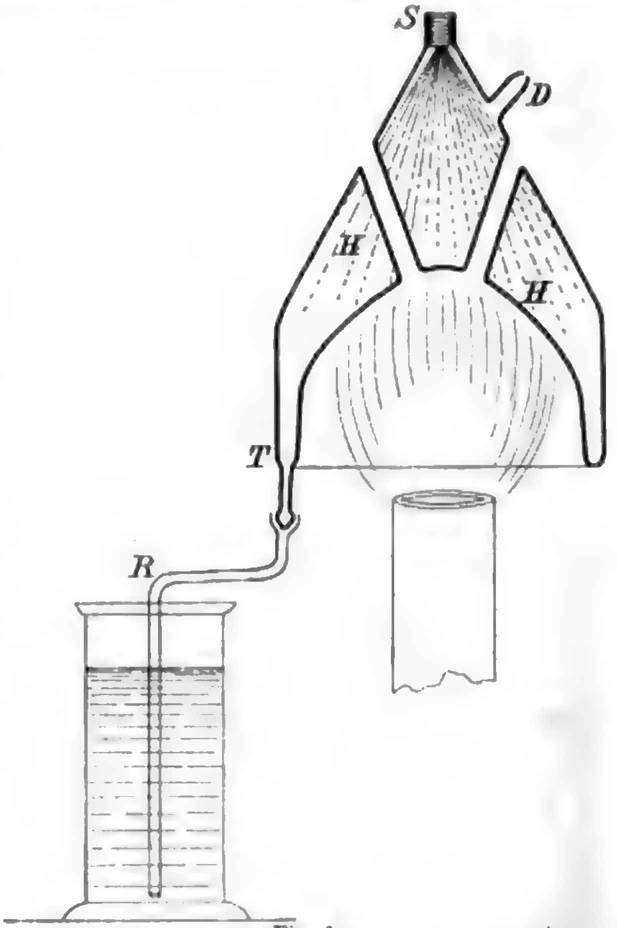


Fig. 1.

sondern die sonst üblichen Dampfentwickler aus Kupferblech, deren nachteilige Eigenschaften sich im Laboratoriumsbetrieb bei lebhafter Benutzung oft fühlbar machen, ersetzen.

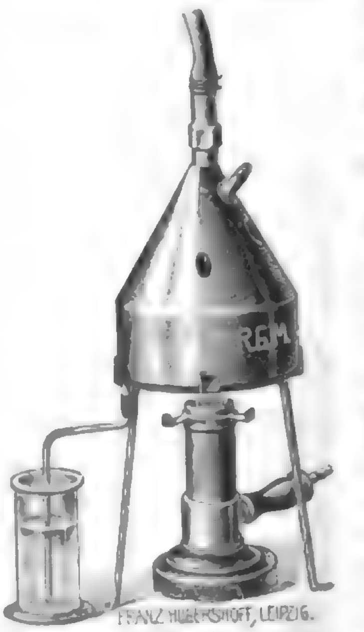


Fig. 2.

Der durch die beigefügte Skizze (Fig. 1) erläuterte Apparat ist in folgender Weise konstruiert. Das Wasser der Leitung, dem mit Hilfe einer Körtingschen Zerstäubungsdüse S eine große Oberfläche erteilt wird, gelangt in dem geheizten kleinen Kessel H bzw. an dessen Heizflächen zur Verdampfung. Das überschüssige und kondensierte Wasser fließt beständig durch T ab. Der Dampf entweicht durch den Tubus D. Um zu vermeiden, daß

Digitized by Google

der Dampf bei T entströmt, ist es erforderlich, einen hydrostatischen Druck vorzuschalten. Dies wird zweckmäßig dadurch erreicht, daß man das verlängerte Abflußrohr R bis an den Boden eines mit Überlauf versehenen Gefäßes bzw. eines gewöhnlichen Standzylinders führt. Bei Apparaten, welche nicht zum Transport eingerichtet werden sollen, empfiehlt es sich, einen Wasserverschluß in Gestalt eines U-Rohres von genügender Länge anzubringen.

Der Apparat kann entweder direkt oder mit Hilfe eines Druckschlauches bzw. Bleirohres an die Wasserleitung angeschlossen werden. Im letzteren Falle setzt man ihn auf einen Dreifuß von geeigneten Dimensionen.

Um einen Dampfstrom zu erzeugen, heizt man den Apparat kurze Zeit an. Hierauf öffnet man den Hahn der Leitung zunächst wenig und erhält einen kräftigen Dampfstrom, den man durch Regulierung der Gas- und Wasserzufuhr auch überhitzen kann. Wenn die Dampfentwicklung einmal lebhaft im Gange ist, kann man den Wasserhahn auch weiter öffnen. Erst bei starker Vermehrung des Wasserzuflusses erhält man an Stelle des Dampfstroms heißes Wasser, entsprechend der Eigenart des Apparats, von relativ hoher Temperatur (ca. 80°). Der Apparat, dessen Außenansicht durch Fig. 2 gegeben ist, ist aus Bronzeguß hergestellt und mittels eines aufgeschraubten Ringes abgedichtet. Er enthält keine Lötstellen und ist gegen Überhitzung durchaus unempfindlich. Geheizt wird derselbe unter Benutzung eines Ringbrenners, der eine ausreichend breite Flamme liefert.

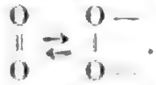
Die Herstellung der Apparate ist von der Firma F. H u g e r s h o f f in Leipzig übernommen worden.

Referate.

I. 1. Allgemeines.

F. Fischer und **F. Brachmer. Über die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht.** I. Mitteilung. (Berl. Berichte **38**, 2633—2639 [1905]. Berlin.)
Die ozonisierende Wirkung des Lichtes einer Quecksilberbogenlampe wächst mit der Lichtintensität der Lampe und ist von dem Grade der Kühlung des Gasstromes abhängig. Da niedrige Temperaturen günstig wirken, so wird auch reichlicher Ozon gebildet, wenn der Sauerstoffstrom den Ozonisator rasch passiert. Für die Ausführung der Versuche haben die Verff. eine Quecksilberbogenlampe mit Quarzeinsatz und Kühler konstruiert. Der Apparat ist in einer besonderen Abhandlung (Berl. Berichte **38**, 2630 [1905]) beschrieben und abgebildet. *Sieverts.*

Julius Meyer. Zur Theorie der Autoxydation. (J. prakt. Chem. [2] **72**, 278—296 [1905].)
Als wichtigstes Ergebnis der älteren Theorien über die ohne Zufuhr freier Energie verlaufenden Oxydationen, die Autoxydationen, ist die Ansicht T r a u b e s anzusehen, wonach sich der Sauerstoff zunächst als ganze Molekel an den autoxydablen Stoff anlagert. E n g l e r hat diesen Gedanken weiter durchgeführt, indem er eine teilweise Dissoziation der Sauerstoffmolekel annimmt:



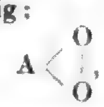
Wirkt auf diesen „geöffneten" Sauerstoff eine ungesättigte Substanz, z. B. atomarer Wasserstoff, so addieren sich beide:

$$-O-O- + 2H = H-O-O-H.$$

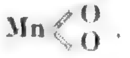
Nach dem Verf. ist jedoch ein Beweis für diese hälftige Dissoziation des Sauerstoffs nicht zu geben; auch ist die angeführte Formel für Wasserstoffsuperoxyd unwahrscheinlich, weil dieses nie anodisch bei der Entladung von Hydroxylionen gebildet wird, wohl aber kathodisch durch Einwirkung des Wasserstoffs auf Sauerstoff. Trotzdem kann man die E n g l e r sche Theorie beibehalten, wenn man voraussetzt, daß ein Atom der Sauerstoffmolekel bei der Autoxydation v i e r w e r t i g auftritt. Der Mechanismus der Autoxydation ist dann der folgende:

$$A + O_2 = A = O = O,$$

wo A ein oxydierbarer Stoff (Autoxydator) ist. Die Konstitution der „Moloxyde" (BaO_2 usw.) ist darnach nicht ringförmig:



sondern kettenförmig, während in den echten Superoxyden das Metall vierwertig wirkt, z. B.



Die Vorteile, die man bei Annahme eines vierwertigen O-Atoms gewinnt, werden an einigen Derivaten des ungesättigten Systems

$$O \equiv O <$$

dargelegt. Für die Formel des Wasserstoffsuperoxyds

werden seine Bildungsweise und die leichte Abspaltbarkeit der beiden H-Atome (Reduktionsvermögen) ins Feld geführt. Ozon erhält die Formel $O = O = O$ und entsteht in Übereinstimmung damit immer da, wo atomarer Sauerstoff auf molekularen wirkt. Ein O-Atom ist leicht wieder abspaltbar (Oxydationsvermögen). Mit dem Ozon tritt in Analogie das Schwefeldioxyd, dem die Formel $O = O = S$ zugeschrieben wird. Beide Stoffe sind Gase von eigentümlichem Geruch und entfärbenden Eigenschaften und besitzen schwachen Säurecharakter: dem Salz K_2SO_3 entspricht dann das Kaliumtetroxyd K_2O_4, das als K-Salz der Ozonsäure

aufzufassen ist. *Dr—*

R. Kempf. Oxydation von Ammoniak mittels Alkalipersulfat in alkalischer Lösung. (Berl. Berichte **38**, 3972—3974. 9./12. [29./11.] 1905. Berlin.)

Digitized by Google

Ammoniak wird in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur durch Persulfate zu Salpetersäure oxydiert. Bei einem Überschuß von Persulfat beträgt die Ausbeute an Salpetersäure 88% der Theorie. Salpetrige Säure bildet sich nur in sehr geringer Menge. Bei Gegenwart von Silbersalzen wird Ammoniak ausschließlich in Stickstoff übergeführt. (Marshall, Proc. Royal Soc. Edinburgh **23**, 163.) *Sieverts.*

R. Kempf. Oxydationen mit Silberperoxyd. (Berl. Berichte **38**, 3963—3971. 9./12. [29./11.] 1905. Berlin.)

I. Die Oxydation von Oxalsäure.

Silberoxyd, durch Einwirkung von Ozon oder auf elektrolytischem Wege hergestellt, ist in saurer Lösung ein höchst wirksames Oxydationsmittel. Nach Marshall (vgl. Chem. Centralbl. 1891, II. 840) bildet sich das Silberoxyd auch beim Vermischen einer Kaliumpersulfatlösung mit Silbernitratlösung, vermutlich tritt dabei Hydrolyse ein: $Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2$. Der Verf. fand, daß die Persulfatsilbersalzmischung wie das Silberperoxyd auf organische Substanzen, stark oxydierend wirkt: Benzol wird in Benzochinon, Oxalsäure zu Kohlendioxyd + Wasser oxydiert. Das Silberperoxyd wird dabei immer regeneriert, solange noch Überschwefelsäure vorhanden ist. Die Methode läßt sich zur titrimetrischen Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in Persulfaten verwenden. Sie vermeidet die Anwendung luftempfindlicher Flüssigkeiten; die meisten anderen oxydierenden Agenzien stören die Reaktion nicht. Ausführung: 0,2—0,3 g Persulfat werden mit 20—30 ccm $^1/_{10}$-n. Oxalsäure und einer Lösung von 0,2 g Silbernitrat in 20 ccm 10%iger Schwefelsäure 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann wird der Überschuß der Oxalsäure mit $^1/_{10}$-n. Permanganat zurücktitriert.

II. Die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat.

Ammoniumsalze werden in saurer Lösung durch Persulfatsilbernitratgemisch zu Salpetersäure oxydiert. Soweit die Überschwefelsäure nicht in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt, erfolgt die Oxydation nahezu quantitativ. Die energische Wirkung kommt dem Silberoxyd zu, nicht dagegen der Überschwefelsäure, dem Ozon, der Caroschen Säure und dem Wasserstoffsuperoxyd. Auch bei großem Überschuß von Persulfat gelingt es nicht, alles vorhandene Ammoniak zu oxydieren. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

Bericht der Erdstromkommission. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 773 [1905].)

Nach Darlegung des allgemeinen Arbeitsprogramms und Mitteilungen über die Wahl der Untersuchungsorte und Zeiteinteilung wird über die bisherigen Hauptergebnisse der in Straßburg und Dresden bereits ausgeführten Untersuchungen berichtet. Ein wertvolles Ergebnis der Straßburger Versuche ist die Erkenntnis der Zweckmäßigkeit (bzw. der Notwendigkeit der Beschaffung) günstigerer Rückleitungsverhältnisse. In Dresden sind bisher Korrossionen fast nur an Bleirohren (Hausanschlüssen), welche die Schienen kreuzen, beobachtet worden. Es hat sich auch gezeigt, daß ein Ersatz der blanken Leitungen durch isolierte vorteilhaft ist. *—g.*

J. H. van't Hoff. Geologisches Thermometer. (Z. f. Elektrochem. **11**, 709—710. 27./10. 1905. Berlin.)

Bei seinen Studien über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen hat der Verf. gefunden, daß sich die verschiedenen Salzmineralien, je nach der Temperatur, in verschiedenen Formen abscheiden können. Bei höherer Temperatur entstehen immer die wasserärmeren Formen (z. B. Thenardit, Na_2SO_4) bei tieferer die wasserreicheren (z. B. Glaubersalz, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$). Die wasserarmen haben das gemeinsame Merkmal, mit Wasser angerührt wie der Stuckgips abzuhärten. Von Einfluß auf die Bildungstemperatur der verschiedenen Formen sind die begleitenden Salzmineralien: sie drücken die Bildungstemperatur herab. Es läßt sich die untere Temperaturgrenze ermitteln, bei der sich die Salzmineralien noch gebildet haben können; sie liegt z. B. für Astrakamit bei 5°, für Glauberit bei 10°, für Kieserit bei 18°, für Borax bei 34° usw. Noch weiter kommt man bei Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf das Nebeneinanderauftreten, die sogenannte Paragenese der Mineralien. Unter Anwendung der hierauf bezüglichen Versuchsergebnisse des Verf. ergeben sich z. B. für folgende Mineralien ihre Bildungstemperaturen: 1. Glauberit oberhalb 10°, 2. Langbeinit oberhalb 37°, 3. Loeweit oberhalb 43°, 4. Vanthoffit oberhalb 46°, 5. Loeweit und Glaserit oberhalb 57°, 6. Loeweit und Vanthoffit oberhalb 60°, 7. Kieserit und Chlorkalium oberhalb 72°. Daß auch jetzt noch eintrocknende Salinen bei einfacher Sommerhitze Temperaturen bis über 70° annehmen können, ist von Kalescinsky festgestellt worden. *Dr—*

William Ramsay. Ein neues Element, das Radiothorium, dessen Emanation identisch mit der des Thoriums ist. (Moniteur Scient. 4, **20**, 58—60. September 1905 [Januar 1906]. London.)

In einem neuen Mineral von der Insel Ceylon, das von Dunstan Thorianit genannt worden ist, wurden vom Verf. beträchtliche Mengen Helium gefunden. (in 1 g 9 ccm Helium, während Cleveit nur 2,5 ccm liefert). Es ist deshalb die Verarbeitung von 250 kg des Minerals in Angriff genommen worden. Hierbei zeigte es sich, daß der Thorianit außer sehr geringen Mengen Radium noch ein neues radioaktives Element enthält, das die für Thorium charakteristische Emanation liefert und daher Radiothorium getauft wurde. Die Abtrennung der neuen radioaktiven Substanz (ausgeführt von Dr. Hahn) bot ziemlich bedeutende Schwierigkeiten. Sie reichert sich in den letzten Mutterlaugen von den Kristallisationen des Baryum- und Radiumbromids an und wird daraus durch Fällen mit Ammoniak als Hydroxyd gewonnen. Die weitere Reinigung geschieht durch fraktionierte Fällung als Hydroxyd oder als Oxalat. Das Radiothorium gleicht im chemischen Verhalten sehr den seltenen Erden, gibt ein unlösliches Oxalat (in Ammoniumoxalat nicht löslich, aber löslich in verd. Salzsäure) und liefert ein Hydroxyd, das dem des Aluminiums oder Thoriums gleicht. Das Sulfat ist löslich. Die Aktivität der in noch nicht ganz reinem Zustande erhaltenen

Digitized by Google

Substanz ist sehr bedeutend; die Menge der Emanation ist über 100 000 mal so groß als die des Thoriums. Die Emanation ist im Gegensatz zu der des Radiums leichter als Luft, sie wurde ferner als deutlich verschieden erkannt von der des Aktiniums oder Emaniums. Es ist ziemlich sicher, daß die Aktivität des Thoriums auf einer Beimengung von Radiothorium zurückzuführen ist, auch ist es wahrscheinlich, daß das im Thorianit enthaltene Helium dem Radiothorium seine Entstehung verdankt.

Dr—

C. Engler. Über die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden. (Z. f. Elektrochem. **11**, 714—721. 27./10. 1905. Karlsruhe.)

Mittels eines vom Verf. konstruierten Apparats wurde die Radioaktivität der Quellwasser von Baden-Baden gemessen. Die stärkste Aktivität zeigte die Büttquelle, die zugleich die kälteste ist; sie ist um so weniger aktiv, je stärker sie fließt, was durch eindringende Tagewässer erklärt werden kann. Der an den Quellaustritten der verschiedenen Thermen abgesetzte Schlamm zeigt ebenfalls Aktivität, die jedoch bei den verschiedenen Schlammsorten außerordentlich wechselt. Häufig ist ein Mangangehalt des Schlamms mit der Radioaktivität verbunden. Die chemische Untersuchung des Schlamms, die eine möglichst vollkommene Abtrennung und Reinigung der radioaktiven Substanzen bezweckt, ist noch nicht abgeschlossen. Doch ist jetzt schon Radium mit Sicherheit nachgewiesen, außerdem wurde aber auch nach Abtrennung des Radiums ein stark aktiver Niederschlag mit NH_3 erhalten, dessen induzierte Aktivität mit der durch Thorium induzierten dieselbe Abklingungskurve besitzt. Es scheint demnach der von H a h n und S a c k u r beobachtete stark aktive Begleiter des Thoriums vorhanden zu sein. Uran und Thor aber konnten selbst mit den schärfsten Methoden nicht nachgewiesen werden. Dieser Umstand braucht nicht gegen das durch gute Gründe geforderte Zusammenvorkommen der radioaktiven Substanzen mit den beiden genannten Metallen in der Natur zu sprechen, da es sehr wohl denkbar ist, daß die auslaugenden Quellwässer das Uran und Thor in den Gesteinsschichten zurückgelassen haben. Es ist wahrscheinlich, daß die radioaktiven Stoffe der Badener Thermen nicht aus großen Tiefen der Erde heraufdringen, sondern den oberen Verwitterungsschichten entstammen.

Dr—

G. Magri. Über die Radioaktivität des heißen Schlammes der Begni di Lucca. (Rendiconti Società chimica di Roma, IV, 2 [1905].)

Der heiße Schlamm, welcher in den Bädern von Lucca soviel therapeutische Anwendung findet, besitzt nach Versuchen des Verfs. bemerkenswerte radioaktive Eigenschaften. Es wurde gefunden, daß 3500 g solcher Schlammes dieselbe Wirkung wie 100 g Pechblende besitzen. Er wirkt auf photographische Platten und ist fähig, induzierte Radioaktivität zu erzeugen. Von den bis jetzt untersuchten warmen Schlammsorten ist dieser ohne Zweifel derjenige, welcher die stärksten radioaktiven Eigenschaften besitzt.

Bolis.

Otto Brill. Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden. (Z. anorg. Chem. **47**, 464—476. 20./11. [11./10.] 1905. Göttingen.)

Der Verf. hat mit der N e r n s t schen Mikrowage festgestellt, daß die normalen Sulfate des Yb, Er, Y, Sa und La sich erst beim Erhitzen auf ca. 480° bilden. (K r ü s s hatte 350° angegeben.) Das Erhitzen und Wägen geschah in derselben Weise wie bei der Untersuchung über die Dissoziation der Erdalkalicarbonate. (Z. anorg. Chem. **45**, 275 [1905], ref. diese Z. **19**, 340 [1906]). Durch stärkeres Erhitzen konnte die Existenz basischer Sulfate nachgewiesen werden. Bei 1150° sind sämtliche Sulfate in Oxyde übergeführt. Durch 10 Minuten langes Erhitzen auf ca. 480° und Wägen auf der Mikrowage, darauf folgende Erhitzung auf 1150° und abermalige Wägung läßt sich das A t o m g e w i c h t s e l t e n e r E r d e n u n d i h r e r G e m i s c h e rasch und sicher bestimmen.

Sieverts.

Otto Ruff und **O. Johannsen. Die Siedepunkte der Alkalimetalle.** (Berl. Berichte **38**, 3601—3604. 11./11. [26./10.] 1905. Danzig.)

Wenigstens je 25—30 g der Alkalimetalle wurden aus einer eisernen Retorte in einem R ö ß l e r schen Gasofen bei Atmosphärendruck destilliert. D a s E i s e n w u r d e d a b e i n i c h t a n g e g r i f f e n. Die gefundenen Werte sind (760mm)

Cäsium	670°	Kalium	757,5%
Rubidium	696°	Natrium	877,5%

Das Lithium konnte in dem Apparat nicht zum Sieden gebracht werden; seine Siedetemperatur wird wahrscheinlich oberhalb 1400° liegen.

Sieverts.

O. Bauer. Beitrag zur Kenntnis des Baryumoxyds und seiner Hydrate. Die Darstellung eines neuen Hydrats. (Z. anorg. Chem. **47**, 401—420. 20./11. [29./9.] 1905. Freiberg i. S.)

Das Handelsprodukt: Baryum oxyd. hydric. puriss. crist. enthält nur etwa 0,2—0,3% Verunreinigungen (K_2O, Na_2O, SrO, MgO, Al_2O_3, CO_2). Wenn das als Zwischenprodukt benutzte BaO durch Glühen von Carbonat mit Holzkohle hergestellt war, enthält das Hydrat außerdem Spuren von Fe_2O_3 und $Ba_2Fe(CN)_6$, das sich durch Umkristallisieren nicht entfernen läßt. War das Baryumoxyd aus Nitrat gewonnen, so zeigt das Baryumoxydhydrat diese Verunreinigungen nicht. Produkte von beiderlei Herkunft gaben dem Verf. die gleichen Resultate.

Erhitzt man das Oktohydrat: $Ba(OH)_2 8H_2O$, so schmilzt es bei 78° (732 mm Barometerstand), bei weiterer Wärmezufuhr kommt die Masse bei 103° ins Sieden, der Siedepunkt steigt bis 109°. Bei dieser Temperatur und einem Gehalt der Lösung von 61,44% BaO beginnt die Abscheidung eines n e u e n H y d r a t s $Ba(OH)_2 . 3H_2O$. Es bildet rhombische Kristalle, die der Verf. auch gemessen hat. Sie verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft und im Exsikkator 2 Mol. Kristallwasser. Unter Wasser zerfällt das Trihydrat, wenn es im Überschuß vorhanden ist, in ein weißes Pulver, die Lösung zeigt dann dieselbe Konzentration wie in Berührung mit dem Oktohydrat als Bodenkörper. Die Siedeversuche mit den konz. Lösungen wurden in einem Eisenblechgefäß vorgenommen. Porzellan, emaillierte Gefäße, selbst Platin[1]) werden von hocherhitztem $Ba(OH)_2$

[1]) Vgl. hierzu B r i l l, Z. anorg. Chem. **45**, 282 (1905); s. Ref. diese Z. **19**, 340 (1906). *D. Ref.*

Digitized by Google

angegriffen. Zwischen 103 und 109° läßt sich die Konzentration der Lösung sehr genau aus dem Siedepunkt bestimmen (s. die Tabelle im Original). Das Monohydrat, $Ba(OH)_2H_2O$, geht bei dunkler Rotglut in ruhig schmelzendes $Ba(OH)_2$ über. BaO wird erst in hellster Weißglut gebildet. Zum Schluß werden die Eigenschaften der Baryumoxydhydrate mit denen des Calcium- und Strontiumhydroxyds zusammengestellt. *Sieverts.*

A. Smits. Über die relativen Dampfspannungen der drei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen. (Berl. Berichte **38**, 4027—4033. 29./12. [11./11.] 1905. Amsterdam.)

Der Verf. weist nach, daß sich aus den Versuchen von Schenck und Heller (Berl. Berichte **38**, 2139 [1905], ref. diese Z. **19**, 530 [1906]) die relativen Dampfspannungen der drei Kohlenstoffmodifikationen berechnen lassen. Sie sind den Gleichgewichtsdrucken direkt proportional. Die von Schenck und Heller für Diamant und amorphen Kohlenstoff gemessenen Drucke sind keine eigentlichen Gleichgewichtsdrucke; bei langer Dauer der Versuche wäre für das benutzte Temperaturintervall der dem Graphit als der stabilen Form zukommende Druck erreicht worden. *Sieverts.*

W. Allner. Zur Kenntnis der Bunsenflamme. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 1035—1041, 1057 bis 1066, 1081—1086, 1107—1112 [1905].)

Die Arbeit ist eine Fortsetzung einer früheren Arbeit von Haber und Richardt (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **47**, 809 [1904]), in welcher u. a. zum ersten Male eine Methode angegeben wurde, um direkt aus einer einzigen Analyse die Temperatur im Innenkegel der entleuchteten Bunsenflamme bei Anwendung von Leuchtgas und Leuchtgas-Kohlensäuregemischen zu bestimmen.

Es wurde eine Reihe von Flammen „gespalten" und die Bestimmung der aus dem abgesonderten und entleuchteten Innenkegel entstehenden Verbrennungsprodukte quantitativ durchgeführt. Gleichzeitig wurde auf thermoelektrischem Wege die Temperatur solcher Flammen gemessen und in einigen Fällen auch aus der Differenz der Verbrennungswärmen des Anfangs- und Zwischengases und den spezifischen Wärmen nach Malard und Le Chatelier die kalorimetrische Temperatur berechnet. Mit Hilfe dieser Beobachtungen wurde geprüft, ob sich im Innenkegel der Flamme das Wassergasgleichgewicht herstellt, und ob es im Abkühlungsgebiet eine Verschiebung erleidet.

Die Resultate, welche Haber und Richardt bei Leuchtgas und Leuchtgas-Kohlensäure erhalten hatten, konnten zunächst bei denselben Gasen bestätigt werden.

Die Kohlensäure-Wasserstoffflamme, von der schon Haber und Richardt vermutet hatten, daß sie das Gleichgewicht nicht liefern würde, zeigte in der Tat kein Gleichgewicht, aber auch die Kohlenoxyd-Wasserstoffflamme lieferte ein solches nicht. Die Erscheinung ist jedenfalls darin begründet, daß beide Flammen für die Gleichgewichtseinstellung zu kalt sind. Daneben ist die Möglichkeit zu beachten, daß die Mitverbrennung eines Kohlenwasserstoffs zur raschen Gleichgewichtseinstellung notwendig sein mag.

Die Gleichgewichtseinstellung konnte ferner nachgewiesen werden bei den Flammen von Methan-Wasserstoff, Methan-Wasserstoff-Kohlensäure, Benzol-Wasserstoff und Benzol-Wasserstoff-Kohlensäure.

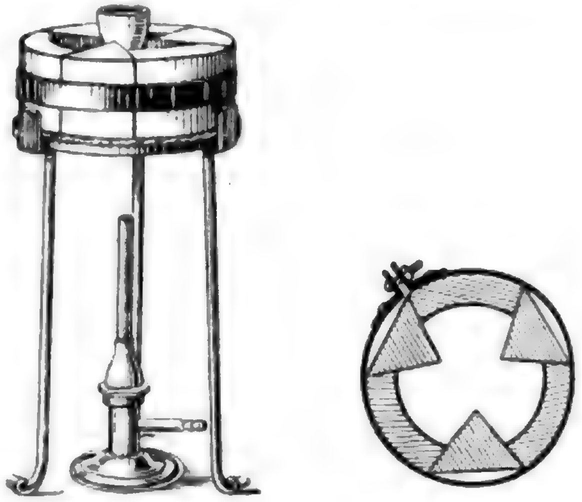
Besondere Schwierigkeit hat die Untersuchung der Flamme des reinen Benzols. Sowohl bei Verwendung feuchter, wie bei trockener Luft zeigte sich die Eigentümlichkeit, daß die Konstante wesentlich geringer gefunden wurde, als der Temperatur der Innenflamme entsprach, wenn die Gase aus dem oberen Teil der Flamme (der Abkühlungszone) entnommen wurden, daß dagegen eine Probeentnahme aus der unteren Flamme eine der Temperatur entsprechende wesentlich höhere Konstante lieferte.

Es muß daraus geschlossen werden, daß bei Temperaturen in der Nähe von 2000° die Reaktionen im freien Gasraum sich schon mit relativ großer Geschwindigkeit vollziehen, daß also die Konstante im Abkühlungsgebiet eine Verschiebung erfährt. *—g.*

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Alfred Kette. Ein neues Tiegeldreieck (Glühring). (Chem.-Ztg. **29**, 1208—1209. 22./11. 1905.)

Der aus feuerfestem Material konstruierte Glühring eignet sich besonders zu längeren Erhitzungen



auf hohe Temperaturen, z. B. von $CaCO_3$, Zement und dgl. Die Konstruktion ist aus beistehender Figur ersichtlich. Der Tiegel ruht auf den drei inneren oberen Prismenecken. Die Prismen selbst sind leicht auswechselbar, und da sie gleichseitig sind, lassen sich die sechs Ecken jedes einzelnen Prismas miteinander vertauschen. Es bleibt daher nach Beschädigung einzelner Ecken der ganze Apparat noch brauchbar. Da der Glühring selbst als Schornstein wirkt, werden die zerstiebenden Flammenstrahlen immer wieder zum Tiegel zurückgeworfen, besonders wenn man über den Glühring noch einen „Aufsatzring" legt. Der Glühring gestattet rasch die Erzielung hoher Hitzegrade; ein Platintiegel z. B. nimmt in kürzester Zeit eine Temperatur von 1300° an. — Der Glühring ist

Digitized by Google

nebst den Aufsatzringen von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München zu beziehen. *Liesche.*

E. C. Woodward. Laboratorium-Muffelofen. (Mining-Reporter **52**, 419. 26./10. [1905].)

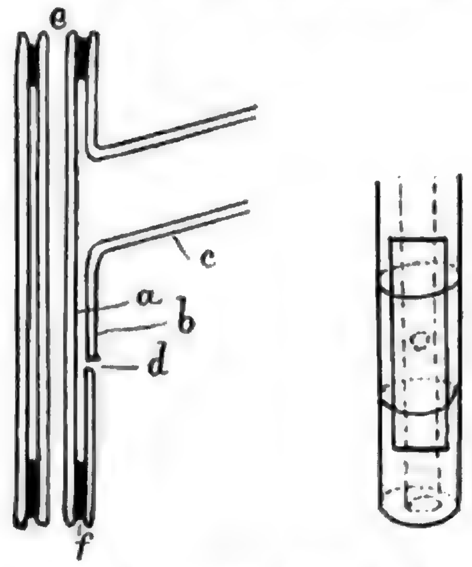
Die Besonderheiten des von Woodward, Chemiker in Colorado Springs, Colorado, konstruierten Ofens bestehen darin, daß die beiden Muffeln nicht, wie gewöhnlich, übereinander, sondern nebeneinander angeordnet sind. Nur die eine Muffel befindet sich direkt über dem Feuerkasten, der daher auch weniger Heizmaterial beansprucht, als wenn beide Muffeln direkt von hier aus geheizt würden. Der Abzug befindet sich zur Seite des eigentlichen Ofens, und die Verbrennungsgase umspülen auf ihrem Wege nach dem Zuge die andere Muffel. Der Wärmeverlust ist infolge dieser Anordnung geringer als in den gewöhnlichen Öfen, in welchen die Gase direkt nach oben entweichen. Der Kohleverbrauch stellt sich bei 7—8stündiger Arbeitszeit am Tage auf ungefähr 2268 kg. *D.*

L. L'hôte. Über den Gebrauch von Nickelgefäßen im Laboratorium. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 253—254. 15./7. [1905].)

Tiegel und Schalen aus Reinnickel werden von konz. oder verd. Mineralsäuren angegriffen, doch sind sie gut brauchbar für Alkalischmelzen; in einer Gasflamme zur Rotglut erhitzt, nehmen sie Kohlenstoff auf und ändern ihr Gewicht, so daß sie für quantitative Veraschungen usw. nicht ohne weiteres brauchbar sind. Galvanisch vergoldete Nickeltiegel erwiesen sich aber sehr widerstandsfähig gegen Säuren; Erhitzen auf hohe Temperaturen muß aber auch hier vermieden werden. Erhitzt man Nickeltiegel im Muffelofen, so findet, nachdem sich einmal eine Oxydschicht gebildet hat, eine Gewichtsänderung nicht mehr statt. Platinierte Nickeltiegel waren wenig haltbar. *V.*

G. A. Roush. Ein neues Mundstück für Waschflaschen. (Chem. Eng. **2**, 354—357. Oktober 1905. Thomas, Alabama.)

Das am zweckmäßigsten aus Glas hergestellte Mundstück besteht aus einer inneren Röhre a, einer äußeren Röhre b, einer Seitenröhre c und



einer Öffnung d, welche durch ein Ventil aus leichtem Gummi verschlossen werden kann und nicht mehr als 3 mm Durchmesser haben soll. Die Verbindungen e und f stellt man am besten aus Gummi her. Beim Gebrauch wird das Mundstück in den Korken der Waschflasche in der gewöhnlichen Weise eingesetzt und das Ventil über der Öffnung eingestellt. Die innere Röhre wird bei e durch Pressen mit einem Finger verschlossen, worauf die Luft eingeblasen wird; das Ventil d verhindert, daß dieselbe in den Mund zurückkehrt. Benutzt man heißes Wasser, so empfiehlt es sich, ein Stückchen von einem leichten Gummischlauch über e zu streifen, so daß man die Öffnung verschließen kann, indem man denselben nach einer Seite biegt. Die Finger kommen auf diese Weise nicht in Berührung mit dem entweichenden heißen Dampf. *D.*

Robert Job. Ein Apparat zur Erzielung schneller Lösungen. (Chem. Eng. **2**, 353. Oktober 1905. Reading, Pensylvanien.)

Der Apparat ist von dem Verf., der als Chemiker der Philadelphia und Reading Railway Co. tätig ist, für Kohlenstoffbestimmungen durch Auflösung von Stahlspänen in Kupfer- und Kaliumchlorid, ersonnen worden und beruht darauf, daß Luft durch eine Glasröhre in den unteren Teil eines spitzen Kelchglases, welches die Späne und die Lösung enthält, eingeblasen wird. Die Luft wird in einer großen, teilweise mit Wasser gefüllten Flasche gewaschen und gelangt durch den mehrfach durchbohrten Gummistopfen in die obengenannten Kelchgläser. Es kann so eine größere Reihe von Bestimmungen gleichzeitig in Angriff genommen werden. Der Luftdruck läßt sich für jedes einzelne Kelchglas durch ein eingeschaltetes Gummischlauchstück mit Quetschhahn beliebig regulieren. Die einfache Anordnung ist natürlich auch für andere, ähnliche Zwecke gut verwendbar. *D.*

A. Wohl und **M. S. Losanetsch. Über die Benutzung der Luftabsorption nach Dewar für die Destillation im hohen Vakuum und eine verkürzte Form des MacLeodschen Vakuummessers.** (Berl. Berichte **38**, 4149—4154. 29./12. [14./12.] 1905. Danzig.)

Die Verff. benutzen die von Dewar entdeckte und empfohlene Methode zur Herstellung hoher Vakua mit Kohle und flüssiger Luft. Im Vakuum ausgeglühte Holzkohle absorbiert bei Kühlung mit flüssiger Luft sehr reichlich Gase. Noch wirksamer ist, wie die Verff. feststellten, „extrahierte Blutkohle I", die nicht einmal ausgeglüht zu werden braucht. Verzichtet man auf eine Messung des Vakuums, so wird an den zu evakuierenden Apparat mittels T-Stück und Gummischlauch die Vorlage und das Absorptionsgefäß mit 20—30 g Blutkohle angeschlossen; beide werden mit flüssiger Luft gekühlt. Es wird zweckmäßig mit der Wasserstrahlpumpe vorsichtig auf ca. 20 mm vorgepumpt. Absolute Dichtigkeit des Apparates ist nicht notwendig. Ist die Kohle gesättigt, so braucht man sie nur auf Zimmertemperatur zu erwärmen, um sie wieder gebrauchsfertig zu machen. Die mit fester Kohlensäure und Äther erreichte Temperatur (—80°) reicht für denselben Zweck nicht aus. Soll der Druck gemessen werden, so wird der Apparat durch Schliffe mit einem MacLeodschen Vakuummesser verbunden, den die Verff. in eine

Digitized by Google

handliche Form gebracht haben. Es muß hier auf die Zeichnung und die Beschreibung im Original verwiesen werden. Ein 2 l-Kolben wurde mit dieser Anordnung in 15 Minuten bis auf 0,012 mm, in 30 Minuten bis auf 0,006 mm ausgepumpt, trotzdem der Apparat in keinem Falle absolut dicht war. Die Methode hat vor der von Fischer und Harries (Berl. Berichte **35**, 2158 [1902]) den Vorzug, daß sie Ölpumpen und Quecksilberpumpen entbehrlich macht, die Methode von Erdmann (Berl. Berichte **36**, 3456 [1903] und diese Z. **17**, 620 [1904]) erfordert dagegen ganz luftfreies Kohlendioxyd und sehr gute Dichtung. *Sieverts.*

V. Castellana. Eine neue Reaktion der Borsäure. (Gaz. chim. ital. **36**, I, 108 [1905].)

Wie bekannt, ist die Prüfung auf Borsäure nicht immer sehr sicher, da sie besonders durch Gegenwart von Kupfer, Chloraten, Eisensalze, Chlorwasserstoffsäure je nach der angewendeten Reaktion gestört werden kann. Verf. hat gefunden, daß, wenn man in einem Probierrohre die zu prüfende Substanz mit einem Überschusse von äthylschwefelsaurem Kalium erwärmt und die entwickelten Dämpfe entzündet, man eine Flamme erhält, deren Ränder intensiv grün sind. Die Reaktion ist sehr empfindlich. *Bolis.*

J. A. Muller. Über die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in den Cyaniden. (Bll. Soc. chim. Paris (3) **33**, 951—953. September 1905.)

Verwandt wird zu den Verbrennungen ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr von 87 cm Länge und 15 mm innerem Durchmesser. In das Rohr wird eine 26 cm lange Schicht von Kupferoxyd gebracht, die an der einen Seite durch einen Stopfen von Platinschnitzeln, an der anderen durch eine Rolle Kupferdrahtnetz von 16 cm Länge festgehalten wird. Die zu verbrennende Substanz befindet sich in einem Platinschiffchen von 117 mm Länge, 12 mm Breite und 6,5 mm Tiefe und wird mit einem Gemisch von 83 T. Kaliumbichromat, das vorher geschmolzen und pulverisiert wurde, und 13 T. Bleichromat bedeckt, so daß das Schiffchen fast ganz gefüllt ist. Kohlenstoff und Wasserstoff werden in einem langsamen Luftstrom verbrannt. Die Verbrennung dauert 1 Stunde 50 Minuten. Für die Bestimmung des Stickstoffs wird dasselbe Verbrennungsrohr und das in gleicher Weise beschickte Schiffchen benutzt unter Überleiten eines Kohlensäurestroms. Die Resultate sind befriedigend. *Wr.*

E. Jordis und **W. Ludewig. Über Silikatanalyse. II.** (Z. anorg. Chem. **47**, 180—189. 20./10. [16./8.] 1905. Erlangen.)

Die in der ersten Mitteilung von Jordis (s. diese Z. **19**, 485 [1906]) für die Analyse der Silikate gestellten Fragen werden von den Verff. weiter behandelt. Bei einer großen Anzahl von Analysen wurden folgende vom gewöhnlichen Gange abweichende Maßregeln beobachtet: 1. Die wie üblich abgeschiedene Kieselsäure wurde nach dreimaligem Abrauchen mit konz. Säure noch zweimal mit Wasser zur Trockne gebracht, um die Mineralsäure möglichst zu entfernen. 2. Die Proben wurden 2 Stunden bei 140° getrocknet, um sie leichter aus der Platinschale entfernen zu können. 3. Die abgekühlte Schale wurde mit einem Uhrglas bedeckt und dann vorsichtig höchstens lauwarmes Wasser zugegeben. Es wurde so das beim Aufnehmen der Substanz häufig beobachtete Spritzen völlig vermieden. 4. Die nur mit Wasser aufgenommene Masse wurde einige Zeit digeriert und viermal mit Wasser dekantiert. Auf dem Filter wurde die Kieselsäure zehn- bis zwölfmal mit heißem Wasser ausgewaschen. Dabei ging, je nach Art der gegenwärtigen Basen, mehr oder weniger Kieselsäure durchs Filter, ohne sich im Filtrat wieder abzuscheiden. Bei reinen Baryumsilikaten ging fast keine Kieselsäure ins Filtrat über, bei Strontiumsilikaten bis 1,0%, bei Calciumsilikaten bis 15% der vorhandenen Kieselsäure. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalien stiegen für Baryum, Strontium- und Calciumsilikate die durchs Filter gehenden Mengen auf 20, 18 und 22,5% SiO_2. Auf die theoretischen Betrachtungen der Verff. zu dieser Beobachtung soll hier nicht eingegangen werden. 5. Kieselsäure und Basen wurden wie gewöhnlich zur Wägung gebracht. Die Basen waren höchstens spurenweise mit SiO_2 verunreinigt. Die Fällung des Calciums als Oxalat gelang nur aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium, sonst wurde ein gallertartiges Silikat abgeschieden. 6. Die Endfiltrate wurden in breiten Bechergläsern zur Trockne eingedampft, der Rückstand wurde zur Abscheidung der Kieselsäure wieder nach eben beschriebener Methode behandelt.

In einer Tabelle werden die Resultate von 286 Silikatanalysen zusammengestellt. Die Fehler sind durchweg sehr klein. — Für die Praxis der Analyse ergibt sich die Forderung, mit salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen. Das von dem SiO_2 zurückgehaltene Chlor bildet eine Fehlerkompensation gegen die Löslichkeit. Für genaue Analysen bleibt es trotzdem unerläßlich, die Filtrate sorgfältig auf SiO_2 zu prüfen. Die von Kehrmann und Flürschheim behauptete Flüchtigkeit der Kieselsäure (vgl. dazu die Ref. in dieser Z. **19**, 485 [1906]) wird von den Verff. auf Grund von drei besonderen Versuchen bestritten. *Sieverts.*

J. Meisenheimer und **F. Heim. Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure.** (Berl. Berichte **38**, 3834—3837. 25./11. [14./11.] 1905. Berlin, Landwirtsch. Hochschule.)

Die Verff. bestimmen salpetrige Säure und Salpetersäure, indem sie beide nacheinander in Stickoxyd überführen nach den Gleichungen:

1. $HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$;
2. $HNO_3 + 3FeCl_2 + 3HCl = NO + 3FeCl_3 + 2H_2O$.

Die Bestimmung des Nitrits wird in einem 50 ccm-Rundkölbchen mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen ausgeführt. Durch die erste Bohrung wird ein Strom luftfreien Kohlendioxyds in die Flüssigkeit geleitet, durch die zweite ragt das durch einen Quetschhahn verschließbare Rohr eines Trichters in den Kolben, durch die dritte ein Ableitungsrohr, dessen Spitze unter ein mit 12%iger Natronlauge gefülltes Endiometer führt. Nachdem der Kolben ganz mit CO_2 gefüllt ist, läßt man zu der schwach alkalischen Lösung des Nitrits aus dem Trichterrohr

Digitized by Google

10—15 ccm 5%ige Jodkaliumlösung und ebensoviel verd. Salzsäure fließen. Die Reaktion wird durch Erwärmen bis zum eben beginnenden Sieden unterstützt und dann alles Stickoxyd durch den Kohlendioxydstrom in das Eudiometer getrieben. Es wird darin in üblicher Weise gemessen. — Um die Salpetersäure zu bestimmen, gibt man durch das Trichterrohr 10—20 ccm einer stark salzsauren konz. Eisenchlorürlösung und fängt das gebildete Stickoxyd in einem zweiten Eudiometer auf[1]). Die Methode läßt sich rasch ausführen ($1^1/_2$ Stunden) und gibt nach den Beleganalysen gute Resultate. *Sieverts.*

J. Meisenheimer und **F. Heim. Zur Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure.** (Berl. Berichte **38**, 4136. 29./12. [14./12.] 1905.) Die Verf. weisen im Anschluß an die Abhandlung von R a s c h i g (vgl. die beiden vorstehenden Ref.) darauf hin, daß die von ihnen beschriebene Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure „vornehmlich die B e s t i m m u n g v o n S a l p e t e r - u n d s a l p e t r i g e r S ä u r e n e b e n e i n a n d e r bezweckt". Die von L e e d s (Z. anal. Chem. **18**, 536 [1879]) und neuerdings von R a s c h i g (l. c.) angegebene Titration des Jods mit Thiosulfat kommt dafür nicht in Betracht. *Sieverts.*

F. Raschig. Bestimmung der salpetrigen Säure. (Berl. Berichte **38**, 3911—3914. 9./12. [28./11.] 1905. Ludwigshafen a. Rh.) Die von M e i s e n h e i m e r und H e i m (s. das vorhergehende Ref.) zur Bestimmung der salpetrigen Säure benutzte Reaktion $HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$ wendet der Verf. in modifizierter Form an in solchen Fällen, wo die Permanganatmethode versagt, z. B. wenn Hydroxylamin und salpetrige Säure nebeneinander vorhanden sind.

Er mißt aber nicht das gebildete Stickoxyd, sondern titriert das abgeschiedene Jod. — Die nicht saure Lösung wird auf 100 ccm verdünnt, in einem 200 ccm Erlenmeyer mit 5—10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung versetzt und Kohlendioxyd in kräftigem Strom durchgeleitet. Nach 2—3 Minuten läßt man an dem Einleitungsrohr wenig Schwefelsäure hinunterlaufen (meist genügt 1 ccm $^{10}/_1$ -n. Säure); nach weiteren 2 Minuten läßt man die Thiosulfatlösung in derselben Weise zufließen und titriert in bekannter Weise. Bei der ganzen Operation wird nicht umgerührt, durch das Kohlendioxyd wird die Flüssigkeit hinreichend bewegt. E s i s t d u r c h a u s n ö t i g , n a c h d e m A n s ä u e r n e t w a 2 M i n u t e n z u w a r t e n. Sonst treten störende Nebenreaktionen auf. Die Titration der salpetrigen Säure mit Permanganat nach L u n g e (Berl. Berichte **10**, 1073 [1877]), z. B. in n i t r o s e n S c h w e f e l s ä u r e n , wendet der Verf. in bequemerer Form an. Die Nitritlösung wird mit einem ca. 20% betragenden Ü b e r s c h u ß v o n P e r m a n g a n a t versetzt, die Lösung, wenn nötig, mit Schwefelsäure angesäuert, n a c h 2 M i n u t e n 5 ccm 10%ige Jodkaliumlösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Bei dieser Art, den Überschuß des Permanganats zu bestimmen, löst sich der anfangs gebildete beträchtliche Niederschlag von Mangansuperoxyd rasch auf. Eisenoxydulsalze, Wasserstoffsuperoxyd und andere Reduktionsmittel haben diese Wirkung nicht. Vor dem Zusatz der Jodkaliumlösung müssen mindestens 2 Minuten verstreichen, sonst wird nicht alle salpetrige Säure durch das Permanganat oxydiert. *Sieverts.*

[1]) S p i e g e l , Berl. Berichte **23**, 1361 (1890).

L. Vignon. Nachweis von freiem weißen Phosphor im Schwefelphosphor des Handels. (Bll. Soc. chim. Paris **33**, 805—815. 20./7. [1905].) Der im Schwefelphosphor enthaltene freie weiße Phosphor kann nicht durch die üblichen qualitativen Methoden nachgewiesen werden. Die Phosphoreszenz kann nicht als sicheres Kennzeichen dienen, da auch viele andere Substanzen, selbst solche, welche gar keinen Phosphor enthalten, phosphoreszieren. Die M i t s c h e r l i c h sche Methode ist in diesem Falle auch nicht anwendbar; dagegen kann der Siedepunkt unter vermindertem Druck einige Anhaltspunkte bieten. Auch die B l o n d l o t sche Wasserstoffmethode kann nicht angewandt werden. Sichere Resultate gibt allein die Methode von D a l m o n (J. Chim. méd. 1870, 123) verbessert von N e u b a u e r (Z. anal. Chem. **10**, 132 [1871]), welche sich eines Wasserstoffstromes bedient. Beim Durchstreichen einer freien weißen Phosphor enthaltenden Substanz belädt sich der Wasserstoff mit Phosphordämpfen und leuchtet im Dunkeln. Angezündet brennt der Wasserstoff mit grüner Flamme; die dabei entstehende Phosphorsäure kann kondensiert und charakterisiert werden. *V.*

Em. Winssinger. Bemerkung über das Sieben der Phosphate und Urteile über die diesbezügliche Übereinkunft in der Industrie. (Bll. Ass. Belg. **19**, 143—148. Mai 1905. 22./5. [1905.] Aiseau.) Verf. weist darauf hin, daß zwischen den verschiedenen Ländern keine einheitlichen Bezeichnungen der Siebmaße bestehen; nur Deutschland gebe Maschenweite und nutzbare Fläche an. Wegen der großen Fehler bei der Beurteilung der Siebresultate für die Analyse der Phosphate sei es von Wichtigkeit, daß eine internationale Kommission Normalien aufstelle. *Wr.*

Gregory Paul Baxter und **Roger Castle Griffin. Die Bestimmung von Phosphorsäure mittels Ammoniumphosphormolybdänat.** 2. Arbeit. (Am. Chemical Journal **34**, 204—217. Sept. 1905.) In dem ersten Aufsatz (Am. Chem. Journal **28**, 298 ff.) hatte B a x t e r nachgewiesen, daß das durch Zusatz einer Phosphorsäurelösung zu einer überschüssigen Molybdänsäurelösung erhaltene Präzipitat niemals die ihm gewöhnlich zugeschriebene Formel $(NH_4)_3PO_4$, $12MoO_3$ besitzt, sondern daß, wenn es mit einer Ammoniumnitratlösung gewaschen und auf 300° erhitzt wird, es regelmäßig einen größeren oder geringeren Überschuß von MoO_3 über die dieser Formel entsprechende Menge infolge von Absorption von Molybdänsäure oder Ammoniummolybdänat enthält. Der Umfang dieser Absorption ist jedoch unter bestimmten Verhältnissen konstant, so daß sich das Gewicht des Präzipitats für die Bestimmung der Phosphorsäure verwenden läßt, vorausgesetzt die Formeln für die unter verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Präzipitate sind bekannt. Die Zusammensetzung der bei ver-

schiedenen Mengen Molybdänsäure und Ammoniumnitrat ausgefällten Niederschläge waren von B. angegeben. In der vorliegenden Arbeit finden sich die früheren Resultate bestätigt, die weiteren Untersuchungsergebnisse werden folgendermassen zusammengefaßt: 1. Der Niederschlag muß in der Weise gebildet werden, daß das Phosphat in die Molybdänsäure gegossen wird; bei umgekehrten Arbeiten wechselt die Zusammensetzung des Niederschlages erheblich. Die Ausfällung, soll bei Zimmertemperatur erfolgen, bei höherer Temperatur nimmt die Absorption zu. 2. Das in dem Niederschlag enthaltene Ammonium wird schnell durch Kalium, in Gegenwart von hochkonzentrierten Kaliumsalzen, ersetzt, dagegen tritt die entgegengesetzte Umwandlung ein, wenn das Kaliumphosphormolybdänat alsdann mit konz. Ammoniumsalzen behandelt wird. 3. Der Ammoniumphosphormolybdänat-Niederschlag besteht in Diammoniumsalz. Mit Ammoniumnitrat auf eine hohe Temperatur gebracht, wird es fast vollständig zu Triammoniumphosphormolybdänat umgewandelt. 4. Ammoniumphosphormolybdänat absorbiert wechselnde von den Fällungsverhältnissen abhängige Mengen sowohl von Molybdänsäure wie von Ammoniummolybdänat. 5. Die Pembertonmethode für die Bestimmung von Phosphorsäure durch Titrieren von Ammoniumphosphormolybdänat mit Normal-Kaliumhydroxyd liefert keine genauen Resultate, da 1. für die Neutralisierung von 1 Molekel Ammoniumphosphormolybdänat nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, 23 Molekeln, sondern 24 Molekeln Alkali, erforderlich sind; 2. Ammoniumphosphormolybdänat absorbiert wechselnde Mengen Molybdänsäure, und schließlich liefert die Titrierung mit Phenolphtaleïn in Gegenwart von Ammonium stets unsichere Ergebnisse. 6. Keine Methode für die Bestimmung von Phosphorsäure, welche auf der Bestimmung der Molybdänsäure in Ammoniumphosphormolybdänat beruht, ist genau, sofern sie nicht die absorbierten Ammoniummolybdänat und Molybdänsäuremengen berücksichtigt. *D.*

J. Petrén. Über Bestimmungen von Schwefel im Eisen. (Separatabdruck aus Jernkontorets Annaler 1905.)

Verf. hat die verschiedenen Methoden für Schwefelbestimmungen unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nachgeprüft. Von denjenigen Methoden, die praktisch in Frage kommen können, hat man erstens diejenigen, bei denen der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, ohne zuerst vom Eisen getrennt zu werden, und als $BaSO_4$ gewogen wird. Zweitens hat man Methoden, bei welchen der Schwefel beim Lösen des Eisens in Säuren als H_2S entfernt wird und nachher in verschiedener Weise bestimmt werden kann. — Bei der ersten Gruppe der Methoden hat Verf. aus den vielen Versuchsreihen den Schluß gezogen: Die Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure gelingt ebenso gut mit Königswasser wie bei Verwendung von Salzsäure und Kaliumchlorat, wenigstens unter Beobachtung der von T a m m angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Baryumsulfat wird am besten in der Kälte aus einer Lösung gefällt, die eine bedeutende Menge Salzsäure (5—10 ccm auf 200 ccm) enthält, und man läßt dabei die Lösung 24—48 Stunden ohne Erwärmung stehen. — Das Baryumsulfat fällt dann quantitativ und praktisch gesehen auch ohne Verunreinigungen von Eisensalzen aus. In der Wärme fällt das Baryumsulfat nur dann vollständig aus, wenn die Lösung weniger freie Säure (5—6 ccm auf 200 ccm) enthält; in diesem Falle wird aber die Fällung durch Eisensalze mehr oder weniger verunreinigt. Bei möglichst vorsichtiger Arbeit wird eine Genauigkeit von 0,002—0,003% erreicht. Bei der zweiten Gruppe bespricht Verf. hauptsächlich die jodometrische und kolorimetrische Bestimmung. — Bei der jodometrischen Methode hat er die Erfahrung gemacht, daß man das Eisen sehr rasch lösen muß, entweder kochend in verd. oder kalt in konz. Säuren. Dadurch wird die Bildung von organischen Schwefelverbindungen so gut wie verhindert, und man braucht kein erhitztes Rohr einzuschalten. Da die Methode auf alle Fälle etwas zu niedrige Werte gibt, empfiehlt es sich, eine Korrektur von 10% anzubringen. — Zuletzt bespricht Verf. die Methode von W i b o r g h und erwähnt, daß auch hier etwas zu niedrige Werte gefunden werden. Dieser Fehler wird aber so gut wie ausgeglichen, wenn der Chemiker zweckentsprechendes Normaleisen zur Verfertigung der Normalskala gebraucht. Die Probe soll fein pulverisiert sein und muß unter raschem Kochen gelöst werden, wobei man gut tut das S i l f v e r l i n g sche Filter zu gebrauchen. Für Eisensorten mit einem wahrscheinlichen Schwefelgehalte unterhalb 0,01% wird 0,8 g, für Sorten zwischen 0,01 bis 0,025% 0,4 g und für diejenigen zwischen 0,025—0,05% 0,2 g Substanz abgewogen. *L.*

O. Pfeifer. Beiträge zur Kohlenuntersuchung. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 713 [1905].)

Wenn auch die chemische Analyse von Gaskohlen jeden Aufschluß hinsichtlich der Gasausbeute versagt, so behält sie doch ihren Wert insofern, als sie allein die Möglichkeit bietet, mit einfachen Hilfsmitteln eine dauernde Kontrolle hinsichtlich der Gleichartigkeit einmal als gut erkannter Kohlensorten bietet. Meistens genügt hierfür schon die Bestimmung des Gehalts an Asche und Schwefel sowie der Koksausbeute durch Tiegelprobe. Die Kenntnis der Asche ist insbesondere auch wichtig für die Bewertung des Koks. Verf. berichtet zugleich über die zweckmäßigste Art der Ausführung genannter Bestimmungen, insbesondere auch über die Schwefelbestimmung nach H e m p e l (vgl. H e m p e l, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 379) und eine vereinfachte, schneller zum Ziele führende und für praktische Zwecke genügende Genauigkeit liefernde Modifikation derselben, nach welcher unter Benutzung einiger empirisch festzustellender Konstanten rein titrimetrisch gearbeitet werden kann. *—g.*

A. Berg. Über die Bestimmung der Tellursäure und der tellurigen Säure. (Bll. Soc. chim. Paris (3) **33**, 1310—1312. Dezember 1905.)

Eine neue Bestimmungsart der Tellursäure, der tellurigen Säure und ihrer Verbindungen gründet sich auf die Bildung von Tellurdichlorid bei Einwirkung von Salzsäuregas auf diese Körper und die Fähigkeit des Tellurdichlorids, leicht zu sublimieren.

Zur Analyse dient ein Verbrennungsrohr, dessen vorderes Ende rechtwinklig abwärts gebogen und

Digitized by Google

nahe bei der Biegung ziemlich eng ausgezogen ist. An dieses Ende schließen sich hintereinander zwei U-Röhren, die mit je 5 ccm Wasser beschickt sind. Das hintere Rohrende wird mit einem Salzsäureentwickler verbunden. Die Substanz wird in einem Porzellanschiffchen bis in den vorderen Teil des Rohres eingeführt, dann wird Salzsäuregas übergeleitet und erhitzt, jedoch ohne daß die Rotglut erreicht wird. Das sich bildende Tellurchlorür sublimiert schnell und wird in das ausgezogene Ende des Rohrs getrieben, das so weit sein muß, daß es sich nicht verstopfen kann.

Nach Beendigung der Sublimation öffnet man das Rohr, läßt erkalten und saugt das Wasser aus der ersten vorgelegten U-Röhre in die Kapillare, wobei das Sublimat schnell gelöst wird. Dann spült man mit dem Inhalt der zweiten U-Röhre nach. Die vereinigten Lösungen werden in einem Porzellantiegel mit 5 ccm Salpetersäure versetzt und auf dem Sandbad zur Trockne verdampft. Sodann zersetzt man durch vorsichtiges Weitererhitzen sämtliches Nitrat, wobei die zurückbleibende Tellursäure nicht zum Schmelzen kommen darf. Das Tellursäureanhydrid wird gewogen.

Die Methode ist sehr genau, jedoch dürfen keine Körper zugegen sein, die flüchtige Bestandteile abgeben können. *Wr.*

O. Dony-Henault. Einige neue Fortschritte der Elektroanalyse. (Bll. Ass. Belg. **19**, 136—142. Mai [März] 1905.)
Die von S m i t h (Pensylvanien) angeregte Verwendung einer Quecksilberkathode ist in vielen Fällen bequem. Z. B. kann man in Kupfersulfat, Nickelsulfat, Zinksulfat und Ferrosulfat die Metalle und die Säure bestimmen; die Metalle, indem man sie aus dem Quecksilber herauslöst, die Säuren durch Titration nach der Elektrolyse. Eine Trennung des Eisens von Uran, Titan, Zirkon und Thorium ist hierbei leicht, da diese Elemente sich nicht an der Kathode abscheiden. Salpetersäure kann aus Nickelnitrat als Ammoniak bestimmt werden. Eine versilberte Platinanode gestattet die Bestimmung der Halogene. Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden werden durch Umkehren des Stromes unter Anwendung eines Platindrahtes als Kathode leicht aus den Amalgamen herausgelöst und können acidimetrisch bestimmt werden. Ferner wird die Verwendung rotierender Elektroden wegen der Abkürzung der Dauer der Elektrolysen befürwortet. *Wr.*

Herbert R. Edmands. Kuppelation und Scheidung. (Eng. Min. Journ. **80**, 245—246. 12./8. 1905.)
In Kupellen von flacher Form geht das Treiben wesentlich rascher, als in solchen mit halbkugeligen Vertiefungen. Vergleichende Versuche mit Kupellen aus reiner Knochenasche und solchen aus gleichen Teilen Knochenasche und „Mabor" (einer Magnesiaverbindung) ergaben in letzterem 1,19% Verlust beim Treiben, gegenüber 1,64% bei Verwendung von Kupellen aus Knochenasche. Von noch größerem Einfluß als das Material der Kupellen ist die Muffeltemperatur, indem in einer überhitzten Muffel die Silberverluste bis zu 2,67% betrugen. Bei der Gold- und Silberscheidung muß bei Verwendung von Salpetersäure Silber im großen Überschuß sein, da sonst das Korn zerfällt, und die Resultate ungenau werden. Verf. empfiehlt die Anwendung von Schwefelsäure zur Scheidung, wobei dieser Übelstand vermieden wird. *Ditz.*

C. Friedheim und L. Jacobius. Über Metalltrennungen im Salzsäurestrom. (Z. anal. Chem. **44**, 465—492. Juli 1905 [Februar 1905]. Bern.)
Die Verff. beschäftigen sich eingehend mit den von J a n n a s c h vorgeschlagenen Methoden, die er als „Metalltrennungen im Salzsäurestrom" bezeichnet. (J a n n a s c h , Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl.) Die Kritik der Verff. lautet sehr ungünstig. *V.*

H. Cantoni und F. Zachoder. Über die Löslichkeit einiger Metalltartrate in Wasser. (Bll. Soc. chim. Paris **33**, 747—754. 5./7. [1905]. Genf.)
Es wurde die Löslichkeit einiger Metalltartrate in Wasser bei Temperaturen von 0—85° bestimmt; die Resultate werden durch Tabellen und Kurven erläutert. Die Löslichkeit von Strontiumtartrat nimmt erheblich, aber r e g e l m ä ß i g mit steigender Temperatur zu: 100 ccm Wasser lösen bei 2° 0,1217 g, bei 85° 0,754 g. Eine regelmäßige Zunahme der Löslichkeit zeigt sich auch bei Bariumtartrat (0,0214 g bei 2°, 0,0540 g bei 85°) und Calciumtartrat (0,0366 g bei 2°, 0,219 bei 85°); Bleitartrat ist fast unlöslich in Wasser, 100 ccm lösen bei 34° 0,001 05 g. Dagegen zeigen die Löslichkeitskurven von Kupfer- und Zinktartrat ein ausgesprochenes Maximum der Löslichkeit bei 55°; 100 ccm Wasser lösen: Kupfertartrat bei 14° 0,019 65 g, bei 55° 0,212 35 g, bei 86° 0,1287 g; Zinktartrat bei 14° 0,0188 g, bei 55° 0,1157 g und bei 86° 0,043 55 g. *V.*

Paul Jannasch. Über die Vertreibung der Ammoniumsalze nach Fällungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. (J. prakt. Chem. [2] **72**, 38. 1./7. [1905.].)
Ähnlich wie Hydroxylamin- und Hydrazinsalze leicht und sicher durch zweckentsprechende Behandlung mit starker Salpetersäure oder Brom zerstört, resp. entfernt werden können, lassen sich auch Ammoniumsalze entfernen. Dampft man nämlich Salmiak zusammen mit konz., salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure ab, so lassen sich in kürzester Zeit große Mengen dieses Salzes quantitativ verflüchtigen. Diese Art der Entfernung von Ammoniumsalzen kann im Laboratorium mit großem Vorteil benutzt werden; nähere Angaben hierüber stellt der Verf. in Aussicht. *V.*

Carl Friedheim und Peter Hasenklever. Über die Anwendung des Hydroxylamins in der quantitativen Analyse. (Z. anal. Chem. **44**, 593—621. August [Februar] 1905. Bern.)
Verff. haben die Arbeiten von F r i e d r. R ü h l und W i l h e l m C o h e n (R ü h l , Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin, Dissert. Heidelberg 1901, und C o h e n , Quantitative Trennungen mit Wasserstoffsuperoxyd, Persulfat und Hydroxylamin, Dissert. Heidelberg 1902), soweit sie sich bezogen auf 1. Trennung des Eisens von Mangan, Magnesium, Kupfer und Zink, 2. Trennung des Aluminiums von Mangan, Zink, Nickel, Magnesium und Kupfer, 3. Trennung des Chroms von Mangan, Zink, Nickel, Magnesium und Kupfer mittels Hydroxylamins, nachgeprüft und gefunden, daß die vorgeschlagenen Methoden teils unbrauch-

Digitized by Google

bar sind, teils gegenüber altbewährten Methoden keinerlei Vorteile bieten und für praktische Zwecke kaum ohne weiteres anwendbar sind. *Wr.*

P. Jannasch und **F. Rühl. Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit.** (J. prakt. Chem. [2] **72**, 1—14. 1./7. [1905].)

Eisen und Mangan konnten nur durch zweimalige Fällung befriedigend getrennt werden, ebenso Eisen und Magnesium. Dagegen gelang durch einmalige Fällung die genaue Trennung des Aluminiums von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium und ebenso die des Chroms von den genannten vier Elementen. Bezüglich der Fällungsbedingungen muß auf das Original verwiesen werden. *V.*

P. Jannasch und **W. Cohen. Über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin.** (J. prakt. Chem. [2] **72**, 14—26. 1./7. [1905].)

Die Verff. besprechen zunächst einige allgemeine Eigenschaften der Hydroxylamin-Ammoniakfällungen und geben dann Vorschriften an für die Trennung des Aluminiums von Kupfer, des Chroms von Kupfer, Kupfer und Eisen voneinander und Eisen und Zink voneinander. *V.*

Paul Jannasch. Ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden. (J. prakt. Chem. [2] **72**, 35—37. 1./7. [1905].)

Der Verf. weist darauf hin, wo die Trennungen und Fällungen mit Hydroxylamin mit besonderem praktischen Vorteil angewandt werden können. Die Ammoniakfällung bei Gegenwart von Hydroxylamin führt in den meisten Fällen durch einmalige Fällung zu exakten Trennungen; auch die Filtriereigenschaften der erhaltenen Niederschläge sind meist sehr günstig. *V.*

E. Pinuera Alvarez. Ein neues Reagenz auf Kalium. (Gaz. chim. ital. **35**, II, 463 [1905].)

Eine gesättigte wässerige Lösung von 1. 2. 6-aminonaphtosulfosaures Natrium:

$$C_{10}H_5\begin{cases}NH_2 & (1)\\ OH & (2)\\ SO_3Na & (6)\end{cases}$$

ist nach Verf. ein sehr gutes Reagenz auf Kalium, indem es dieselbe Empfindlichkeit wie Platinchlorid besitzt, und auch in Gegenwart von Magnesium, Ammoniak usw. angewandt werden kann. Die Kaliumsalze der genannten Säure kristallisieren in sehr schönen perlmutterartigen orthorhombischen Tafeln, so daß auch in der mikrochemischen Analyse das neue Reagenz von Wichtigkeit sein wird. *Bolis.*

A. Skrabal und **L. Neustadtl. Über die Fällung des Baryums als Chromat zur Trennung von Strontium und Calcium.** (Z. anal. Chem. **44**, 742 bis 755. Dezember 1905. [Mai 1905.] Wien.)

Baryum läßt sich als Chromat durch Fällen mit Ammoniumbichromat in neutraler oder schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat genau bestimmen. Zur Trennung des Baryums von Calcium muß die Fällung in schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat in der Kälte vorgenommen werden. Ebenso ist bei der Trennung von Strontium zu verfahren.

Liegt ein Gemisch von Baryum, Calcium und Strontium vor, so wird folgende Vorschrift angewandt:

Die neutrale oder schwach saure Lösung der Salze wird mit Ammoniumacetat im Überschuß versetzt, aufgekocht und unter Umschwenken mit Ammoniumbichromat gefällt. dann läßt man absitzen und erkalten und dekantiert mit kalter Ammoniumacetatlösung durch ein Filter so lange, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr gelb gefärbt ist. Der am Filter haftende Teil des Niederschlags wird nun in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst und in das Fällungsgefäß zu dem Hauptniederschlag heruntergewaschen. Nun löst man den ganzen Niederschlag in verd. Salpetersäure auf und setzt tropfenweise Ammoniak zu, bis gerade ein bleibender Niederschlag entsteht. Hierauf wird Ammoniumacetat im Überschuß zugesetzt, unter Umschwenken aufgekocht und langsam erkalten und absetzen gelassen. Dann wird mit kalter verd. Ammoniumacetatlösung dekantiert, filtriert und gewaschen; der Niederschlag wird getrocknet und nach dem Glühen im Platintiegel gewogen. Die vereinigten Filtrate werden wie gewöhnlich auf Strontium und Calcium weiter untersucht. *Wr.*

H. Cantoni und **J. Passamanik. Über die Löslichkeit von Zinkcarbonat in Lösungen von Alkalichloriden.** (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 258 bis 262. 15./7. [1905].)

Die Verff. konstatierten eine in analytischer Hinsicht beachtenswerte Löslichkeit von Zinkcarbonat in Alkalichloridlösungen. Eine Chlornatriumlösung von 5,85% löste bei 14° 0,0586 g Zinkcarbonat im Liter, eine 7,45%ige Chlorkaliumlösung löste 0,047 68 g Zinkcarbonat pro Liter. Bemerkenswert ist auch, daß sich eine Chlorammoniumlösung insofern anders verhält als die Alkalichloridlösungen, als das Lösungsvermögen derselben für Zinkcarbonat mit steigender Temperatur zunimmt. *V.*

Richard Seligmann und **P. J. Willott. Die Bestimmung des Zinks in leichten Zink-Aluminiumlegierungen.** (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1278 bis 1279. Dezember 1905.)

0,5 g der Legierung werden in 25 ccm 25%iger Natronlauge unter Erwärmen aufgelöst. Die Lösung wird mit heißem Wasser auf 300 ccm verdünnt und etwa vorhandene kleine Mengen von Eisen, Kupfer, Blei, Zinn oder Nickel absetzen gelassen und abfiltriert. In die alkalische Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zink und ein kleiner Teil des Aluminiums gefällt ist. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird abfiltriert, mit 8 ccm Salzsäure vom Filter in das Fällungsgefäß gelöst und mit Wasser nachgewaschen. Die erhaltene Lösung wird mit heißem Wasser auf 250 ccm verdünnt. 5 g Chlorammonium zugesetzt und das Zink durch Titrieren mit einer eingestellten Ferrocyankaliumlösung, die 22 g des Salzes im Liter enthält, bestimmt. *Wr.*

S. E. Moody. Jodometrische Bestimmung von Aluminium in Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat.[1] (Z. anorg. Chem. **46**, 423—427. 18./9. [10./7.] 1905. New-Haven, U.-St.)

Stock hat (Berl. Berichte **33**, 548 [1900]) eine Me-

1) Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) übersetzt.

Digitized by Google

thode zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Aluminiums angegeben. Die dabei stattfindende Reaktion soll durch die Gleichung: $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 6J$ wiedergegeben werden, die ausgeschiedene Jodmenge aber bleibt hinter der von der Gleichung geforderten weit zurück. Versuche des Verf. mit $AlCl_3 . 6H_2O$ gaben ähnliche Resultate; es bildete sich ein Oxychlorid, das beim Stehen nach Entfernung des Jods weiter hydrolysiert wurde und zu erneuter Abscheidung von Jod führte. Um die Hydrolyse vollständig zu machen, wurde im Voitkolben erhitzt und das Jod in einem Strom von Wasserdampf oder besser Wasserstoff in eine mit Jodkaliumlösung gefüllte Vorlage überdestilliert. Das absorbierte Jod wurde mit Natriumthiosulfat titriert. Die Analyse von ca. $^1/_{10}$-n. Lösungen von $AlCl_36H_2O$ und Kaliumalaun führte zu brauchbaren Resultaten, Ammoniumalaun gab etwas zu hohe Werte; die Vermutung, daß Ammoniumsulfat unter den gegebenen Versuchsbedingungen hydrolysiert werde, wurde durch das Experiment bestätigt. Für die Ausführung der Analyse gibt der Verf. folgende Vorschrift: 25 ccm der etwa $^1/_{10}$-n.-Lösung des neutralen Aluminiumsalzes werden in einem Voitkolben mit einem Gemisch von 10 ccm einer Lösung von neutralem Kaliumjodat (30 g in 1 l) und 1 g Kaliumjodid versetzt und so lange im Wasserstoffstrom erhitzt, bis die Flüssigkeit fast entfärbt ist. Das freigemachte Jod wird in einer mit Jodkaliumlösung (3 g KJ) zur Hälfte gefüllten Drechselschen Flasche aufgefangen und mit Natriumthiosulfat titriert; ebenso das etwa in dem Kolben zurückgehaltene Jod. 6J entsprechen einem Al_2O_3. *Sieverts.*

Juan Fages Virgili. Über die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat. (Z. anal. Chem. **44**, 492—516. Juli 1905.)

Das Glühen des Ammoniummagnesiumarseniats und die Einäscherung des Filters verursacht stets Verluste, und zwar sind diese bisweilen sehr groß und so veränderlich, daß sich ein Korrektionskoeffizient daraus nicht ableiten läßt. Dagegen führt die Auflösung der Gesamtmenge des Ammoniummagnesiumarseniats in heißer verd. Salpetersäure, Eindampfen und Glühen des Rückstandes ebenfalls, aber ohne jeden Verlust zum Pyroarseniat. Die auf dem Glühen und Einäschern beruhenden Fehler fallen also bei dieser Methode des Verf. fort, außerdem wird dadurch die Bestimmung des Arsens beträchtlich vereinfacht und verkürzt.

Die von dem Niederschlage zurückgehaltenen Verunreinigungen kompensieren unabhängig von dem Gewicht oder der Masse des Niederschlages innerhalb gewisser Grenzen die durch Löslichkeit verursachten Verluste; für die einzuhaltenden Grenzen gibt Verf. im Original Vorschriften. *V.*

Carl Friedheim, O. Decker und **E. Diem. Über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän und die Bestimmung des ersteren.** (Z. anal. Chem. **44**, 665—686. September [April] 1905. Bern.)

Als einfachtse Methode zur Analyse von Arsenvanadinmolybdaten wurde die folgende ermittelt: 1 g Substanz wird mit 70 ccm Salzsäure (1,19) und 1—$1^1/_2$ g Jodkalium destilliert. Im Destillat wird das Arsen entweder als Pentoxyd oder als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Der Destillationsrückstand wird unter Druck mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgefällte Molybdäntrisulfid in Trioxyd übergeführt und als solches gewogen. Im Filtrat wird das Vanadin mit Permanganat titriert. *Wr.*

II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.

O. Pfeiffer. Schwefelbestimmung in Gasreinigungsmasse. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 977 [1905].)

Verf. empfiehlt an Stelle der bisherigen Methode (Extraktion mit Schwefelkohlenstoff eventuell mit nachfolgender Reinigung des Rohschwefels oder Oxydation desselben zu Schwefelsäure usw.) die neuere, für Schwefelbestimmungen in Kohle übliche rasch durchführbare Methode, in Anwendung zu bringen. 1 g der Probe werde in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche, in welche man 25—50 ccm Normallauge gegeben hatte, verbrannt. Sollte die Probe wegen allzu geringen Schwefelgehalts nicht Feuer fangen, so kann man sie herausnehmen, mit etwas Glycerin übergießen und aufs neue mit dem Zünder versehen in die Verbrennungsflasche zurückbringen. Der Zündschwamm wird zweckmäßig, wie ein Kerzchen, in die zu verbrennende Probe eingesteckt, so daß kein zu frühzeitiges Abbrennen zu befürchten ist. Nach Absorption der Verbrennungsgase gebe man noch 1 ccm starkes neutrales Wasserstoffsuperoxyd (Präparat von E. Merck, 30 Gew.-%) hinzu und titriere nach der Vermischung den Laugenüberschuß mit Normalsäure und Methylorange zurück. 1 ccm Laugenverbrauch entspricht 1,6% Schwefel. *—g.*

A. M. Wright. Analysen einiger neuseeländischer Kohlen. (J. Soc. Chem. Ind. 1905, 1213—1214. 13./9. [15./12.]. Sydney.)

Die Tabellen bringen 16 Analysen von Steinkohlen, darunter 2 anthracitische und 14 bituminöse, sowie 4 Untersuchungen von Braunkohlen. Alle Proben entstammten verschiedenen Gruben und waren aus Lieferungen von 40—100 t entnommen. Die Untersuchung erstreckte sich auf Asche, Feuchtigkeit, Gesamtschwefel, sowie die Menge der flüchtigen Bestandteile und des fixen Kohlenstoffs. Außerdem wurden mittels „Rosenhains Modifikation des Thomsenschen Kalorimeters Brennwertbestimmungen ausgeführt, die bei den Steinkohlen zwischen 6895 W. E. und 7698 W. E. ergaben; bei den Braunkohlen wurden (bei 15—25% hygrosk. Wassergehalt) 5102 W. E. bis 6215 W. E. erhalten. Die Neuseeländer Kohlen-Vorkommen weisen also in bezug auf Charakter und Heizwert der Kohle nicht unbeträchtliche Verschiedenheiten auf und sind demgemäß teils nur von lokalem Werte, teils aber den besten anderwärts geförderten Kohlen ebenbürtig. *—t.*

J. Bueb. Die Dessauer Vertikalretorte. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 833 [1905].)

Nach Mitteilungen allgemeinerer Art über die Ent-

Digitized by Google

wicklung, welche der Bau von Vertikalretorten genommen hat, beschreibt Verf. die in Dessau zur Ausführung gelangte Ofenkonstruktion und gibt zugleich die gewonnenen Betriebsdaten kund, betreffs deren auf das Original verwiesen werden muß. Die Temperatur des Vertikalofens ist übrigens nicht unwesentlich höher als die normale Temperatur eines gewöhnlichen Gasofens. Daß trotzdem das darin erzeugte Gas viel weniger naphtalinhaltig ist, als das gewöhnliche Leuchtgas, und der Teer öliger und fast kohlenstofffrei ist, erklärt sich dadurch, daß trotz der hohen Ofentemperatur das erzeugte Gas und der erzeugte Teer lange nicht so hohen Temperaturgraden ausgesetzt sind, wie bei der horizontalen und schiefen Retorte. Der Ofen könne nunmehr betriebssicher und betriebsbewährt der Öffentlichkeit übergeben werden. *—g.*

F. Franke. Welches Ofensystem ist für kleine Gaswerke zweckmäßig? (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 953 [1905].)

Verf. vertritt im Gegensatz zu Schäfer den Standpunkt, daß für kleinere und mittlere Gaswerke nicht Rostöfen, sondern Öfen mit Generatorfeuerung, insbesondere Halbgeneratoröfen am Platze seien, und führt u. a. auch seine Ansicht stützende Mitteilungen aus dem Betriebe an. Es sei zurzeit, nach Errichtung der Gasmeisterschulen, auch genügend geschultes Personal vorhanden für die Bedienung der etwas empfindlicheren und schwerer zu behandelnden Öfen mit Generatorfeuerung. *—g.*

A. Dosch. Einfluß des Brennstoffs auf die Wahl der Feuerung. (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 303—304, 315—316 [1905].)

Verf. faßt die Gesichtspunkte zusammen, welche bestimmend sind für die Wahl der besonderen Feuerungsart bei gasreichen und gasarmen Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, Abfallkohlen usw. unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Frage, welche Wirkungen die verschiedenen Feuerungsarten hinsichtlich Rauchverminderung ausüben. *—g.*

Burschell. Über die Verwendung von Gaskoks in Zentralheizungen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 347 [1905].)

Nach Hinweisen allgemeinerer Art auf die verschiedenen Verwendungsarten des Gaskoks sowie auch darauf, daß die Gasanstalten bestrebt bleiben müssen, soweit es möglich ist, die Qualität des Gaskoks zu verbessern, berichtet Verf. über an verschiedenen Stellen bei Verwendung von Gaskoks in Zentralheizungen gemachte Erfahrungen. Er hofft auf Grund derselben, daß die Verwendung dieses verhältnismäßig billigen Feuerungsmaterials zu genanntem Zwecke immer mehr und mehr zunehmen wird, und fordert dazu auf, auf weitere Verbesserungen der Feuerungen für Gaskoks bedacht zu sein. *—g.*

W. Bucerius. Über rationelle rauchfreie Heizung von Backöfen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 341 [1905].)

Aus den Ausführungen des Verf. seien folgende Sätze hervorgehoben. Die rationellste Betriebsweise einer Feuerung zu genanntem Zwecke ist die rauch- und rußfreie; sie hat die geringsten Betriebskosten. Rußbildung wird bei Backöfen am einfachsten vermieden durch Verwendung von Koks oder Gaskoks. Koks kann in jeder für Kohlen eingerichteten Feuerung mit geringen Abänderungen derselben gebrannt werden. Der billigste und vollkommenste rauchfreie Betrieb eines Backofens kann durch Füllfeuerung mit Gaskoks erreicht werden. Betreffs der für einzelne Fälle zweckmäßigsten Art der Anlage der Feuerung sei auf das Original und die demselben beigegebenen Zeichnungen verwiesen. *—g.*

M. Hempel. Neuerungen an Teervorlagen, Reinigerkasten und Steigrohren. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 385 [1905].)

Zur Entfernung eines aus gewissen Kohlen entstehenden dicken, schwer flüssigen oder gar nicht flüssigen Teers hat Verf. an der tiefsten Stelle des Bodens der Teervorlage eine besondere Teerabzugsöffnung angebracht, die durch einen mit einem Teerauffanggefäß verbundenen Schieber verschlossen ist. Er beschreibt ferner eine zur Vereinfachung des Betriebs bestimmte Deckelabdichtung für Reinigerkästen und macht auf die Vorteile aufmerksam, die ein gleichfalls im einzelnen beschriebener Steigrohrverschluß besonders in kleinen Gasanstalten bietet, in denen die Anwendung eines Exhaustors noch nicht notwendig ist. *—g.*

F. Pannertz. Betriebsuntersuchung der Naphtalinwäscher. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 921 [1905].)

Verf. macht darauf aufmerksam, daß sich das spez. Gew. des Waschöls für Naphtalin, welches wohl meist von 1,111—1,112 spez. Gew. zur Anwendung gelangt, im Wäscher fortdauernd verringert, und daß nach seinen Erfahrungen bei Verwendung von Ruhrkohlen zur Gasbereitung das Absorptionsmittel versagt, sobald das spez. Gew. bis auf 1,065—1,06 zurückgegangen ist. Die Abnahme des spez. Gew. rührt natürlich nicht vom aufgenommenen Naphtalin, sondern von anderen, neben Naphtalin im Leuchtgas enthalten gewesenen und zur Absorption gelangten Kohlenwasserstoffen her, gibt aber nach Erfahrungen des Verf. einen guten Maßstab zur Beurteilung der Sättigung mit Naphtalin. Verf. hält sogar die fortlaufende Kontrolle des spez. Gew. des Waschöls für die bequemste Betriebskontrolle hinsichtlich guter Funktionierung der Wäscher und spricht schließlich den Wunsch aus, daß auch diesbezügliche Erfahrungen aus Gasanstalten bekannt gegeben werden möchten, welche andere Kohlen als Ruhrkohlen verwenden. *—g.*

C. J. Dickenson Gair. Die Bestimmung des Naphtalins im Steinkohlengas. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1279—1281. Dezember 1905.)

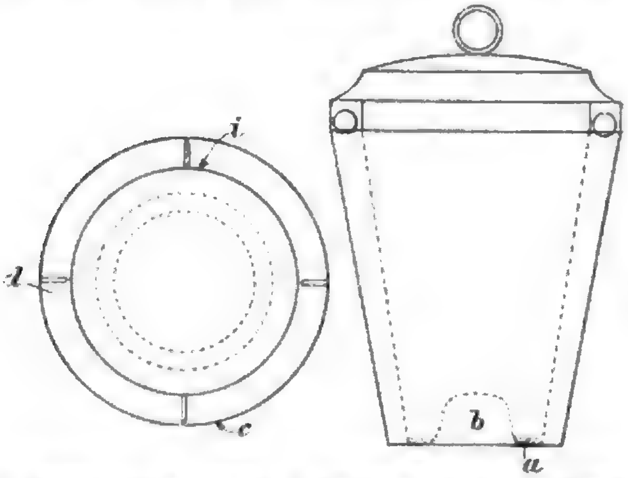
Zur Absorption des Naphtalins dient Essigsäure vom spez. Gew. 1,044. Das zu untersuchende Gas wird durch 2 Woulffsche Flaschen, die etwa 350 ccm dieser Essigsäure enthalten, und an die noch eine kleine Woulffsche Flasche mit 150 ccm Pikrinsäurelösung angeschlossen ist, hindurchgeleitet. Man verwendet 3—6 Kubikfuß Gas, die in 3—6 Stunden die Absorptionsflaschen passiert haben sollen. Nach Beendigung des Versuchs wird der Inhalt der Flaschen gemischt und noch 500 ccm konz. Pikrinsäurelösung zugesetzt. Es scheidet sich reines Naphtalinpikrat aus, das sich gut filtriert; es wird getrocknet und gewogen. *Wr.*

E. A. Mann. Natürliches Gas in Westaustralien. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1283—1284. Dezember 1905.)

Digitized by Google

Am 14./5. 1905 wurde in der Associated Northern Gold Mine beim Bohren eine große Menge brennbares Gas gefunden, das 0,28 bis 0,33% Kohlensäure, 5,36—7,70% Sauerstoff, 56,5 bis 42,5% Methan und 37,86—49,47% Stickstoff enthielt. Diese Analyse hat historischen Wert, weil sie die erste von in Westaustralien vorkommendem Gas ist. *Wr.*

S. S. Sadtler B. S. Methode für die Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Stoffen mittels eines inneren Tiegels. (Chem. Eng. **2**, 362—366. Oktober 1905. Philadelphia, Pa.)
Verf. hat den Cariusofen durch den nebenstehend veranschaulichten Platinapparat ersetzt. Das Verfahren weicht für die verschiedenen Stoffe etwas voneinander ab, wie von dem Verf. näher angegeben wird. An Stelle der Eschkamischung von 2 T. getrockneter Magnesia und 1 T. Natriumcarbonat wird die Mischung aus gleichen Teilen beider Stoffe



a Schicht reinen Asbests, b Vertiefung im inneren Tiegel, c äußerer Tiegel, d ringförmige Ösen, i innerer Tiegel. Dimensionen großer Tiegel: 5,8 cm hoch (für Öle usw. von geringem Schwefelgehalt; kleinerer Tiegel: 3,9 cm hoch (für Öle usw. von mehr als 0,5% Schwefelgehalt).

hergestellt, wodurch das Puffen verschwindet. Nachstehende Analysenresultate hat Verf. mit diesem Verfahren in bezug auf Schwefel erhalten:

	mit Cariusofen	mit Sadtlerofen
Texas-Rohöl	1,70	1,709
Texas-Gasöl	0,40	0,39—0,41
Ohio-Rohöl	0,99	1,03—1,05
Ohio-Gasöl	0,36	0,32—0,32
Kansas-Rohöl . . .	0,62	0,57—0,59

D.

M. v. Gässler. Die Licht- und Wasserversorgungsverhältnisse der Stadt Hanau a. M. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 609 [1905].)
Die Abhandlung enthält u. a. auch Mitteilungen darüber, wie in der allerersten Zeit, als die Gasfabrik nur einen Sammelbehälter, aber noch kein Verteilungsrohrnetz besaß, das Leuchtgas in einem eigenartigen, auf einem Wagengestelle befestigten blasebalgähnlichen länglichen Behälter transportiert wurde. *—g.*

E. Ott. Die Verwertung des Gaswassers in kleineren Gaswerken. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 902 [1905].)
Verf. meint, daß es auch für kleinere Anlagen in gewissen Fällen anzuraten sei, das Ammoniak des Gaswassers in der eigenen Anstalt in ein fixes, wenn auch zunächst noch unreines Salz überzuführen und zwar durch direkten Säurezusatz und nachfolgendes Eindampfen durch irgend welche Abhitze. Zur Schonung der Eindampfgefäße soll die Flüssigkeit immer schwach alkalisch gehalten werden. *—g.*

Gußeiserne oder schmiedeeiserne Zuleitungsrohre für Gasleitungen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 725 [1905].)
Auf der Versammlung des Märkischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern im Jahre 1905 berichteten Pfudel-Charlottenburg, wie auch Bremer-Berlin über die von ihnen mit gußeisernen Zuleitungsrohren gemachten Erfahrungen. In Berlin scheinen die gußeisernen Zuführungen die Probe nicht bestanden zu haben. *—g.*

Peters. Absperrvorrichtung für Gasleitungen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 724 [1905].)
Dieselbe besteht im wesentlichen aus einem kräftigen zusammenklappbaren, eisernen Ringbügel und einem an ihm befestigten Lederbeutel, der halbkugelförmig ausgebildet ist und sich beim Zusammenklappen nach Art der bekannten kugelförmigen Papierlampions zusammenfalten läßt. An seiner äußeren Peripherie trägt der zusammenklappbare Ring einen massiven, oder auch hohlen zur Abdichtung gegen die Rohrwand bestimmten Gummireifen. Die Handhabung ist eine verhältnismäßig einfache, die Wirkung eine schnelle und sichere. *—g.*

C. Borchardt. Zerstörungen an trockenen Gasmessern. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 553 [1905].)
Im Jahre 1904 wurden Fragebogen wegen Auskunft über die in letzten Jahren aufgetretenen außergewöhnlichen Korrosionen an trockenen Gasmessern an die Gasanstalten Rheinlands und Westfalens geschickt. Verf. berichtet eingehend über die erhaltenen Antworten. Nach den vorliegenden Erfahrungen scheint die Hauptursache der Korrosionen auf minderwertiges, fehlerhaftes Material, besonders der Membranen, zurückzuführen zu sein; es waren wesentlich auch nur die trockenen Gasmesser betroffen, während die Korrosionen bei nassen Gasmessern nur sehr gering waren und zumeist auf natürlichem Verschleiß beruhten. Bei einigen Gasanstalten fiel allerdings der Zeitpunkt des Eintritts der Korrosionen mit der Zuführung von Benzol oder ähnlichen Produkten zum Leuchtgas zusammen. *—g.*

E. Walter. Der Gaskocher. Beiträge zu seiner Entwicklungsgeschichte. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 1115 [1905].)
Verf. gibt eine außerordentlich lehrreiche vergleichende Übersicht über alle ihm bekannt gewordenen Blaugasbrenner bzw. Gaskochbrenner seit dem Jahr 1848, nebst Hinweisen auf die derzeitige hohe wirtschaftliche Bedeutung derselben. *—g.*

R. Witzeck. Korrosionen der Laternenhauben durch die Verbrennungsgase. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 602 [1905].)
Dieselben waren auf Grund der Untersuchung der Korrosionsstellen und des entstandenen Rostes auf den Schwefelgehalt des Gases zurückzuführen, obgleich derselbe die bisher gültigen zulässigen Grenzen eigentlich nicht überschritten hatte. Verf. hält es darum für angezeigt, der Verminderung des Gesamtschwefelgehalts des Leuchtgases noch mehr Auf-

Digitized by Google

merksamkeit zu schenken und ihn womöglich noch weiter herunterzudrücken als bisher. —*g.*

C. Franzen. Gasfernzünder Lucifer. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 461 [1905].)

Bei demselben erfolgt die Dichtung des Abschlußorgans durch zwei aufeinander geschliffene ebene Metallflächen. Hinsichtlich der Einzelheiten der Konstruktion muß auf das Original verwiesen werden. Die Zündung wird bewirkt entweder durch eine ständig brennende Zündflamme, welcher das Gas durch die hohle Achse des Schalträdchens zugeführt wird, oder mittels einer durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Spirale aus dünnem Platindraht, welche sich in einer leicht auswechselbaren Patrone befindet. —*g.*

G. Keppler. Beiträge zur Kenntnis der Acetylenreinigung. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 685 [1905].)

Die Mitteilungen beziehen sich zunächst auf Versuche mit der von B u l l i e r und M a q u e n n e angegebenen, aus Chlorkalk und Glaubersalz hergestellten Reinigungsmasse und auf die dabei gemachten Erfahrungen zum Teil ungünstiger Art. Verf. hebt u. a. auch hervor, daß seine schon früher geäußerte Ansicht, daß die Einwirkung des aus dem Chlorkalk frei werdenden Chlors die gelegentlich beobachteten Explosionen von Acetylenreinigern hervorgerufen habe, trotz gegenteiliger Behauptung von M a q u e n n e, zu Recht bestehe. Verf. zeigt ferner experimentell, daß verdünntes gasförmiges Ammoniak in festem Chlorkalk keinen Chlorstickstoff erzeugt. Die gelegentlich beobachteten Explosionen von gewöhnlichen Chlorkalkreinigern können darum nicht auf die Bildung dieses Körpers (Chlorstickstoff) zurückgeführt werden, sondern sind lediglich als eine Folge erst langsamer, sich mehr und mehr steigender Einwirkung von Chlor auf Acetylen anzusprechen. —*g.*

H. Drehschmidt. Überhängen des Gasglühlichts. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 813 [1905].)

Nach Bemerkungen über die Schwierigkeiten, welche das hängende Gasglühlicht in der ersten Zeit seiner Einführung zu überwinden hatte, weist Verf. auf die jedenfalls noch nicht genügend bekannte Tatsache zahlenmäßig hin, daß das hängende Gasglühlicht dem aufrechten in den meisten Fällen nicht unmerklich überlegen ist. —*g.*

Glaswerke Schott und Genossen. Stichflammensichere Gasglühlichtzylinder. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 652 [1905].)

Es wird eine neue Art durchlochter, besonders haltbarer Glühlichtzylinder beschrieben, durch welche die Lichtausbeute nicht beeinträchtigt, die Stichflammenwirkung bei schadhaftem Glühkörper aber außerordentlich abgeschwächt wird. —*g.*

R. Nübling. Beitrag zur Kenntnis des Nürnberglichts. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 1017 [1905].)

Bei einer Erweiterung des Gaswerks der Stadt Bielefeld war zunächst auch die Einführung des Nürnberglichts (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 504 [1905]) mit in Betracht gezogen worden. Photometrische Prüfungen, wie auch die Erörterung der wirtschaftlichen Verhältnisse, über welche im Original eingehend berichtet wird, lehrten aber, daß der Einführung des Nürnberglichts in größerem Maßstabe heute noch erhebliche technische Schwierigkeiten im Wege stehen, und daß es weder dem Erzeuger, noch auch dem Abnehmer wirtschaftliche Vorteile bietet, wenn man von dem Grundsatze ausgeht, daß für die Gaswerke mit der Einführung dieser Neuerung keine wirtschaftlichen Nachteile verbunden sein sollen. —*g.*

Farnholz. Das Nürnberglicht und seine praktische Verwendung. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 900 [1905].)

Das Nürnberglicht ist ein Gassauerstofflicht und wird durch Hineinhängen eines Glühkörpers in das im Nürnbergbrenner produzierte Gassauerstoffgemisch erzeugt. Der vom Techniker N ü r n b e r g konstruierte Brenner, welcher der hohen Hitze der Gassauerstoffflamme vollkommen widersteht, jede Explosionsgefahr ausschließt und äußerst ökonomisch funktioniert, besteht in der Hauptsache aus zwei ineinander gesteckten Ringen, von denen der äußere Ring oben eine nach innen geneigte Kappe trägt. Das eine der beiden Gase wird in den inneren Ring, das andere in den äußeren Ring geführt und strömt in diesem aufwärts. Das in den äußeren Ring geführte Gas stößt sich oben an einer Kappe, ändert

	Gew. Glühlicht		Invertglühlicht (die verwendeten versch. Brenner bezeichnet)			
	nakt	mit Reflektor	G.	P.	W.	M
Helligkeit in horizontaler Richtung HK	90	90,4	55,1	44,4	107,5	90
Stündl. Gasverbrauch l.	125	125	94	70	119	111
Mittlere Helligkeit in % der Horizontalen						
sphärische Helligkeit	75,8	—	75,3	84,2	80,3	87,3
untere hemisphärische Helligkeit . .	69,1	73,5	91,0	110,4	101,9	114,4
obere hemisphärische Helligkeit . .	82,5		59,5	58,0	58,7	60,2
Mittlere Helligkeit in HK						
sphärische Helligkeit	68,2	—	41,5	37,4	86,3	78,6
untere hemisphärische Helligkeit . .	62,2	66,2	50,1	49,0	109,5	103,0
obere hemisphärische Helligkeit . .	74,3	—	32,8	25,8	63,1	54,2
Gasverbrauch pro 1 HK-Stunde für						
mittlere sphärische Helligkeit . . .	1,84		2,26	1,87	1,38	1,41
mittlere untere hemisphär. Helligkeit	2,01	1,89	1,88	1,43	1,09	1,08
mittlere obere hemisphär. Helligkeit	1,68	—	2,86	2,71	1,89	2,05

Digitized by Google

dabei seine Richtung und tritt horizontal aus. Das in den innern Ring eintretende Gas wird durch einen Verteiler gezwungen, seinen Weg scharf an der Wand dieses Ringes zu nehmen und so das oben horizontal austretende andere Gas zu durchschneiden, so daß eine innige Mischung beider Gase stattfindet. Auch wird die Geschwindigkeit so reguliert, daß die vollständige Mischung erst oberhalb der Brennerkante stattfindet, und zwecks Schonung der Brenner die hohe Temperatur auch erst in einiger Entfernung oberhalb der Brennerkante eintritt.

Die Gase werden bis zur Mischung im Brenner getrennt geführt, und es ist darum ein besonderes Rohrnetz für den Sauerstoff notwendig. Die Fortleitung desselben in der Stadt geschieht genau in derselben Weise wie beim Leuchtgas durch eiserne Leitungen, die Zuführung in die Häuser findet ebenfalls durch schmiedeeiserne Steigeleitungen und die Zuführung zu den Brennern durch kleine Messingleitungen statt. Die Herstellung des Sauerstoffs geschieht nach Linde. Die Flamme entwickelt eine Temperatur von 2200°. Versuche zur Beschaffung eines vorteilhaften Kochbrenners nach demselben sind im Gange. —*g*.

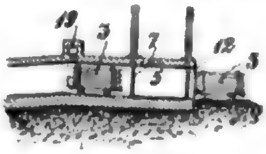
Haagn. Quecksilberbogenlicht in Quarzglasgefäßen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 613 [1905].) Das Quarzglas ist für Herstellung von Quecksilberlampen besonders geeignet, da man, unbekümmert um die höhere Erhitzung Konstruktionen verwenden kann, die bei gewöhnlichem Glas vollständig ausgeschlossen sind. Die Lampe kann z. B. unter Wasser brennen, mit Wasser oder auf andere Weise gekühlt werden usw. Das Licht ist ein außerordentlich intensives, aber in seiner Farbe unangenehmes. Es setzt sich nur aus einigen wenigen Spektrallinien zusammen. Ihm fehlt das Rot fast vollständig, dafür aber gibt es eine bedeutende Ausbeute an ultravioletten Strahlen. Die intensive chemische Wirksamkeit dürfte vieler Anwendung fähig sein und wird sofort beim Zünden der Lampe bemerkbar, indem der die Lampen umgebende Sauerstoff sofort ozonisiert wird. Betreffs der Einzelheiten, Zündung usw. sei auf das Original verwiesen. —*g*.

W. Voege. Über die Farbe künstlicher Lichtquellen und über den Lichteffekt der Strahlung. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 513 [1905].) Die Untersuchung erstreckt sich auf Tageslicht bei bedecktem Himmel, Tantallampe (25 K), Nernstlampe (80 K), Petroleumlampe (20 K, Rundbrenner), Acetylen (30 K), gewöhnliche Bogenlampe (8 Amp.), „Carbone“-Lampe (10 Amp.), Flammenbogenlampe der Firma Siemens & Cie., Charlottenburg. a) mit weißen, b) mit gelben, c) mit roten Kohlen, sowie auf die Quecksilberlampe (Quarzlampe von Heraeus, Hanau). Betreffs der gewonnenen Resultate muß auf das Original verwiesen werden. —*g*.

Ofen zum ununterbrochenen Verkohlen und Trockendestillieren. (Nr. 164 124. Kl. 10*a*. Vom 4./4. 1903 ab. Anders Conrad Mark in Gotenburg.)

Patentanspruch: Ofen zum ununterbrochenen Verkohlen oder Trockendestillieren organischer Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß der Verkohlungskanal schräg ansteigt und am oberen Ende mit der Einlaßöffnung für die Heizgase und der Auslaßöffnung für das verkohlte Gut, am andern Ende dagegen mit der Auslaßöffnung für die Heizgase und die Destillationserzeugnisse und der Einlaßöffnung für das Vorkohlungsgut versehen ist. —

Die heißeste Zone befindet sich an der Auslaßöffnung, so daß das Gut während seines Durchganges durch den Ofen immer mehr erhitzt wird. Infolgedessen kann die Verkohlung ununterbrochen vor sich gehen, während bei wagerechten Muffelöfen das Verkohlungsgut absatzweise bewegt wird und keine gleichmäßig zunehmende Erhitzung durch die ganze Masse hindurch gesichert ist. Die ent-



weichenden Gase werden am unteren Ende abgesaugt und von den kondensierbaren Bestandteilen befreit, worauf sie nach Passieren eines Regenerators am oberen Ende in den Ofen eingeführt werden. Dieser Kreislauf wird fortgesetzt, bis die Temperatur nicht mehr den zum Verkohlen erforderlichen Grad besitzt, worauf die Gase durch die zweite inzwischen erhitzte Kammer des Regenerators geführt werden. Der beim Verkohlen entstehende Überschuß an brennbaren, aber nicht kondensierbaren Destillationsprodukten wird in die unter Erhitzung stehende Regeneratorkammer eingeführt und verbrennt dort. *Karsten*.

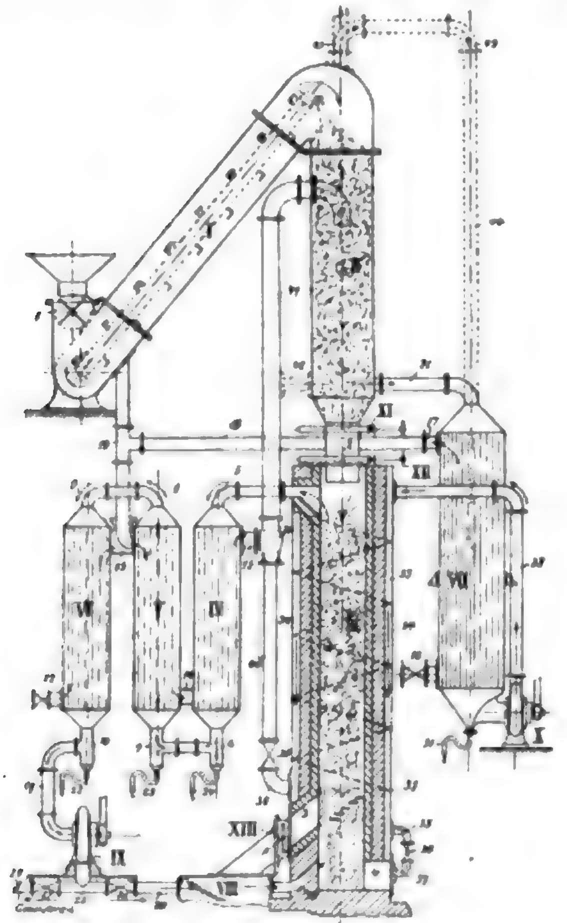
Verfahren, die Destillation feuchten Rohgutes, wie Torf, Holz, Kohle, durch Wärmeaustausch zwischen den gasförmigen Zu- und Abgängen des Destillationsofens und des diesem vorgeschalteten Trockenraumes wirtschaftlich zu gestalten. (Nr. 165 611. Kl. 10*a*. Vom 1./6. 1904 ab. Asmus Jabs in Moskau.)

Patentanspruch: Verfahren, die Destillation feuchten Rohgutes, wie Torf, Holz, Kohle, durch Wärmeaustausch zwischen den gasförmigen Zu- und Abgängen des Destillationsofens und des diesem vorgeschalteten Trockenraumes wirtschaftlich zu gestalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Abluft aus der Trocknungszone (II) in einem Kondensator (VII) durch Luftkühlung entwässert und in der Ummantelung des Destillationsraumes (III) für die erneute Durchleitung durch das zu trocknende Rohgut (II) und auch für die Speisung der Feuerung der Ofenanlage (III) vorgewärmt wird, sowie daß die zur Entwässerung der Abluft im Kondensator (VII) und zur Kühlung der Destillationsgase in den Gaskühlern (VI, V, IV) benutzte und hierbei erwärmte Frischluft ebenfalls für die Trocknung des Rohgutes (II) verwendet wird. —

Gemäß der Erfindung wird die Luft, nachdem sie im Trockner dem zu destillierenden Gut das Wasser entzogen hat, von diesem durch Luftkühlung in einem Kondensator wieder getrennt und behufs Wiederersetzung der abgegebenen Wärme um den Destillierraum herumgeleitet, dessen ausstrahlende Wärme sie dabei aufnimmt und demnächst an den Trockner abgibt, welchem sie in fortgesetztem Kreislauf immer wieder zugeführt wird. Damit die von der Abluft des Trockners in dem Kondensator an die Kühlluft abgegebene Wärme

Digitized by Google

ausgenutzt werden kann, wird die im Kondensator erwärmte Kühlluft ebenfalls zur Trocknung benutzt und nach Erfordern zuvor auch noch zur Kühlung der Destillationsprodukte neben der Frischluft herangezogen, so daß die dabei aufgenommene Wärme durch Einleitung auch dieser erwärmten Luft in das Trockengut zur Trocknung des letzteren weiter verwertet wird. Der sich ergebende Überschuß von Trockenluft ist aus dem System abzuführen und kann durch Zuführung zur Feuerung der Destillationskammer als Verbrennungsluft nutzbar gemacht werden. Die nach der Gewinnung der kondensierbaren Destillationsprodukte nicht anderweit verwerteten Destillationsgase können, anstatt direkt in die Feuerung geleitet, vorher erst mit dem heißen Koks in Berührung gebracht werden, dessen Abwärme sie aufnehmen und bei der Verbrennung nutzbar machen. *Wiegand.*



Verfahren und Ofenanlage zur Kokserzeugung mit Gewinnung der Nebenprodukte in Koksöfen nach Art der Bienenkorböfen. (Nr. 166 718. Kl. 10*a*. Vom 9./4. 1902 ab. Thaddeus Sobieski Constantine Lowe in Los Angeles [V. St. A.].)

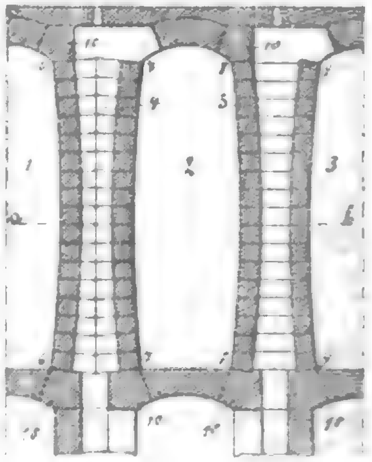
Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren der Kokserzeugung mit Gewinnung der Nebenprodukte in Koksöfen nach Art der Bienenkorböfen mit Gasabzug oberhalb der Kohlenschicht und Erzeugung der Verkokungstemperatur durch Verbrennung der Kohlengase im Ofendom mittels oberhalb der Kohlen eingeführter Luft, dadurch gekennzeichnet, daß über derselben Ofenfüllung die entstehenden Gase abwechselnd zur Erhitzung des Ofengewölbes verbrannt, und nach Abstellung der Verbrennungsluft durch Rückstrahlung des erhitzten Ofengewölbes weiter entwickelt und unverbrannt abgeführt werden.

2. Verfahren der Kokserzeugung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ofen in den Anheizperioden über die erforderliche Verkokungstemperatur hinaus erhitzt und in den Gasentwicklungsperioden Wasserdampf eingeleitet wird, welcher sich mit den Ofengasen umsetzt. —

Durch das vorliegende Verfahren soll die Beschaffenheit des Koks verbessert und in ausgiebigerem Maße Gas zu Leucht- und anderen Zwecken gewonnen werden. *Wiegand.*

Liegender Koksofen. (Nr. 165 559. Kl. 10*a*. Vom 3./5. 1904 ab. Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H. in Dahlhausen [Ruhr].)

Patentanspruch: Liegender Koksofen, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwände der Kammern von zwischen die Widerlager an der Ofensohle und der Ofendecke gespannten Gewölben gebildet werden, wobei die gewölbten Seitenwände benachbarter Kammern, welche zusammen eine Heizwand bilden und die Heizzüge zwischen sich einschließen, mit ihren Scheiteln einander ab- oder zugekehrt sein können. —



Durch die vorliegende Erfindung sollen die Seitenwände der Kammern so ausgebildet werden, daß sie beim Ausdrücken des Kokskuchens einen genügenden Widerstand entgegensetzen können, so daß ein Ausbauchen der Wände nach den Nachbarkammern, namentlich auch wenn ein ungarer Kokskuchen gewaltsam ausgedrückt wird, verhindert wird. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Steinkohlen- und Koksbriketts. (Nr. 165 125. Kl. 10*b*. Vom 26./2. 1903 ab. Oskar Droste in Zwischenahn und Hermann S. Gerdes jr. in Bremen.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Steinkohlen- und Koksbriketts, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenklein oder dgl. mit Lösungen von humussauren Alkalien, welche in bekannter Weise durch Behandeln humussäurereicher Stoffe, wie Moor, Torf, Braunkohle und dgl., mit Ätzalkalilösungen erhalten werden, gründlich durchgearbeitet und vor dem Pressen nötigenfalls getrocknet wird.

2. Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenklein oder dgl. mit humussäurereichen Stoffen, wie Torf, Braunkohle und dgl., vermischt und darauf die Masse mit Ätzalkalilösungen behufs Bildung von humussauren Alkalien in der Brikettiermasse durchgearbeitet wird. —

Digitized by Google

Die sirupartige Masse, die durch die vorstehend bezeichnete Behandlung der verwesten Pflanzensubstanz von Braunkohle, Torf, Schwarzmoor, Humuserde usw. entsteht, wird mit dem Kohlenklein gründlich durcheinander gerührt, ähnlich wie dies bei der Benutzung von Teer usw. als Bindemittel geschieht. Man kann auch so verfahren, daß man das Kohlenklein in rohe Moormassen durch Kneten einarbeitet und nun erst die Mischung mit den Alkalilösungen durchknetet. Die aus der Masse hergestellten Briketts verbrennen fast geruchlos und rauchlos, besitzen eine bedeutende Härte und zerfallen nicht im Feuer. *Wiegand.*

Gasretortenlademaschine, bei welcher die Kohle aus einem mit geneigten Bodenflächen versehenen Behältern zu den Flügeln einer Schleudertrommel zugeführt wird. (Nr. 167 307. Kl. 26*e*. Vom 22./9. 1903 ab. Christian Eitle in Stuttgart.)

Patentanspruch: Gasretortenlademaschine, bei welcher die Kohle aus einem mit geneigten Bodenflächen versehenen Behälter zu den Flügeln einer Schleudertrommel zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zwei getrennte Kanäle zu beiden Seiten in den unteren Teil der Schleudertrommel einmünden. —

Bei der vorliegenden Maschine soll eine gleichmäßigere Kohlenzuführung gesichert werden, als dies bei Zuführung der Kohle zu den Flügeln durch eine Schnecke möglich ist. Die Belastung der in der Trommel liegenden Kohle ist so gering, daß die Flügel die Kohle leicht erfassen können. *Wiegand.*

Verfahren zur Regenerierung von Gasreinigungsmasse durch Trocknung und Oxydation. (Nr. 163 657. Kl. 26*d*. Vom 11./2. 1904 ab. Frederik Hiorth in Christiania. Priorität 12./6. 1903.)

Patentanspruch: Verfahren zur Regenerierung von Gasreinigungsmasse durch Trocknung und Oxydation, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse mittels eines mit abnehmbaren Körben oder Gestellen versehenen Becherwerks durch einen von Luft oder einem anderen oxydierenden Gase durchströmten Turm befördert wird. *Wiegand.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die **Kupferproduktion der Welt** stellt sich nach vorläufiger Schätzung folgendermaßen (in engl. tons):

	1903	1904	1905
Vereinigte Staaten	311 536	366 522	397 909
Spanien und Portugal	49 730	50 000	48 000
Mexiko	45 315	52 500	60 000
Chile	31 100	33 000	33 000
Japan	31 360	32 000	28 000
Deutschland	21 205	24 500	25 500
Kanada	19 320	21 500	24 000
Australien	29 000	30 000	35 000
Peru	7 800	7 000	8 000
Rußland	10 320	10 700	11 000
Kapkolonie	5 230	7 250	9 000
Norwegen u. Schweden	5 915	6 000	6 000
Italien	3 100	3 250	3 300
Neufundland	2 060	2 000	2 200
Bolivia	2 000	2 000	2 000
Österreich-Ungarn, Serbien und Bosnien	1 306	1 500	1 300
Türkei	1 400	1 500	1 400
Andere Länder (England, Argentinien usw.)	1 090	1 300	1 000
Insgesamt	578 787	652 522	696 609

Über die **Produktion von Platin** im Jahre 1904 macht Dr. David T. Day vom United States Geological Survey Angaben in dem jährlich erscheinenden Berichte (Mineral Resources of the United States 1904). Nach ihm ist der Krieg zwischen Rußland und Japan wahrscheinlich die Veranlassung gewesen, daß die Gewinnung von Platin in den Vereinigten Staaten von 110 Unzen im Jahre 1903 (im Werte von 2080 Doll.) auf 200 Unzen (i. W. von 4160 Doll.) im Jahre 1904 gestiegen ist. Der Preis des Platins ist während des Jahres 1904 um etwa 10% gestiegen. Die gesamte Welterzeugung an Platin belief sich 1904 auf etwa 300 kg (oder 9625 Troy-Unzen) aus Südamerika und 6000 kg (oder 192 500 Troy-Unzen) aus Rußland; aus Australien wurde nichts über eine Gewinnung von Platin berichtet. Ein neues Vorkommen von Platin auf Sumatra wurde von Prof. L. S. Hundeshagen festgestellt. Alles nordamerikanische Platin kam aus Kalifornien und Oregon, nachdem die Arbeiten in den Rambler-Kupferminen in Wyoming, die noch im vorhergehenden Jahre Platin geliefert hatten, aufgegeben worden sind. Die Einfuhr von Platin in die Vereinigten Staaten während 1905 zeigte eine Abnahme um mehr als 8000 Unzen. (Nach Journ. Franklin Institute.) *Wth.*

Der **Außenhandel Japans** stellte sich nach den Ausweisen der amtlichen Statistik im Jahre 1905, verglichen mit dem Vorjahre, wie folgt:

	1905	1904
Einfuhr	488 523 270 Yen	371 360 738 Yen
Ausfuhr	321 533 732 Yen	319 260 896 Yen
zusammen	810 057 002 Yen	690 621 634 Yen

Der gesamte Außenhandel hat also um rund 120 Mill. Yen zugenommen, allerdings fast ganz auf Kosten des Einfuhrhandels, während der Ausfuhrhandel nur um 2¼ Mill. Yen gestiegen ist. Bis zu einem gewissen Grade ist die schnelle Steigerung der Einfuhr eine Folgeerscheinung der vermehrten Bedürfnisse, welche die Versorgung der japanischen Armee auch über den Zeitpunkt des Friedensschlusses hinaus verursacht hat. Andererseits zeigt die Zunahme der Einfuhr von Rohbaumwolle um 37 Mill. Yen und die Einfuhr von Maschinen zu Fabrikationszwecken um 11 Mill. Yen, daß Japan mit Eifer bemüht ist, den Bedarf an Fertigerzeugnissen immer mehr im eigenen Lande zu decken. —

Digitized by Google

Wenn man die starke Passivität der japanischen Handelsbilanz betrachtet (im letzten Jahre rund 167 Mill. Yen = 350 Mill. M), wenn man erwägt, daß der Zinsendienst der ausländischen Schuld in runder Summe den Betrag von mindestens 150 Mill. Mark erfordert, und wenn man endlich die mangelnden natürlichen Hilfsmittel des Landes berücksichtigt, so muß man zu dem Schluß kommen, daß der Wirtschaftskörper Japans krank ist und aus eigener Kraft nicht leicht gesunden kann. (Nach Deutscher Industrie-Zeitung.) *Wth.*

Außenhandel Spaniens im Jahre 1905. Nach der vom spanischen Generalzolldirektor veröffentlichten Statistik gestaltete sich der Außenhandel Spaniens im Jahre 1905 folgendermaßen:

Einfuhr nach Spanien (in Pesetas):

	1905	1904
Rohstoffe	423 384 848	437 438 003
Fabrikate	211 138 009	228 631 041
Nahrungsmittel	344 225 945	168 098 679
Gold in Barren und Münze	611 330	295 945
Silber dgl.	9 914 605	10 312 907
Zusammen	989 274 737	844 776 575

Ausfuhr aus Spanien (in Pesetas):

	1905	1904
Rohstoffe	376 926 138	330 038 275
Fabrikate	188 904 661	169 866 391
Nahrungsmittel	311 855 170	346 672 092
Gold in Barren u. Münze	85 280	109 840
Silber dgl.	11 586 554	26 397 241
Zusammen	889 357 803	873 083 839

Im einzelnen stellte sich für einige wichtigere Waren die Ein- und Ausfuhr im Jahre 1905 (in Klammern für 1904) nach dem Werte in 1000 Pesetas, wie folgt:

Einfuhr: Steinkohlen 66 398 (66 027). — Koks 4504 (5493). — Petroleum mit 20—80% fester Rückstände 5702 (5767). — Zinn in Blöcken 5212 (4804). — Farbstoffauszüge 2495 (3072). — Steinkohlenteerfarben 5443 (4996). — Ätznatron 4396 (4374). — Kalium- und Ammoniumsulfat 39 833 (39 062). — Rohes Erd- und Pflanzenwachs 3073 (3663). — Papiermasse zur Papierbereitung 6032 (5111). — Tierische Fette 12 065 (10 501).

Ausfuhr: Blende 4501 (5074). — Kupfererz 40 712 (40 514). — Eisenerz 128 191 (109 379). — Eisenkies 9772 (7377). — Gußeisen in Blöcken 6504 (4495). — Kupfermatte 18 913 (23 252). — Schwarzkupfer und altes Kupfer 3640 (1423). — Kupfer in Stücken 12 350 (13 153). — Quecksilber 7375 (6598). — Silberhaltiges Blei in Blöcken 33 832 (35 121). — Silberarmes Blei in Blöcken 40 309 (38 623). — Roher Weinstein 4877 (4910). — Gewöhnliche Seife 2471 (2475). — Olivenöl 34 377 (54 595). — Gewöhnlicher Wein 61 411 (69 226).

Rußland. Der russische Finanzminister hat dem Dirigierenden Senat die von ihm, im Einverständnis mit dem Minister des Innern bestätigten Vorschriften über die Anlage und den Betrieb von Kunstseidefabriken zur Veröffentlichung vorgelegt, welche für die belgische A.-G. „Fabrique russe de soie artificielle, société anonyme" (deren Sitz sich in Polen, Gouvernement Petrikau, befindet, und deren Kapital 5 Millionen beträgt) vorgesehen sind.

Die Einrichtung und der Betrieb von Kunstseidefabriken sind den Gesetzen und allgemeinen Bestimmungen für industrielle Unternehmungen überhaupt unterworfen. Die Erlaubnis zur Anlage von Kunstseidefabriken wird vom Finanzminister im Einvernehmen mit dem Minister des Innern erteilt. — Ohne auf die Bestimmungen über die Anlage der Fabriken einzugehen, wollen wir hier nur einige über den Betrieb wiedergeben.

Die Nitrierung der Baumwolle zur Herstellung von Nitrozellulose hat in der Weise zu erfolgen, daß ein Colloxylin erzeugt wird, das im Mittel nicht mehr als 8 Nitrogruppen auf 24 Kohlenstoffatome enthält und als auszeichnendes Merkmal die Eigenschaft besitzt, sich in einer Mischung von Äther und Spiritus (60 T. Äther auf 40 T. Spiritus) zu lösen; die Dauer der Nitrierung darf daher 6 oder 7 Stunden nicht übersteigen, und die Zusammensetzung der Säuren und ihre Temperatur müssen so gewählt sein, daß sich dabei ein Colloxylin ergibt, das in der genannten Mischung löslich ist. Nach der Nitrierung ist das Produkt einer reichlichen Abwaschung in Wasser zu unterwerfen. Das auf diese Weise gewonnene Colloxylin kann in Trockenkammern mit warmer Luft getrocknet werden, doch darf der Feuchtigkeitsgehalt auf keinen Fall unter 15% betragen; bei einem Feuchtigkeitsgehalte von 20 bis 25% muß die Trocknung in einem warmen Luftstrom, der trockenes Ammoniakgas enthält, erfolgen. Das Colloxylin darf in keinem Falle gepreßt werden, weder vor der Austrocknung, noch nachher. In Ausnahmefällen darf die Dauer der Nitrierung auch 7 Stunden übersteigen, jedoch unter der Bedingung, daß die Zusammensetzung der Säuren sorgfältig auf die Herstellung nur eines in der oben angegebenen Mischung löslichen Colloxylins berechnet wird. Das Colloxylin darf aus den besonderen Werkstätten oder Trockenkammern in die Werkstätte, wo es in die Mischung von Äther und Spiritus kommt, nur in geschlossenen Behältern (Kisten oder Körben) unter Aufsicht des Meisters geschafft und muß sofort in die Mischung getaucht werden. Die jeweils in der Fabrik vorhandene Menge von Colloxylin in getrocknetem Zustande darf 500 Pud nicht übersteigen. (Nach einem Bericht des Kaiserl. Generalkonsulats in St. Petersburg.)

Die Zinkgewinnung Polens im Jahre 1905 betrug 465 910,22 Pud gegen 647 376,55 Pud im Jahre 1904, sie hat also um 181 466,33 Pud oder 28% abgenommen. Von der Produktionsmenge 1905 entfielen auf das Werk Paulina, welches sich im Besitz der Sosnowicer Gesellschaft befindet, 197 092,22 Pud, während die übrig bleibenden 268 818 Pud von den Werken Konstantin und Bendin, welche der Société Franco-Russe gehören, gewonnen wurden. Der Gesamtverbrauch von Zink betrug im Jahre 1905 487 235,12 Pud, wovon 172 102,25 Pud oder 35,3% an Ort und Stelle verbraucht wurden (und zwar 155 391,1 Pud zur Herstellung von Zinkblech und 16 711,15 Pud zur Herstellung von Zinkweiß), während die übrigen 315 132,87 Pud in den Handel kamen. Von letzterer Menge verblieben 36,6% in Polen, der Rest (199 783 Pud = 63,4%) wurde in das Innere des Reiches ausgeführt. Zink-

Digitized

staub wurde im Jahre 1905 in einer Menge von 28 912 Pud in Polen gewonnen. (Nach Torg. Prom. Gaz.)
Wth.

Handelsnotizen.

Aachen. Nach dem Geschäftsbericht für 1905 der Zinkhüttengesellschaft de la Vieille Montage in Angleur, betrug der Durchschnittspreis für Zink 631,20 Fcs. (i. V. 561,90 Fcs.) und für Blei 344,50 Fcs. (301,34 Fcs.) für die Tonne. Die Zinkherstellung stieg auf 92 759 t (88 874 t), woraus 67 258 t (72 140 t) Zinkblech und 1107 t (10 496 t) Zinkweiß hergestellt wurden. Die Erzeugung von Schwefelsäure bezifferte sich auf 61 506 t (59 277 t). Der Absatz an Zink aller Art betrug 105 844 t (114 165 t). Nach Abzug der Unkosten und Zinsen mit zusammen 1 404 286 Fcs. betrug der Gewinn 9 084 563 Fcs., woraus nach Abzug der Tantiemen und Abschreibungen 4 500 000 Fcs. zu 50% Dividende dienen. Der Bericht bemerkt, daß es durch fortgesetzten Ausbau der Gruben und der Hütten gelungen sei, der Gesellschaft das Übergewicht auf dem Zinkmarkt zu erhalten. Indes sehe man mit einer gewissen Besorgnis die zu hohen Zinkpreise, die eine zu starke Steigerung der Erzproduktion, die Errichtung neuer Zinkhütten und in gewissem Maße eine Verminderung des Verbrauchs in Zinkfabrikaten herbeiführen würden.

Berlin. Die A.-G. für Anilinfabrikation in Treptow-Berlin konnte durch Vergrößerung des Absatzes für den weiteren Rückgang vieler Erzeugnisse und für eine Teuerungszulage an die Arbeiter Deckung schaffen. Der Rohgewinn beträgt einschließlich 223 680 M (i. V. 184 750 M) Vortrag 7 583 118 M (7 325 157 M). Nach 1 568 685 M (1 662 996 M) Abschreibungen blieb ein Reingewinn von 2 671 053 M (2 347 934 M), woraus nach Abzug der Rücklagen und Tantiemen 22% (wie i. V.) Dividende verteilt werden sollen.

Dresden. Die Aktionärversammlung der A.-G. Gehe & Co. in Dresden, gab einstimmig ihre Einwilligung zur Abschließung eines Vertrages betreffend den Zusammenschluß mit mehreren anderen Firmen der gleichen oder ähnlichen Branchen zwecks gemeinsamen Geschäftsbetriebes und wechselseitiger Beteiligung an den gegenseitigen Geschäftsergebnissen. Der Aufsichtsratsvorsitzende teilte mit, daß das Geschäftsinteresse leider verhinderte, den Aktionären weiteren Aufschluß über die Kombination zu geben. Auch die Firmen, um die es sich handle, zu nennen, sei nicht angängig, da man sich gegenseitig zur Diskretion verpflichtet habe.

Duisburg. Die Jahresrechnung der Duisburger Kupferhütte, A.-G., schließt wieder mit einem Reingewinn von 150 000 M (wie i. V.), der vermutlich zur Verteilung einer Dividende von 5% (wie i. V.) dient.

Halle a. S. Das hiesige Oberbergamt verlieh der A.-G. Nordhäuser Kaliwerke in Essen a. d. Ruhr unter dem Namen „Deutschland III" das Bergwerkseigentum in einem 2 189 989 qm großem Felde in den Gemarkungen Hayn, Sundhausen und Uthleben im Kreise Sangerhausen; dem preußischen Fiskus fünf weitere Kalifelder in den Gemarkungen Groß-Osterhausen, Sittenbach, Klein-Osterhausen, Rothenschirmbach, Oberfarnstedt, Bischofferode und Gatterstedt in den Kreisen Querfurt, Aschersleben und Halberstadt.

Köln. Nach dem Geschäftsbericht für 1905 waren die Rheinischen Chamotte- und Dinaswerke wieder lebhafter beschäftigt und erzielten auch teilweise bessere Preise. Der Versand an feuerfesten Produkten betrug 82 096 t (73 482 t). Der Betriebsgewinn belief sich auf 439 315 M (i. V. 382 985 M). Nach Deckung der Unkosten und 205 665 M (202 841 M) Abschreibungen verbleibt ein Reingewinn von 124 800 M (44 498 M), wozu 62 312 M (21 730 M) Vortrag treten. Nach vierjähriger Ertragslosigkeit kann zum erstenmal wieder eine Dividende von 4% verteilt werden.

Leipzig. Die Mansfeldsche Kupferschiefer bauende Gewerkschaft hat in dieser Woche den Kupferpreis abermals erhöht auf 178—181 M für 100 kg.

Mannheim. Dem Geschäftsbericht der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen für 1905 entnehmen wir, daß das Jahr 1905 unter wenig günstigen Anzeichen für die Gesellschaft begann. Zwei wichtige Verbrauchsländer schienen durch einen lang andauernden Krieg und innere Unruhen in ihrer Aufnahmefähigkeit geschwächt, und es lag die Gefahr nahe, daß diese Verhältnisse auf den Weltbedarf stark beeinträchtigend wirken würden. Diese Folgen sind jedoch nicht eingetreten. Vielmehr setzte im Verlaufe des Jahres eine vermehrte Tätigkeit auf allen Gebieten der Industrie und ein lebhafter Geschäftsgang ein. Selbst Rußland und Japan blieben mit ihren Aufträgen nicht zurück, sondern gaben vermehrte Bestellungen. Besonders lebhaft entwickelte sich in den letzten Monaten des Jahres das Geschäft nach Österreich-Ungarn, wo die Kundschaft sich vor Eintritt des erhöhten Zolles noch reichlich mit Vorräten versorgte. Infolgedessen hat der Gesamtumsatz der Gesellschaft eine wesentliche Steigerung erfahren, obgleich die Geschäfte von der Konkurrenz wieder lebhaft bestritten wurden. Immerhin ist der Wettbewerb durch die zwischen der Gesellschaft, den Farbenfabriken Elberfeld und der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin seit Beginn des Berichtsjahres bestehende Interessengemeinschaft gegen frühere Jahre gemildert worden. Der gegenseitige Austausch der Erfahrungen auf dem Gebiete der Herstellung ist für die Interessengemeinschaft ebenfalls von Vorteil gewesen, wie auch gemeinsames Handeln nach Außen beim Einkauf und bei anderen wichtigen Fragen. Über das finanzielle Ergebnis haben wir bereits in Heft 16 berichtet. Die Beteiligung bei der Duisburger Kupferhütte steht unverändert mit 1,28 Mill. M zu Buch. — Die Indigoernte in Indien und in den anderen Produktionsländern ist kleiner als jemals ausgefallen. Pflanzenindigo stellt sich nunmehr um etwa 50% teurer als synthetischer Indigo. Dieser Preisstand des Naturprodukts, in Verbindung mit der geringen verfügbaren Menge, wird es

Digitized by Google

der Gesellschaft ermöglichen, in den östlichen Ländern, wo die besonderen Verhältnisse der Färberei und Kleinbetriebe die Einführung des Farbstoffs der Gesellschaft erschweren, nunmehr in rascherem Tempo weiter Fuß zu fassen. Für Kohlen mußte die Gesellschaft wieder höhere Preise anlegen. Die Zahl der Arbeiter betrug bei Jahresschluß 7007. Der Bericht erwähnt den im Janur 1906 ausgebrochenen Streik, der nach kurzer Dauer wieder beigelegt wurde. Um für die Folge eine bessere Fühlung mit ihren Arbeitern herzustellen, ist die Gesellschaft im Begriff, Arbeiterausschüsse einzuführen.

Nach dem Geschäftsbericht für 1905 der Zellstoffabrik Waldhof, A.-G., betrug der Überschuß auf Warenrechnung und der Ertrag aus Wertpapieren zusammen 4 925 699 M (i. V. 4 073 743 Mark). Der verfügbare Gewinn stellt sich einschließlich 1 181 529 M (609 131 M) Vortrag auf 4 434 100 M (3 297 384 M), wovon 5 00553 M (389 739 M) zu Abschreibungen verwandt, 200 000 M (226 117 M) der Sonderrücklage überwiesen, 240 000 M (150 000 Mark) also 20% (15%) Dividende verteilt und 1 333 547 M (1 181 529 M) neu vorgetragen werden sollen. Nach dem Bericht kann die Gesellschaft auf das verflossene Jahr mit Befriedigung zurückblicken. Die begonnenen Umbauten, namentlich auf der Bleicherei, die in ersterer Linie eine weitere Verfeinerung der Beschaffenheiten bezwecken, haben bis jetzt den Erwartungen in jeder Hinsicht entsprochen. Der Vorstand hofft, dieselben bis Ende des Jahres ganz durchführen zu können. Nachdem man auch mit den immer teurer werdenden Hölzern, teils aus den deutschen und russischen Verwaltungen der Gesellschaft, für längere Zeit versehen ist, die Gesamterzeugung für das laufende Jahr ganz und für 1907 bereits teilweise zu erhöhten Preisen begeben ist, kann man trotz der bedeutend erhöhten Arbeitslöhne und der auch sonst durchweg erheblich gestiegenen Rohstoffpreise vertrauensvoll in die Zukunft sehen. Die Herstellung betrug im Berichtsjahre 51 442 693 kg (i. V. 50 632 268 kg). Der Waldbesitz umfaßte am Schlusse des Jahres 1625 ha (i. V. 1592 ha). Die Erhöhung des Aktienkapitals von 10 Millionen auf 12 Millionen M ist durchgeführt worden. Die Zellstoffabrik Waldhof bei Pernau in Rußland hat sich ebenfalls befriedigend weiter entwickelt. Um den zu erwartenden größeren Verbrauch befriedigen zu können, wird das Werk auf seine höchste Leistungsfähigkeit ausgebaut, die Arbeiten werden noch vor Jahresschluß vollendet sein.

Staßfurt. Wie verlautet, wird die monatliche Ausbeute der Gewerkschaft Neustaßfurt vom 1./5. 1906 an von 100 M auf 125 M erhöht werden. Eine weitere Ausbeuteerhöhung soll im Laufe des Sommers erfolgen. Die Kuxe der Gewerkschaft erfuhren in den letzten Tagen eine Steigerung um ca. 1400 M.

Wien. Die österreichischen und ungarischen Zelluloidwarenfabrikanten haben die Preise um 10% erhöht. Die Preissteigerung wird mit der außerordentlichen Steigerung der Kampferpreise in Japan begründet.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Chemische Farbwerke Höchst	24	—
Trockenplattenfabrik vorm. Westendorp & Wehner in Köln	10	—
Farbwerke Mühlheim vorm. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M.	4	4
Gehe & Co., A.-G., Dresden	12	—
Bergbau A.-G. Friedrichssegen	7	7
Chemische Fabrik zu Heinrichshall in Heinrichshall bei Köstritz	12	11
Mannheim-Bremer Petroleum-A.-G.	12	14
Rheinisch-Westfälische Kupferwerke A.-G. Stolberg	10	7

Aus anderen Vereinen.

V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker

am 25. und 26./5. 1906 in Nürnberg.

Nach dem jetzt zur Versendung gelangten Programm sind folgende Vorträge angemeldet:

1. *Beratung über die schon im vorigen Jahre vorgelegten Leitsätze über Untersuchung und Beurteilung der Speisefette und -öle.*
2. W. Fresenius - Wiesbaden: *Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften.*
3. A. Beythien - Dresden: *Untersuchung und Beurteilung von Brauselimonaden.*
4. E. Schär - Straßburg: *Anwendung von Saponinen bei brausenden Getränken.*
5. Derselbe: *Firnisierung gerösteter Kaffeebohnen.*
6. H. Beckurts - Braunschweig: *Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Kakaowaren.*
7. H. Matthes - Jena: *Beiträge zur Kenntnis des Kakaos.*
8. R. O. Neumann - Heidelberg: *Die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genußmittel nach Stoffwechselversuchen am Menschen.*
9. M. Wintgen - Berlin: *Über den Solaningehalt der Kartoffeln.*
11. W. Fresenius - Wiesbaden: *Weinbeurteilung und Weingesetz.*
11. P. Lehnkering - Duisburg: *Phosphorwasserstoffvergiftungen durch elektrolytisches Ferrosilicium.*

Der Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen hat vor einigen Jahren ein Preisausschreiben veranstaltet über die beste, auf experimenteller Basis beruhende Arbeit zur Erforschung der ohne äußere sichtbare Zersetzung erfolgenden Acetylenexplosionen mit spezieller Berücksichtigung der Verunreinigung des Acetylens und Calciumcarbids. Der hierfür ausgesetzte Preis von 3000 M und die große silberne Vereinsmedaille ist Herrn Dr. phil. Nicodem Caro in Berlin für die beste Lösung der betreffenden Aufgabe verliehen worden.

Personalnotizen.

Geheimrat Prof. Dr. Walter Nernst wird sich im Oktober 1906 nach Neu-Haven in Connecticut begeben und an der Yale-Universität

Digitized by Google

Vorlesungen über experimentelle und theoretische Anwendung der Thermodynamik in der Chemie halten. Außerdem wird er an derselben Universität die sogenannten Sillimann-Vorlesungen abhalten.

Dr. Fritz Reitzenstein, Privatdozent der Chemie an der Universität Würzburg, wurde zum außerordentlichen Professor ernannt.

Ferdinand Ulzer, Privatdozent an der technischen Hochschule und Prof. am technologischen Gewerbemuseum in Wien, wurde zum außerordentlichen Professor an der erstgenannten Anstalt ernannt.

Dr. Alfred Stock, Privatdozent am chemischen Institut der Universität Berlin, wurde zum Professor ernannt.

Dr. med. & phil. A. Heffter in Bern, wurde als außerordentlicher Professor für Pharmakologie an die Universität Marburg berufen.

Dr. Lührich, Direktor am städtischen Untersuchungsamt der Stadt Chemnitz, hat einen Ruf an das Untersuchungsamt der Stadt Breslau angenommen.

Dr. H. Schulze habilitierte sich als Privatdozent für angewandte Chemie, besonders Pharmazeutische- und Nahrungsmittelchemie, an der Universität Erlangen.

Dr. E. Frey habilitierte sich für Chemie an der Universität Jena.

Pierre Curie, membre de l'Académie, der Entdecker des Radiums, hat am 19./4. 1906, nachmittags 2½ Uhr, einen ebenso schnellen wie tragischen Tod gefunden. Beim Überschreiten der Straße glitt er aus und fiel so unglücklich zwischen die Räder eines gerade vorüberfahrenden Lastwagens, daß das eine Hinterrad desselben ihm über den Kopf ging und ihn augenblicklich tötete. Curie ist 47 Jahre alt geworden; er war am 15./5. 1859 in Paris als Sohn eines Arztes geboren.

Dr. H. Lorberg, a. o. Prof. der Physik an der Universität Bonn, ist gestorben.

D. Ogden Doremus, Prof. der Chemie in Neu-York, starb im Alter von 83 Jahren.

Neue Bücher.

Brauer, Joh. Ernst. Die Schaumgärungstheorie unter neuen Gesichtspunkten nach den Ergebnissen der modernen Forschung auf dem Gebiete der Physiologie und Enzyme. Ein neues Kapitel zur Geschichte und Kenntnis der Schaumgärung und ihrer Bekämpfung. Gleichzeitig ein Mahnwort an die Kartoffelbauer. Nach erschöpf. Versuchen bearb. (32 S.) 8°. Leipzig, A. Hasert & Co. 1906. M —.50

Daniels, Fr. La Théorie des Electrons. Rectoratsrede. Fribourg (Suisse).

Dünkelberg, Frdr. Wilh., Dir. a. D., Geh. Reg.-R., Prof. Die Reinigung des Wassers für kommunale, häusliche und gewerbliche Zwecke durch ein neues, bereits erprobtes, in Deutschland und Österreich patentiertes Filtersystem, erfunden und kritisch bearbeitet. Nebst einer populären Anweisung zur Maßanalyse u. Härtebestimmung des Wassers von Versuchsstat.-Dir. Dr. Hanamann. (VII, 98 S. m. 14 Holzschn.) gr. 8°. Berlin, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel 1906. M 2.40

Düsing, Schiff- u. Maschinenbauschuloberl., Prof., Dr. Lehrbuch der Chemie für technische Anstalten. (VI, 116 S. m. 31 Fig.) gr. 8°. Kiel, R. Cordes 1906. Geb. M 2.70

Eßlinger, Rud., Fabrikant. Die Fabrikation des Wachstuchs, des amerikanischen Ledertuchs, der Korkteppiche und des Linoleums, des Wachstaffets, der Maler- u. Zeichenleinwand, sowie die Fabrikation des Teertuchs, der Dachpappe und die Darstellung der unverbrennlichen und gegerbten Gewebe. 2., sehr erw. Aufl. (VII, 176 S. m. 13 Abb.) 8°. Wien, A. Hartleben 1906. 2.50; geb. M 3.30 M

Hartmann, Friedr. Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen u. das Überziehen von Metallen mit anderen Metallen überhaupt. 5., verb. u. sehr verm. Aufl. (VIII, 228 S. m. 5 Abb.) 8°. Wien, A. Hartleben 1906. M 3.—; geb. M 3.80

Hoff, van't J. H., Prof. Untersuchung über die Bildungsverhältnisse ozeanischer Salzablagerungen. Lex. 8°. Berlin, G. Reimer.
— 46. Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit. Mit P. Farup und J. d'Ans. (7 S. m. Fig.) 1906. M —.50

Bücherbesprechungen.

Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck. Von Dr. Adolf Lehne, Geh. Regierungsrat im Kaiserl. Patentamt, Herausgeber der Färberzeitung. Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern. Zweiter Ergänzungsband. Dritte (Schluß-)Lieferung. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1906. M 6.—

Mit der vorliegenden 3. Lieferung schließt der 2. Ergänzungsband, dieses für alle Praktiker so wichtigen Nachschlagewerks, das wir bereits im vorigen Jahre ausführlich gewürdigt haben. Wenn auch 135 neue Farbstoffe in diesem Bande charakterisiert sind, so hätten wir doch gewünscht, daß der Verf. noch etwas weiter gegangen wäre und besonders auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe eine größere Anzahl berücksichtigt hätte. Wir hoffen daher, daß der 3. Ergänzungsband nicht zu lange auf sich warten läßt. *R.*

Anorganische Chemie. Von Dr. Ira Remsen, Prof. der Chemie an der Johns Hopkins Universität in Baltimore. Dritte Auflage der deutschen Ausgabe. Selbständig bearbeitet von Dr. Karl Seubert, o. Prof. der anorganischen und analytischen Chemie an der technischen Hochschule zu Hannover. Mit 2 Taf. und 21 Textabb. Verlag der H. Lauppschen Buchhandlung, Tübingen 1906. Geh. M 9.40 Geb. M 10.—

Die neue Auflage dieses durch Klarheit, Verständlichkeit und strenge Wissenschaftlichkeit ausgezeichneten, kurzen Lehrbuchs unterscheidet sich dadurch wesentlich von den früheren, daß die Ergebnisse der letzten 10 Jahre, sowohl in stofflicher, als in theoretisch-chemischer Beziehung eingehende Berücksichtigung gefunden haben. Trotzdem hat der Umfang nicht wesentlich zugenommen, da manche andere Kapitel mit Recht gekürzt worden sind. Die Anordnung des Buches zeigt, daß es nach Voraus-

Digitized by Google

nahme der wichtigsten Elemente und ihrer Verbindungen sehr wohl möglich ist, auch in einem für Lernende bestimmten Werke das periodische System als grundlegendes Schema streng durchzuführen. Da auch die neuesten Ergebnisse der praktischen anorganischen Chemie fast durchweg Aufnahme gefunden haben (wir vermissen nur den Hinweis auf die praktische Verwertung der Bildung von Stickoxydgas durch Verbrennung von Luft), können wir das Werk denjenigen unserer Leser, welchen die anorganische Chemie etwas fremd geworden ist, als Lektüre bestens empfehlen. Die Ausstattung ist eine sehr gute, und die Unterscheidung der wichtigeren Forschungsergebnisse von den weniger wichtigen durch verschiedenartigen Druck ist sehr geschickt durchgeführt. *R.*

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. Begründet und bis 1901 herausgegeben von Prof. Dr. W. Nernst und Prof. Dr. W. Borchers. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1904. Unter Mitwirkung der Herren Dr. P. Askenasy-Nürnberg, Prof. Dr. K. Elbs-Gießen, Privatdozent Dr. F. Harms-Würzburg, Direktor Ingenieur J. Heß-Lechbruck, Privatdozent Dr. H. Ley-Leipzig, Privatdozent Dr. J. Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Privatdozent Dr. O. Sackur-Breslau. Herausgegeben von Dr. phil. Heinrich Danneel-Breslau. XI. Jahrgang. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906 M 28.—

Es ist sehr erfreulich, daß das Danneelsche Jahrbuch immer mehr den Anschluß an die Berichtszeit erreicht. Alle Physiko-Chemiker und eine große Zahl Fachgenossen, die theoretisch und praktisch mit Elektrochemie zu tun haben, werden mit uns das Erscheinen des Jahrbuchs 1904 freudig begrüßen. In dem vorliegenden Berichte sind die Kapitel Atomgewichtsbestimmungen und Thermochemie neu aufgenommen worden, ferner haben einige Gebiete der physikalischen Chemie, besonders Reaktionsgeschwindigkeit und Massenwirkungsgesetz, weitergehende Berücksichtigung gefunden. Das Kapitel über Leitfähigkeit ist Herrn Privatdozent Dr. Ley von jetzt ab ganz übertragen worden. Im übrigen ist die Anordnung die bewährte und im vorigen Jahr ausführlich gewürdigte. Die Ausstattung ist vorzüglich und bringt in dem Kapitel der angewandten Elektrochemie eine ganze Anzahl interessanter Figuren. *R.*

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. Rudolf Nietzki, o. Prof. an der Universität zu Basel. Fünfte umgearbeitete Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1906. M 8.—

In der 5. Auflage dieses ausgezeichneten Lehrbuches finden wir wiederum eine ganze Anzahl von Verbesserungen; haben sich doch seit seinem ersten Erscheinen mächtige Umwälzungen in dem Gebiete der Farbenchemie zugetragen. Bezeichnend für den weiten Blick des Verf. und seine für Wissenschaft und Praxis gleich vorzügliche Begabung ist es, daß die Grundzüge des Buches uns noch ebenso modern anmuten, wie bei der ersten Auflage. Die Auffassung sämtlicher Farbstoffe als chinoider Substanzen, die seinerzeit als Wagnis erschien, ist jetzt Gemeingut geworden. Besonders interessant ist auch die Einleitung über die Ursache der Färbung und des Verf. der bekannten Wittschen Theorie der Farbstoffe. Durch einige neue Tabellen ist es möglich gewesen, für diejenigen Gebiete einen Überblick zu verschaffen, bei denen sich ein Eingehen auf Einzelheiten durch den wissenschaftlichen Charakter des Buches verbot. Wir glauben, daß das in bekannter vorzüglicher Weise ausgestattete Werk sich in den Kreisen unserer Leser die alten Freunde bewahren und neue erwerben wird. *R.*

Mikrographische Analyse der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Von F. Osmond. Übersetzt aus dem Französischen von L. Heurich. Mit vier in den Text gedruckten Abbildungen und zehn Tafeln. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1906. M 3.—

Der jüngste Zweig der metallurgischen Wissenschaften, aber zugleich derjenige, der unsere Kenntnisse ganz wesentlich gefördert hat, ist die Metallographie oder Mikrographie, d. h. die Lehre von der Erforschung der Zusammensetzung, der Struktur von Metallen oder Legierungen mit Hilfe des Mikroskops. Unter den Forschern, die sich zuerst und am eingehendsten mit der Metallographie beschäftigt haben, verdient der Franzose F. Osmond genannt zu werden (in England u. a. Stead, in Deutschland Heyn). Das vorliegende Büchlein beschäftigt sich nun im besonderen mit den Eisen-Kohlenstofflegierungen. Zuerst werden recht brauchbare allgemeine Angaben über das Polieren von Schliffen gegeben, weiter werden die primären Gefügebestandteile der Eisen-Kohlenstofflegierungen (Ferrit, Zementit, Perlit, Sorbit, Martensit oder Hardenit, Troostit, Austenit) besprochen; diesem Abschnitt schließt sich der allgemeine Analysengang in seiner Anwendung auf die mikrographische Trennung der Gefügebestandteile an. Endlich werden noch Mitteilungen über Prüfung einiger besonderer Eisensorten gemacht. Das Büchlein, dem 10 sehr gut ausgeführte Tafeln mit 48 Photogrammen beigegeben sind, kann allen denen, die sich über den vorliegenden Gegenstand unterrichten wollen, bestens empfohlen werden. — Die Übersetzung ist im allgemeinen recht fließend und geschickt, nur auf S. 31 möchte ich das Wort „Assimilation" durch einen richtigeren Ausdruck ersetzt wissen; im Deutschen bedeutet Assimilation niemals (wie im Französischen) „Gleichstellung, Begründung der Ähnlichkeit" usw. *Wohlgemuth.*

Sammlung industrierechtlicher Abhandlungen. Erster Band. Von Prof. Dr. Oskar Schanze. Berlin und Leipzig. Dr. Walther Rothschild. 1906. M 15 —

Das vorliegende Buch, das den ersten Band einer „Sammlung industrierechtlicher Abhandlungen" bilden soll, unterscheidet sich von anderen Büchern u. a. schon dadurch, daß es keine Vorrede, kein Vorwort, Einleitung, oder wie man es sonst nennen will, besitzt. Das mag in vielen Fällen ein großer Vorzug sein, im vorliegenden Falle möchte ich es nicht als solchen bezeichnen. Ich hätte z. B. gern etwas Näheres erfahren, auf Grund welcher Erwägungen Prof. Schanze sich zur Herausgabe dieser Sammlung veranlaßt gesehen hat, welchen Maßstab er an den Begriff „Industrierechte" legt usw. Meines Erach-

Digitized by Google

tens faßt man diesen Begriff meist zu eng, wenigstens wenn man das, was Verf. im 2. Hefte (S. 61) anführt (Gesetze vom 30./11. 1874, vom 11./1. 1876, Patentgesetz vom 7./4. 1891, Gesetze, betreffend den Schutz von Gebrauchsmustern und Warenbezeichnungen), als maßgebend ansieht; zu dem Begriff „Industrierechte" gehört doch wohl alles, was an Rechten die Industrie im besonderen betrifft. Ich denke dabei z. B. auch an das in neuerer Zeit öfter erwähnte Luftrecht. Aus solchen Gründen hätte ich, wie gesagt, ein Vorwort gern gesehen.

Der vorliegende Band besteht aus 4 selbständigen Heften, in deren jedem ein besonderes, eng umgrenztes Gebiet aus dem Industrierecht besprochen wird: im 1. „Der Anspruch auf Löschung des Gebrauchsmusters", im 2. „Die Register- und Rollen-Einschreibungen auf dem Gebiete des Industrierechtes", im 3. „Das Schlicksche Patent und seine Beurteilungen" und im 4. endlich „Erfindung und Erfindungsgegenstand". Wie wichtig es heutzutage für jeden, der sich in der Industrie in leitender Stellung befindet, ist, sich mit dem Industrierechte vertraut zu halten, brauche ich wohl nicht hervorzuheben; es erübrigt sich mir nur, darauf hinzuweisen, daß in den vorliegenden Abhandlungen die verschiedenartigsten Verhältnisse besprochen sind, und zwar von einem Manne, dessen Ruf als Erklärer von Patentrechten und ähnlichem seit langem gesichert ist. Namentlich die letzten beiden Abhandlungen werden von allen Technikern, im besonderen auch von den Chemikern, mit Nutzen gelesen werden, da so manche Gegenstände darin erörtert sind, deren Kenntnis im Laufe von Patentverhandlungen recht nützlich werden kann. Erwähnt seien hier nur die klaren und scharf durchdachten Ausführungen des Verf. im 4. Hefte über den Unterschied zwischen Erfindung und Erfindungsgegenstand, Anspruchsformulierung und Titelbezeichnung, sowie die Tragweite der Patentwirkung hinsichtlich der Patentberechtigung, der Ausführungsverpflichtung usw. Man kann dem Buche nur wünschen, daß es die verdiente Verbreitung finde. — Als rühmenswert möchte ich die Schrift und sonstige Ausstattung des vorliegenden Buches bezeichnen; wollten sich doch recht viele Verleger hieran ein Beispiel nehmen.

Wohlgemuth.

Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation in kurzer Fassung. Von Dr. Richard Kißling in Bremen. Zweite, wesentlich vermehrte Auflage. Mit 96 Textabbildungen. Berlin. Verlagsbuchhandlung Paul Parey. 1905. M 10.—

Als in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts das Tabakrauchen in den Ländern Europas immer weiter um sich griff, suchte man diesem Laster durch die verschiedenartigsten Strafandrohungen entgegenzutreten: Geldstrafen, Strafe des Ohrenabschneidens, der Verbannung, Verfluchung, ja die Androhung von Höllenqualen durch einen Papst, nichts half. Überall, wohin er kam, wurde der Tabak bald ein unentbehrliches Genußmittel. So ist es auch heute noch, trotzdem man weiß, daß der andauernde Tabakgenuß in hohem Maße schädliche Folgen haben kann. Der Tabak ist also zweifellos neben dem Alkohol das wichtigste und verbreitetste Nervenreizmittel, und doch sind unsere Kenntnisse über den Tabak noch in vielen Punkten lückenhaft. Ich möchte hier nur hinweisen auf die für die Güte eines Tabaks so wesentlichen Tabakharze, ferner vor allem auf die bei der sogenannten Fermentation vor sich gehenden Prozesse, die von den einen als Oxydations-, von den anderen als Reduktionsvorgänge, bald als Bakterien-, bald als Enzymwirkungen angesprochen werden. Die Arbeiten, die hierüber, wie über den Tabakbau und die Tabakfabrikation veröffentlicht worden sind, hat Dr. Richard Kißling, der den Mitgliedern des Vereins Deutscher Chemiker ja von der Bremer Versammlung her bestens bekannt ist, in sachkundiger Weise und mit großem Fleiße zusammengestellt und teilweise kritisch besprochen, so daß man wohl mit Recht sagen kann: das vorliegende Buch stellt alles das dar, was wir zur Zeit über den Tabak wissen.

Nach einer Einleitung, die geschichtliche, geographische, botanische und handelswissenschaftliche Mitteilungen bringt, behandelt Verf. auf etwa 50 Seiten die Chemie des Tabaks (chemische Zusammensetzung, Analyse), weiter im zweiten Abschnitt den Tabakbau nach Praxis und Theorie; der dritte Abschnitt ist der Trocknung und Fermentation des Tabaks gewidmet (Ref. glaubt, daß Verf. die Enzymtheorie Loews doch wohl nicht gebührend gewürdigt hat, S. 243, 244). Im vierten Abschnitt wird ausführlich die Herstellung der verschiedenen Tabakfabrikate (Zigarren, Rauch-, Schnupf-, Kautabak, Tabaklauge) besprochen und im fünften der Tabakgenuß. Gerade aus dem letzten Abschnitte verdienten mehrere Ausführungen — z. B. was Kißling über die „nikotinfreien" Zigarren, sowie über die Schädlichkeit des Tabaks, die Tabakvergiftung sagt — recht weite Verbreitung. Eine solche ist auch dem ganzen Buche, das sehr lesbar geschrieben und vom Verlage auch recht hübsch ausgestattet ist, zu wünschen, wobei Ref. gleichzeitig dem Wunsche Ausdruck geben möchte, daß sich noch mehr als bisher die chemische Forschung mit dem Tabak beschäftigen möge.

Wohlgemuth.

G. W. A. Kahlbaum. Nachruf von Franz Strunz. Sonderabdruck aus den „Berliner Berichten", **38**, Heft 18. 9 S. 8°. Berlin. Friedländer 1906.

Der Brünner Hochschullehrer zeichnet den für die Chemie und ihre Geschichte zu früh verstorbenen Basler Professor mit recht viel Wärme und Herzlichkeit. Kahlbaum wird dem Leser als Mensch, als Chemiker und im besonderen als Historiker näher gebracht, und seine außerordentlichen Verdienste, nicht zuletzt um das Erstarken der „Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften" werden gebührend gewürdigt. Ein Bildnis des verewigten Gelehrten ist beigegeben.

Paul Diergart.

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 17./4. 1906.

6c. S. 22 138. Verfahren zur Herstellung von weinartigen **Getränken** aus reinem, serumfreiem Hämoglobin. Sicco, med. chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin. 10./1. 1906.

12i. Q. 519. Vorrichtung zum Absorbieren von

Digitized by Google

Klasse:

Kohlensäure durch Pottaschelauge. Ignatz Qurin, Berlin. 26./5. 1905.

12*m*. L. 19 731. Verfahren zur Gewinnung von reiner **Tonerde** und **Alkalisilikat** aus natürlichen Doppelsilikaten. Giorgio Levi, Rom. 21./6. 1904.

12*o*. A. 11 733. Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1, 2-**Dichlorbenzol-4-sulfosäure** sowie der bei der darauf folgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren. (A). 28./1. 1905.

12*o*. B. 39 772. Verfahren zur Darstellung von **Aldehyden** der **Anthrachinonreihe.** (B). 17./4. 1905.

12*o*. H. 34 971. Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von **Pinenchlorhydrat.** Dr. Albert Hesse, Wilmersdorf-Berlin. 18./3. 1905.

12*p*. K. 29 608. Verfahren zur Darstellung von acetylierten **Morphinen.** Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 23./5. 1905.

13*g*. F. 19 951. **Dampferzeuger** mit Beheizung durch eine die Wärme der Feuerung übertragende Flüssigkeit. Dr. Julius Fischer, Charlottenburg. 13./3. 1905.

21*f*. L. 21 516. Verfahren zur Herstellung von **Fäden** für **elektrische Glühlampen** aus Wolfram- oder aus Molybdänmetall. Johann Lux, Wien. 11./9. 1905.

22*a*. F. 20 388. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden **o-Oxymonoazofarbstoffs.** Zus. zur Anm. F. 19 774. (M). 6./7. 1905.

22*a*. F. 20 612. Verfahren zur Darstellung von **o-Oxymonoazofarbstoffen.** (M). 5./9. 1905.

22*a*. K. 29 478. Verfahren zur Darstellung gemischter **Disazofarbstoffe.** (Kalle). 28./4. 1905.

23*d*. N. 7691. Verfahren zur Gewinnung von für die Verseifung von **Ölen** und **Fetten** sowie für andere Zwecke verwendbarem Protoplasma aus Rizinussamen. Maurice Nicloux, Paris. 3./11. 1903.

24*e*. O. 4674. **Gaserzeuger** mit unterer Luftzuführung, namentlich zur Vergasung von Feinkohle. Olbernhauer Anthrazit-Werke, G. m. b. H., Olbernhau. 25./10. 1904.

30*g*. K. 28 493. Vorrichtung zur Herstellung englischen **Pflasters.** Fritz Ketzer, Offenbach a. M. 5./12. 1904.

30*h*. S. 19 761. Darstellung klarer, flüssiger oder starrer, homogener Substanzen aus **Kampferöl.** Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 2./7. 1904.

32*a*. B. 40 362. Verfahren zur Herstellung von **Glasformen** aus Graphit. Israel Jeger Bronn und Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Wilmersdorf bei Berlin. 30./6. 1905.

32*a*. G. 19 927. Verfahren zur Herstellung von **Glashohlkörpern,** insbesondere von Flaschen. Zus. z. Pat. 165 661. Emile Gobbe, Jumet, Belg., und Henning & Wrede, Dresden. 3./2. 1904.

32*a*. S. 20 849. Vorrichtung zum Gießen von **Glas** unmittelbar vom Schmelzofen. Paul Theodor Sievert, Dresden. 11./3. 1905.

42*l*. M. 28 833. Verfahren zur genäherten Bestimmung des Fettgehalts von **Käse.** Milchwirtschaftlicher Verein im Allgäu i. V., Kempten, Bayern. 27./12. 1905.

53*c*. B. 40 445. Verfahren zur Konservierung von frischem **Eigelb.** Dr. Friedrich Keller, Bingen a. Rh. 10./7. 1905.

Klasse:

80*b*. H. 36 410. Verfahren zur Herstellung eines mit Wasser schnell erhärtenden **Pulvers** aus Zement und Zusätzen. Bernhard Hovermann, Salzwedel. 31./10. 1905.

80*c*. Sch. 22 259. **Schachtofen** mit Gasfeuerung zum Brennen von Kalk, Dolomit oder dgl. Ernst Schmatolla, Berlin. 20./6. 1904.

Reichsanzeiger vom 19./4. 1906.

8*m*. A. 12 164. Verfahren zum Färben von **Gespinsten** usw. aus Acetylzellulose mit Teerfarbstoffen. (A). 4./7. 1905.

12*e*. H. 35 090. **Mischapparat** für Flüssigkeiten. Heer & Co., Ober-Uzwil, Schweiz. 3./4. 1905.

12*h*. P. 17 226. Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von **Gasen.** Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 3./5. 1905.

12*i*. F. 19 461. Verfahren zur Darstellung von **Graphit.** Zus. z. Pat. 112 416. Dr. Adolph Frank, Charlottenburg. 2./11. 1904.

12*i*. K. 29 802. Verfahren zur Entfernung des **Chlors** aus **Rohbrom.** Dr. Kubierschky, Braunschweig. 24./6. 1905.

12*q*. E. 10 536. Verfahren zur Darstellung von **p-Aminobenzoesäurealkaminestern.** Zus. z. Anm. E. 10 430. (M). 9./1. 1905.

18*b*. K. 29 005. **Roheisenmischer** mit seitlicher Hebevorrichtung. Kölnische Maschinenbau-A.-G., Köln-Bayenthal. 23./2. 1905.

18*b*. Sch. 19 913. Verfahren zum Reinigen und Frischen von **Roheisen.** Carl Schiel, Hannover. 13./2. 1903.

18*c*. G. 22 078. Verfahren und Vorrichtung zur Erwärmung von **Schraubenfedern** und dgl. Joseph Girlot, Brüssel. 4./11. 1905.

22*g*. N. 7902. **Schiffsanstrich** zum Schutze gegen Muschelansatz. Karl Nürnberger und Christian Obermann, Mühlhausen i. Th. 28./6. 1905.

22*i*. F. 20 133. Verfahren zur Herstellung von **Leim** aus Chromlederabfällen. Julius Fels, Berlin. 1./5. 1905.

26*a*. H. 30 722. Verfahren zur Herstellung von **Wassergas** oder **Mischgas** in ununterbrochenem Betriebe. Zus. z. Pat. 167 112. Gustav Horn, Braunschweig. 6./6. 1903.

31*a*. C. 13 637. **Tiegelofen** mit Mischkammer für die aus flüssigem Brennstoff erzeugten Gase und die erhitzte Verbrennungsluft. William Henry Cook, Worcester, Mass., V. St. A. 22./5. 1905.

31*a*. R. 20 535. Kippbarer **Tiegelofen** mit feststehendem Windkasten. Georg Rietkötter, Hagen i. W. 20./12. 1904.

31*c*. P. 17 578. Verfahren zur Erleichterung des Herausziehens eines gegossenen **Metallstranges** aus einem Mondstück oder einem Kühlrohr. Adam Helmer Pehrson, Stockholm. 21./8. 1905.

57*b*. B. 40 663. Verfahren zur Herstellung von photographischen Schwarz-weiß- oder Mehrfarben-**Negativen** und **-Positiven** mit gewolltem gegenseitigen Helligkeitsverhältnis ihrer den verschiedenen Farben entsprechenden Teile. Charles Louis Adrien Brasseur, Berlin. 8./8. 1905.

78*c*. M. 26 575. Verfahren zur Herstellung von **Sprengstoffen.** Armand Müller-Jacobs, Armand-Heights, V. St. A. 12./12. 1904.

81*c*. W. 24 068. Verfahren zum luft- und wasserdichten Verpacken von **pulverförmigen Stoffen.** Paul Woog, Paris. 29./6. 1905.

Digitized by Google

Klasse:

82a. W. 23 133. Vorrichtung zum **Eintrocknen von Flüssigkeiten**, im besonderen von Schlempe oder dgl. mittels einer heizbaren, drehbaren Trommel, auf die die Flüssigkeit mit Hilfe einer in sie tauchenden Übertragungswalze aufgebracht wird. Franz Wertenbruch, Glasgow. 12./12. 1904.

Eingetragene Wortzeichen.

Gerlachit für Asbestwaren, Isoliermaterial usw. Gerlach & Cie., Hannover.

Herbacol für pharmazeutische Präparate. Fa. Dr. Alois Hellmanns Apotheke zur Barmherzigkeit, Wien.

Känguruh für Rohcatgut, chirurgische Nähmaterialien usw. E. Scheffler, Zwota i. Vogtl.

Kollectorosin für Schmiermaterial für den Kollektor. Friedr. Dürr Söhne, Stuttgart.

Kyzanor für pharmazeutische Produkte, Parfümerien usw. Franz Schwarzlose, vorm. A. Thieme & Co., Berlin.

Menthymin für pharmazeutische und medizinische Präparate. Sicco, med. chem. Institut Friedr. Gust. Sauer, G. m. b. H., Berlin.

Onydor für kosmetische Mittel. H. Schramar, geb. Branner, Berlin.

Remtico für Kohlepapiere und Farbbänder für Schreibmaschinen. Wyckoff, Seamans & Benedict, Ilion, Neu-York.

Rubinol für Mineralöle. Maschinenöl-Import-A.-G., Hamburg.

Scharfoline für Wunddesinfektionsmittel. Dr. Döring, Düsseldorf.

Gustav A. Sieber für pharmazeutische Präparate usw. E. Mühl Nachf., Offenbach a. M.

Thümmelit für Dachplatten, künstliche Bausteine usw. Popp & Weisheit, Nürnberg.

Walburga für medizinsche Pillen. Th. Schwarz, Arnsberg i. W.

Weltmarine für Mineralschmieröle und -fette. Dr. P. W. Herrmann, Hamburg.

Patentliste des Auslandes.

Verfahren zur Fabrikation von Doppel-**Acetaten** des Kupfers und Calciums. Imbert Constant Ponthus, Lyon. Ung. P. 1975. (Einspr. 24./5.)

Vorrichtung zur Erzeugung von **Acetylengas**. Arnold Jeremias, Budapest, und Emerich Szabados, Kaposvar. Ung. J. 754. (Einspr. 24./5.)

Platten für **Akkumulatoren** oder sekundäre Batterien. Gerard & Fiedler. Engl. 6786/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Batterie. Eugène W. Schneider, Neu-York. Amer. 816 384. Übertr. The Mears Ear Phone Co., Neu-York. (Veröffentl. 27./3.)

Verfahren zur **Bierbereitung.** Conrad Zimmer, Barcelona. Ung. Z. 451. (Einspr. 24./5.)

Bitumen. J. Gautier Fils. Frankr. 361 274. (Ert. 23.—28./3.)

Apparat zum **Bleichen** und **Sterilisieren.** Sidney Leetham, York, England. Amer. 816 481. Übertr. The Ozonized Oxygen Co. Ltd., Manchester. (Veröffentl. 19./4.)

Herstellung von **Briketts.** Fitz Patrick, Baron Armstrong. Engl. 6784/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Bürstenseife. Homer A. Burt, Detroit, Mich. Amer. 816 002. (Veröffentl. 27./3.)

Desinfizieren von Gegenständen und zur Vertilgung von Parasiten, Ungeziefer, deren Eier aus Gegenständen. Dr. Georg Bukovszky, Budapest. Ung. B. 3285. (Einspr. 24./5.)

Stoff zur Erzielung katalytischer Wirkungen an elektrolytischen **Elektrizitätsmessern.** Bastian & Calvert. Engl. 6448/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Elektrode für Sammlerbatterien und Verfahren zum Formen derselben. Edison. Engl. 1927 1906. (Veröffentl. 19./4.)

Zersetzen von Wasser durch **Elektrolyse.** William F. M. Mac Carty, Rocky Ridge, Md. Amer. 815 355. Übertr. Thomas A. Darby, Neu-York. (Veröffentl. 27./3.)

Behandeln von **Erzen.** Charles E. Baker und Arthur W. Burwell, Cleveland, Ohio. Amer. 816 061. (Veröffentl. 27./3.)

Verfahren und Apparat zur Herstellung **endothermischer** Verbindungen. R. Pawlikowski. Frankr. 361 119. (Ert. 23.—28./3.)

Umwandeln durch Hitze flüssig werdender Stoffe in **Fäden.** Theodore J. Zoeller, Nashville, Tenn. Amer. 816 056. Übertr. Electric Candy Machine Co., Nashville, Tenn. (Veröffentl. 27./3.)

Herstellung von **Fäden** und **Films** aus Viskose. Charles N. Waite, Lansdowne. Amer. 816 404. Übertr. Silas W. Pettit, Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 27./3.)

Neue **Farbstoffe** der Pflanzenproteïne. E. Donard und H. Labbé. Frankr. 361 121. (Ert. 23.—28./3.)

Blaues **Fasermaterial** und Färben desselben. Victor Fußgänger. Amer. 816 457. Übertr. (M). (Veröffentl. 27./3.)

Herstellung von **Feueranzündern.** Thomson & Bötker. Engl. 21 461/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Herstellung neuer **feuerfester Materialien** zur Herstellung von Isolatoren und anderen Zwecken. Demetrius M. Steward, Chattanooga, Tenn. Amer. 816 271. (Veröffentl. 27./3.)

Metallgitter für mechanische **Filter.** J. T. Dolignon. Frankr. Zus. 5678/345 568. (Ert. 23.—28./3.)

Masse zum **Firnissen** von Möbeln. Primborgne. Frankr. 361 281. (Ert. 23.—28./3.)

Apparat zum Behandeln von **Flüssigkeiten** mit Gasen oder Dämpfen. Defays. Engl. 6850 1905. (Veröffentl. 19./4.)

Reinigungsapparat für **Flüssigkeiten.** Schmid. Engl. 1158/1906. (Veröffentl. 19./4.)

Apparat zum Erhitzen und Verteilen von **Flüssigkeiten** oder schmelzbaren Stoffen in bestimmten Mengen ohne Verlust. Smirlian & Lagües. Engl. 23 117/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Herstellung von **Formaldehyd, Ameisensäure, Methylalkohol** und ihren Derivaten. Lance & Elworthy. Engl. 7297/1906. (Veröffentl. 19./4.)

Darstellung eines **Formaldehydpräparats** für innere Therapie. Bauer & Cie., Berlin. Ung. B. 3290. (Einspr. 24./5.)

Darstellung von **Formaldehydsulfoxylaten.** (M). Ung. F. 1607. (Einspr. 24./5.)

Herstellen und Brennen von **Gas.** Walther F. Griffin, Plainfield. Amer. 816 314. (Veröffentl. 27./3.)

Herstellung von **Glühfäden** für elektrische Lampen. Deutsche Glasgühlicht A.-G. (Auergesellschaft). Engl. 19 379/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Digitized by Google

Formen und Härten von **Glühkörpern.** Export Gasglühlicht G. m. b. H. Engl. 24 032/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Konservieren von **Holz.** Hoettger. Engl. 26 993/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Härten von **Holz.** A. J. B. A. Couderc. Frankr. 361 203. (Ert. 23.—28./3.)

Reduktion von **Indigo** und ähnlichen Farbstoffen. (B). Engl. 12 444/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Katalitaseur und Herstellung desselben. Société Française d'incandescence par le Gaz (System Auer), Paris. Ung. G. 1952. (Einspr. 24./5.)

Kondensator mit Einrichtung zum Entfernen der nicht kondensierten Gase. Nederlandsche Fabriek van Werktuigen en Spoorweg-Materieel, Amsterdam. Ung. N. 649. (Einspr. 24./5.)

Apparat zum Waschen von **Kohle** und anderen Mineralien. Shaw. Engl. 13 018/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Verkoken von **Kohle** oder ähnlichen Substanzen in Verkokungsöfen. Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H. Engl. 14 783/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Herstellung einer trockenen **Kolophoniumnatronseife.** M. Douxami. Frankr. 361 154. (Ert. 23.—28./3.)

Herstellung von **Konservenbriketts** aus landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. Baron Richard Mattencloit, Pischely. Ung. M. 2419. (Einspr. 24./5.)

Vorrichtung zur Behandlung von **Kunstseide.** Société Anonyme Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Tubize. Ung. S. 3403. (Einspr. 24./5.)

Vorrichtung zum Umhaspeln von **Kunstseide** oder dgl. Dieselbe. Ung. S. 3406. (Einspr. 24./5.)

Herstellung von Papier für **lithographische Drucke.** Lewis W. Noyes, Mechanicsville, N. Y. Amer. 816 497. (Veröffentl. 27./3.)

Reinigen, Befeuchten oder Kühlen von **Luft** oder anderen gasartigen Flüssigkeiten. Shillington & Hanna. Engl. 10 552/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Schrotverfahren und Einrichtung zur Herstellung von ölfreiem, haltbarem und backfähigem **Maismehl.** Moritz Neuhaus, Versecz. Ung. N. 655. (Einspr. 17./5.)

Zubereitung von **Malz** mit Chlorkalk oder anderen Hypochloriten. Effront. Engl. 1639 1906. (Veröffentl. 19./4.)

Vorrichtung zur Trennung metallischer **Mineralien** vom Gang oder dgl. mittels Gasblasen. Henry Livingstone, Suman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick, Picard und John Ballos, London. Ung. S. 3418. (Einspr. 24./5.)

Apparat zum Mischen und Herstellen von **Mörtel.** Albert Delamore, Samuel T. Norton and Albert M. Norton, Los Angeles, Kal. Amer. 816 156. (Veröffentl. 27./3.)

Aufbringung **öliger Materialien,** Desinfektionsmittel und dgl. auf Wege und andere Flächen. Brandt. Engl. 6618/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Behandeln von **plastischem Material.** Alexander A. Scott, Knoxville, Tenn. Amer. 816 385—816 387. (Veröffentl. 27./3.)

Apparat zum **Reinigen** von Wasser. Joseph H. Mac Donald, Neu-York. Amer. 816 357. (Veröffentl. 27./3.)

Sandfilter. A. Frager. Frankr. 361 190. (Ert. 23.—28./3.)

Umwandeln einer unlöslichen **Seife** in lösliche Natron- oder Kaliseife. Krebitz. Engl. 4092a/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Verfahren und Apparat zur Herstellung von **Sulfitlaugen** von hohem Gehalt. G. Türk. Frankr. 361 071. (Ert. 23.—28./3.)

Schlackenzement. Joseph A. Shinn, Pittsburg, Pa. Amer. 816 389. (Veröffentl. 27./3.)

Darstellung gelber bis orangegelber **Schwefelfarbstoffe.** (A). Ung. A. 944. (Einspr. 17./5.)

Vorrichtung zum Halten der Schwefelkuchen beim **Schwefeln** von Fässern. Raoul Lacoste, Le Bouscat. Ung. L. 1853. (Einspr. 24./5.)

Herstellung von **Trockenhefe.** Hahn & Reiser. Engl. 11 453/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Absorbieren von Gasen oder Dämpfen und Herstellung hoher **Vakua.** James Dewar, Cambridge. Engl. Amer. 815 942. (Veröffentl. 27./3.)

Verdampfer. J. A. Long. Frankr. 361 032. (Ert. 23.—28./3.)

Herstellung von Materialien für staubfreie **Wege** und ähnlicher Flächen. Freakley & Bill. Engl. 19 686/1905. (Veröffentl. 19./4.)

Elektrischer Apparat zum Sterilisieren von **Wasser.** Frau Forichon. Frankr. 361 291. (Ert. 23.—28./3.)

Herstellung von metallischen **Zahnersatzstükken** mittels Gießens. Dr. Arthur Ollendorf, Breslau. Ung. O. 387. (Einspr. 17./5.)

Zentrifugalschmelzvorrichtung. Theodore J. Zoeller, Nashville, Tenn. Amer. 816 055. Übertr. Electric Candy Machine Co., Nashville, Tenn. (Veröffentl. 27./3.)

Hauptversammlung 1906.

Die diesjährige Hauptversammlung findet vom ***Donnerstag, den 7. Juni bis Sonntag, den 9. Juni d. J.*** *in Nürnberg statt.*

Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen, müssen sechs Wochen vor derselben beim Vorsitzenden eingereicht sein (Satz 14), also spätestens bis ***Mittwoch, den 25. April.***

Satzungsänderungen bedürfen eines von 10% der Mitgliederzahl unterstützten Antrages, der zwei Monate vor der Hauptversammlung beim Vorstande eingebracht werden muß (Satz 19), also spätestens bis ***Donnerstag, den 12. April.***

Vorträge für die Hauptversammlung sind bei dem Geschäftsführer Privatdozent Dr. GUSTAV KEPPELER in Darmstadt anzumelden.

Der Vorstand.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 18.** **4. Mai 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom am 26. April bis 3. Mai 1906.
Allgemeiner Bericht 786.
Abteilungssitzungen 788.
Lunge u. Berl: Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß 807.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Roheisenerzeugung; — Indigokultur in Britisch-Indien — Die Gesamtausbeute an Gold 819; — Stahlerzeugung in den Vereinigten Staaten; — Stahlerzeugung in Großbritannien; — Spaniens Eisenindustrie 1905; — Bergbau in Holländisch-Ostindien 820; — Wie lange reichen unsere Eisenerzlager noch? 821; — Steinkohlengewinnung Polens; — Der auswärtige Handel Rußlands; — Petroleumgewinnung in der chinesischen Provinz Schansi; — Wien; — Paris; — Handelsnotizen 822; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Gesellschaft zur Förderung geschichtlicher Studien; — Personalnotizen 824; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 825; — Patentlisten 826.

Verein deutscher Chemiker:

Tagesordnung und Programm der Hauptversammlung 1906 831.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom

26. April bis 3. Mai 1906.

Allgemeiner Bericht I.

Der Reisende, der in der zweiten Hälfte des April durch Italien fuhr, konnte leicht bemerken, daß neben dem gewöhnlichen Fremdenstrom in diesem Frühling eine große Zahl von Männern nach Rom pilgerte, die durch das Band einer Wissenschaft und Industrie miteinander verbunden waren. Überall begrüßten sich die Menschen in den verschiedensten Sprachen und freuten sich, alte Freundschaften und wissenschaftliche Beziehungen in Rom erneuern zu können. Hat auch der reichlich späte Termin des Kongresses seinem Besuch, besonders aus deutschen akademischen Kreisen, nicht unerheblich Abbruch getan, haben ferner auch die schrecklichen Naturereignisse der letzten Wochen sicher manchen an der Fahrt verhindert, so übt doch Rom seinen ewigen Zauber aus, und die Zahl der Teilnehmer ist eine sehr erhebliche, wenn auch nicht so beträchtlich wie seinerzeit in Berlin. —

Schon am Mittwoch abend vereinigte sich eine große Anzahl von Kongreßteilnehmern im Hotel Excelsior zu einem Empfang, der von der Chemischen Gesellschaft in Rom veranstaltet wurde. Bei angeregter zwangloser Unterhaltung verweilten die Gäste in den schönen, nur für die große Zahl etwas zu beschränkten Räumen von 9 Uhr bis gegen Mitternacht.

Für die Sitzungen ist das gewaltige Gebäude bestimmt worden, welches jenseits der Tiber, neben der Engelsburg, für das Justizministerium und den höchsten Gerichtshof errichtet wird. Daß dieser Justiz„palast" im wahrsten Sinne des Wortes im Innern noch nicht fertig ist, stört für die Abteilungssitzungen nicht, wohl aber litt die feierliche Eröffnungssitzung, die am Donnerstag Vormittag stattfand, unter der schlechten Akustik des Korridors, der dafür eingerichtet war. Die großen Säle sind leider noch nicht fertig.

Punkt 11 Uhr erschien König Viktor Emanuel III. und die Königin Elena und wurden von den Präsidenten des Kongresses auf den Ehrensitz geleitet. Das Wort ergriff sodann in Stellvertretung des durch eine Dienstreise nach Mailand verhinderten Bürgermeisters von Rom der Vorsteher des hygienischen Instituts, Prof. Aug. Persichetti, und führte etwa folgendes aus:

„Rom ist im höchsten Grade dankbar, daß es als Versammlungsort für den VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie gewählt wurde; muß es doch bei seiner geschichtlichen und künstlerischen Vergangenheit immer darauf bedacht sein, an den gewaltigen Fortschritten menschlichen Könnens und Wissens teilzunehmen; und gerade die Fortschritte der Chemie sind von höchster Bedeutung für das Gedeihen jedes einzelnen wie der gesamten Völker. Während in alter Zeit wesentlich nur „angewandte Chemie" (Metallurgie, Keramik, Färberei usw.) getrieben wurde, und während dann im Mittelalter die Alchimisten auf der Suche nach dem Stein der Weisen auf Abwege gerieten, hat sich in der neueren Zeit die Chemie zu einer mächtigen

Digitized by Google

modernen Wissenschaft entwickelt. Die moderne Atomtheorie wurde im Anschluß an die Anschauungen des Leukippos, Demokritos und Epikuros begründet, und die letzten Entdekkungen auf dem Gebiet der Elementarforschung, die wir dem leider so plötzlich dahingerafften Pierre Curie verdanken, halten die ganze gebildete Welt in Spannung. Zugleich ist aber die Chemie auch eine eminent praktische Wissenschaft. Das zeigen schon die Namen der zahlreichen Abteilungen, die für die Verhandlungen des Kongresses eingerichtet werden mußten. Italien ist stolz darauf, daß es neben den für die Atom- und Molekulartheorie so bedeutungsvollen Männern, wie Avogadro und Cannizzaro, auch Männer wie Volta und Pacinotti hervorgebracht hat, deren Forschungen für die angewandte Chemie von größter Wichtigkeit waren. Wird auch auf allen anderen Gebieten der Chemie und Technik in Italien eifrig gearbeitet, so erhoffen wir doch gerade von diesem Kongreß reiche Anregung und Förderung für uns, wie für die gesamte zivilisierte Welt. Seien Sie willkommen in diesem klassischen, gastfreien Lande, dessen Herrscherpaar durch seine Anwesenheit zeigt, welche Bedeutung es Ihrer Arbeit beilegt."

Der Präsident des Kongresses, Senator Prof. Paternò, hielt dann die eigentliche Einweihungsrede:

„Es dürfte keine Übertreibung sein, wenn man der Chemie einen wesentlichen Anteil bei der Umwandlung unserer gesamten gesellschaftlichen Verhältnisse in dem letzten Jahrhundert zuerkennt. Ist doch z. B. die Vermehrung des Ertrages des Bodens für die Zunahme der Bevölkerung ausschließlich durch die chemische Forschung ermöglicht worden; die moderne Hygiene beruht auf ihr, ebenso die Nahrungsmittelforschung, die Therapie und die innere Medizin, ganz abgesehen von den kommerziellen Gütern, die sie hervorbringt und die für Baukunst, Kriegskunst, Kunstgewerbe und Kleidung von grundlegender Bedeutung sind. Humboldt hat schon gesagt, daß mit der Annäherung der verschiedenen Nationen die Wissenschaft an Tiefe und Intensität zunimmt; von diesem Gesichtspunkte aus sind auch unsere Kongresse begründet worden; sie zeigen in hervorragender Weise den Zusammenhalt von Wissenschaft und Industrie, und die hervorragenden Resultate, die aus ihm hervorgehen. Aber größere Resultate erwartet die Welt von der Bearbeitung der in unserer Wissenschaft noch schwebenden Fragen.

Sehen wir doch voll Staunen, wie die anscheinend durch die Atomtheorie längst überwundene Lehre von der Permutation wieder uns näher tritt, wie sie durch die Theorie der Elektronen und durch die Umwandlung von Radium in Helium greifbare Gestalt gewinnt. Auch die Frage der Einheitlichkeit der Materie ist durch die Entdeckungen von Lord Kelvin und die mathematischen Betrachtungen von Helmholtz uns wieder nähergerückt. Welch mächtigen Einfluß auf unser gesamtes Leben würde es haben, wenn wir in den Stand gesetzt würden, einen einfachen Körper aus dem anderen herzustellen, abgesehen von der Metallveredlung würde dann die Produktionsmöglichkeit unserer Fabriken ins ungemessene steigen!

Indessen ist es vorläufig noch Tatsache, daß wir alle die unzähligen Körper auf wenige Elemente zurückführen können, und wir nehmen weiter an, daß diese Elemente aus Elektronen zusammengesetzt sind; ich halte für wahrscheinlich, daß der alles erfüllende Äther mit den Elektronen identisch ist, und daß wir den schrittweisen Aufbau der Organismen in der Reihe: Elektronen — Atome — Verbindungen — Protoplasma — Zellen — Arten erblicken können. Die Einheit der Materie und die Elektronenhypothese sind die Grundlagen des atomistischen Gebäudes; sie führen indessen nicht mit Sicherheit zur Annahme der reziproken Umwandelbarkeit der Atome. Wir müssen die Atome und Elemente als Produkte einer äußerst langsamen Entwicklung der primären Materie auffassen, wie ja auch die Tierarten aus der ersten Zelle in langsamster Entwicklung sich gebildet haben. Kaum dürfte es dem Menschen gegeben sein, bei der relativen Kürze der Beobachtungszeit den Entwicklungsprozeß der Elemente sicher zu beobachten. Dagegen scheint ein Zerfall der Elemente aus den Umwandlungen des Radiums, Urans und Poloniums hervorzugehen.

Vorläufig hat die Chemie nur geringe Resultate von den Studien über die Transmutation zu erwarten. Aber wie zahlreich sind die Ergebnisse, die sie in mühsamer Laboratoriumsarbeit gezeitigt hat! Ich denke an Alizarin, Indigo, Fette, Zucker und die neuerdings mit Erfolg in Angriff genommene Synthese der Proteine. Der Mensch strebt sich unabhängig zu machen von der Mutter Erde. Welch mächtige Resultate stehen hier in sicherer Aussicht, und welche Umwälzungen im Haushalt des Menschengeschlechtes werden sie hervorbringen!"

Darauf sprach der Minister Boselli im Namen der italienischen Unterrichtsverwaltung. Geheimrat Prof. Dr. O. N. Witt brachte in französischer Sprache dem neuen Kongreß die besten Wünsche des vergangenen dar, Prof. Moissan begrüßte den Kongreß im Namen der französischen, Prof. Tilden-London im Namen der englischen Regierung.

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald sprach im Namen der deutschen Delegierten:

„Hohem Auftrage gemäß begrüße ich den 6. Kongreß für angewandte Chemie im Namen des Deutschen Reiches.

Wir Deutschen fühlen uns aus mehrfachen Gründen den Zwecken und Zielen dieser glänzenden und einflußreichen Versammlung besonders nahe. Hat doch der vorige Kongreß in Deutschlands Hauptstadt getagt und die drei starken Bände, in denen die dort gepflogenen Verhandlungen niedergelegt sind, geben Zeugnis von dem Eifer und Erfolg, mit welchem der 5. Kongreß in Berlin gearbeitet hat. Dann aber fühlen wir, daß die Wissenschaft und Technik, in deren Namen wir heute versammelt sind, ihre Heimat zu unserer Zeit vorwiegend in Deutschland aufgeschlagen hat.

Vergleichen wir nur, um irgend einen Maßstab zu haben, die Gesamtmenge chemischer und chemisch-technischer Literatur, die in deutscher Sprache gedruckt wird, mit der in anderen Sprachen, so werden wir nicht nur finden, daß sie jeder anderen

Digitized by Google

chemischen Literatur an Umfang überlegen ist, sondern auch noch, daß sie nicht weniger beträgt, als alle anderen zusammengenommen. Wir sind glücklicherweise der Zeit entwachsen, wo man glaubte, bestimmte Wissenschaften für bestimmte Nationalitäten in Anspruch nehmen zu dürfen. Wir wissen, und die heutige Versammlung ist ein glänzendes Zeugnis dafür, daß die Wissenschaft ein gemeinsames Gut aller Völker ist; in der Tat ist sie von allen Gütern, welche die Menschheit besitzt, das allgemeinste. Und ebenso wissen wir, daß in Zukunft möglicherweise der Schwerpunkt unserer Wissenschaft sich örtlich wieder verschieben kann, daß er vielleicht sogar Neigung zeigen mag, sich nach der anderen Seite des Atlantischen Ozeans zu bewegen.

Aber wenn wir ein so ausgezeichnetes Phänomen sehen, wie die gegenwärtige Blüte unserer Wissenschaft in einem bestimmten Lande, so geziemt es uns als wissenschaftlichen Männern — und ich rechne ausdrücklich die Vertreter der chemischen Technik, mit denen wir gemeinsam unsere Arbeiten auszuführen gewohnt sind, mit hinein — es geziemt uns, nach Aufklärung zu fragen über die Bedingungen dieser Erscheinungen. Sind wir Deutschen doch weit davon entfernt, den gewonnenen Vorsprung ängstlich hüten zu wollen. Denn wir wissen, daß der Schatz der Wissenschaft durch Gebrauch und Teilung nie vermindert werden kann, sondern sich nur vermehrt, und daß es daher auch unser Gewinn ist, wenn unsere Mitarbeiter anderer Zunge soviel wie möglich von diesem Schatze brauchen, und dadurch ihn entsprechend vergrößern.

Es ist nun längst kein Zweifel mehr, daß die Ursache der lebendigen Entwicklung unserer Wissenschaft in Deutschland in dem gleichen Boden liegt, auf dem die gegenwärtige Versammlung steht. Die enge Verbindung von Wissenschaft und Technik ist es, welche befruchtend nicht nur auf die Technik, sondern auch umgekehrt auf die reine Wissenschaft gewirkt hat. Und ich halte es für ein gutes Omen, daß gerade auf dem Boden der angewandten Chemie die völkervereinigende Wirkung der Wissenschaft so deutlich zur Geltung gekommen ist. Eine internationale Vereinigung für rein wissenschaftliche Chemie gibt es noch nicht, wenn auch bereits in bestimmten Fragen — ich erinnere an die internationale Atomgewichtskommission — eine über alle Länder und Völker sich erstreckende Vereinigung erzielt worden ist. Und werfe ich einen Blick über die uns bevorstehenden Arbeiten, so komme ich zu der Überzeugung, daß eine besondere Organisation für einen solchen Zweck entbehrlich ist. Wir brauchen nur, und ich sehe voraus, daß es so kommen wird, unseren Namen zu verkürzen und unsere Zwecke zu erweitern, uns aus einem internationalen Kongresse für angewandte Chemie in einen für Chemie schlechtweg zu verwandeln, um allen Entwicklungen der Zukunft gegenüber vorbereitet zu sein.

Aber von der Zukunft zurück ruft uns die Gegenwart und die Vergangenheit. Nicht nur über Jahrhunderte, nein über Jahrtausende schweift der Blick rückwärts beim Klange des Namens Rom, und im Fluge rauscht an uns der größte Teil der Geschichte Europas vorüber, wenn wir an die Geschichte der ewigen Stadt denken. Auch für uns Naturforscher ist es klassischer Boden, auf den wir hier treten, denn unter diesem Himmel reiften die ersten Früchte der neuen Wissenschaft, mit welcher unsere Epoche nach langem Winter anhob. Diese goldene Sonne hat einem Leonardo da Vinci geleuchtet, der in der Geburtsstunde der neuen Wissenschaft sie mit ihrer Schwester, der neuen Kunst harmonisch zu vereinigen wußte, hier wieß ein Galilei der Menschheit den Weg der erfahrungsmäßigen Begründung aller rationellen Wissenschaft. Und als schon die Gelehrten von ganz Europa sich um die Wette für die Erweiterung der Wissenschaften bemühten, da waren es Galvani und Volta, welche den Grund zu der Kenntnis der elektrischen Ströme legten, welche in unseren Tagen die Begriffe von Raum und Zeit und das Leben der Menschheit umgestaltet haben.

Und als um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die unermeßliche Fülle neuen Stoffs, welche die organische Chemie zutage förderte, die Mitarbeiter zu verwirren und die gegenseitige Verständigung unmöglich zu machen drohte, da waren es wieder zwei italienische Gelehrte, Avogadro und Stanislao Cannizzaro, — den wir heute als Nestor unserer Wissenschaft unter uns zu verehren die Freude haben —, die mit künstlerischem Blick die verhüllte Einheit in der Verwirrung sahen, und uns das System unserer grundlegenden Konstanten schenkten, das wir unverändert bis auf den heutigen Tag benutzt haben und wahrscheinlich unverändert in alle Zukunft hinaus benutzen werden.

So könnte ich noch lange fortfahren, aber bei jedem dieser großen Namen drängt sich alsbald das Bewußtsein auf, wie der angesponnene Faden sogleich von anderen Männern aus anderen Ländern aufgenommen wurde, und wie es so ganz unmöglich ist, eine nationale Geschichte der Wissenschaft entwerfen zu wollen. Über die wohlberechtigte Freude an den Leistungen der Landsleute erhebt sich unwiderstehlich die größere Freude an den Leistungen aller Mitstrebenden. Fühlen wir Deutsche uns unseren italienischen Brüdern durch die Ähnlichkeit der politischen Schicksale und durch eine während eines Menschenalters festgehaltene Bundesgenossenschaft besonders nahe, so fühlen wir doch gleichzeitig, daß dieses Band nur ein besonders wertes Glied in der Kette ist, welche alle Kulturvölker miteinander vereinigt. Wir leben in einer großen Zeit; groß nicht nur wegen der riesigen Fortschritte des Menschen in der Beherrschung der Natur, sondern noch größer wegen der Fortschritte des Menschen in der Beherrschung seiner selbst.

Ebenso wie das einzelne Individuum mehr und mehr erkennt, daß der Mensch nicht mit seiner Haut aufhört, sondern daß tausend Fasern uns mit unseren Mitmenschen verbinden, daß jeder einzelne leiden muß, wenn die Gesamtheit leidet, so erkennen auch die Völker mehr und mehr, was sie verbindet und überwinden, was sie trennt. Diese vereinigende Arbeit wird auf zwei verschiedenen Wegen getan. Einerseits in dem, was ich die Beseitigung der Energievergeudung durch Reibung nennen möchte. Ein Hindernis nach dem anderen, welches sich der Entwicklung gegenseitiger freundschaftlicher Be-

Digitized by Google

ziehungen entgegengestellt hatte, sehen wir fallen. Vor wenigen Tagen hat hier in derselben Stadt der Weltpostverein getagt, dessen stille Tätigkeit mehr für den Völkerfrieden getan hat, als man sich vorzustellen pflegt; doch ist er nur ein Beispiel von den vielen Veranstaltungen, zu denen die Völker der Erde zusammentreten, um ihre gemeinsame Arbeit zu erleichtern. Ein anderes Hindernis, vielleicht das schwerste, das zu überwinden ist, beginnt ebenfalls beseitigt zu werden. Ich meine die Verschiedenheit der Sprachen. Wir werden in den anregenden Tagen, die uns bevorstehen, hunderte von Malen Gelegenheit haben, diesen trennenden Faktor zu beklagen, denn es ist eines, eine fremde Sprache zu lesen, und ein anderes, sie gesprochen zu verstehen. Schon sehen wir vor uns die Möglichkeit, daß wir alle eine gemeinsame Hilfssprache lernen und verstehen werden, und daß künftig die internationalen Veranstaltungen sich sprachlich ebenso glatt abwickeln werden, wie irgend ein lokaler Kongreß.

Diese Seite der völkervereinigenden Tätigkeit kann man die negative nennen, insofern sie sich mit der Beseitigung vorhandener Hindernisse befaßt. Die andere ist die positive, die auf der Schaffung allgemein menschlicher Werte beruht. Hier sind es die gemeinsamen Kulturgüter, die von dem einzelnen errungen, alsbald dem Schatze der ganzen Menschheit einverleibt werden; es sind vor allen Dingen die Schätze der Kunst und der Wissenschaft. Auch hier sehen wir internationale Vereinigungen aller Art entstehen, und die führenden Männer unserer Zeit finden ihre schönsten Aufgaben auf solchem Gebiete.

Ich muß es als einen der wertvollsten Bestandteile meines eigenen Lebens ansehen, daß es mir vergönnt gewesen ist, in solchem Sinne mehrfach mitzuarbeiten, und meine schwachen Kräfte in den Dienst dieses großen Gedankens zu stellen. Wie manches Antlitz aus Nord und Süd, aus Ost und West darf ich hier begrüßen, das mir vom Laboratoriumstische des Leipziger Physikalisch-Chemischen Instituts her vertraut ist. Und vor wenigen Monaten bin ich von der anderen Seite des Ozeans zurückgekehrt, wo ich die neue Periode des internationalen Gelehrtentums beginnen durfte, in welcher die Träger der Wissenschaft nicht mehr auf ihre Stadt und ihr Land beschränkt bleiben, sondern in die ganze Welt ausziehen, zum redenden Zeichen für die völkerverbindende Macht der Wissenschaft.

Meine Herren! Großes ist uns anvertraut, zeigen wir uns würdig der Zeit, in welcher zu leben uns vergönnt ist. Als ein wichtiges Glied in dieser großen Friedens- und Segensarbeit sei der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie begrüßt."

Als Delegierter Österreichs sprach Prof. Dr. Donath-Brünn:

„Im Namen der hier vertretenen Kaiserlich-Königlichen österreichischen Ministerien und im Auftrage der österreichischen Fachvereine in Wien erlaube ich mir den VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie auf das herzlichste zu begrüßen. Mit Freuden sind wir Österreicher dem Rufe hierher gefolgt in das altberühmte Land aller Künste und Wissenschaften, das heute auch ein Land der modernsten Technik ist, in welchem neben eigenartiger, langgeübter Industrie, speziell auch die neuesten Zweige der chemischen Technik in der erfolgreichsten Weise gepflegt werden.

Indem ich der Überzeugung Ausdruck gebe, daß der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie in Rom in der günstigsten Weise fördernd für das Gesamtgebiet der angewandten Chemie wirken wird, wünsche ich den Verhandlungen desselben den besten und gedeihlichsten Erfolg."

Für Rußland sprach Prof. Dr. A. Jakowkin, für die Vereinigten Staaten von Nordamerika Dr. A. R. Ledoux, für Spanien Prof. Piñarua y Alvarez, für Holland M. Wijsmann, für Argentinien Prof. Lavalle, für die Schweiz und die anderen beim Kongreß vertretenen Länder Prof. G. Lunge-Zürich.

Die französischen Teilnehmer am Kongreß haben dem Prof. Matteucci ein Telegramm gesandt, in dem sie ihm ihre Anerkennung für sein Ausharren auf dem gefährlichen Posten aussprachen.

Die Deutschen haben für die durch den Ausbruch des Vesuvs Geschädigten eine Sammlung unter sich veranstaltet, deren Ertrag sich auf über 1000 Lire beläuft.

Der englische Ausschuß, der die Einladung zum VII. internationalen Kongreß nach London überbringt, hat zum Präsidenten Sir William Ramsay erwählt, nachdem Ludwig Mond erklärt hatte, er könne wegen geschwächter Gesundheit eine Wahl nicht annehmen.

Die geschäftlichekonstituierende Sitzung fand nachmittags 3 Uhr unter dem Vorsitz von Prof. Ciamician statt. Auf den Vorschlag von Prof. Moissan wurde das Organisationskomittee als Präsidium des Kongresses bestätigt, zu Ehrenvizepräsidenten werden die Delegierten der verschiedenen Länder ernannt.

Sodann wurde zur Eröffnung der Abteilungen geschritten.

Abteilungssitzungen.

Donnerstag, den 26. April.

Nachmittag.

Sektion I.

Analytische Chemie, Apparate und Instrumente.

1. Sitzung.

Der Vorsitzende, Prof. Pietro Spica, begrüßt die Mitglieder und schlägt als Vizepräsidenten Prof. G. Lunge-Zürich vor. Prof. Lunge bittet von seiner Wahl abzusehen, da er den Bericht der internationalen Analysenkommission erstatten müßte. Darauf hin wird Prof. Heinrich Fresenius zum Vorsitzenden erwählt.

G. Lunge: *„Mitteilung über den Bericht der Internationalen Analysenkommission"*.

Digitized by Google

Der schon in Paris 1900 eingesetzten und in Berlin 1903 erweiterten Internationalen Analysenkommission wurden bei dem Kongreß in Berlin eine Anzahl von Fragen zur Bearbeitung überwiesen, zu denen später noch einige andere hinzutraten. Die Kommission besteht jetzt aus 44 Mitgliedern (Präsident Lunge-Zürich; Vizepräsidenten Lindet-Paris, Thorpe-London), die fast allen in diesem Felde arbeitenden Ländern angehören, woran jedoch nur die Hälfte sich durch eingehendere Mitwirkung an den Aufgaben der Kommission beteiligt hat. Der Präsident mußte gleichzeitig die Arbeiten eines Generalsekretärs honoris causa übernehmen.

Zur Bearbeitung der 14 im ganzen vorliegenden Fragen wurden 11 Unterkommissionen gebildet, bestehend aus den Mitgliedern, die sich dazu nach einem erläuternden Rundschreiben gemeldet hatten. Schon Ende 1903 konnte die Konstituierung dieser Unterkommissionen beendigt und das weitere deren Vorsitzenden anheimgestellt werden, die zugleich als Berichterstatter funktionieren. Im Verlaufe der Jahre 1904, 1905 und Anfang 1906 erfolgten verschiedene Nachfragen von seiten der Leitung und vorläufige Berichte, und schließlich die endgültigen Berichte der Unterkommissionen mit vielen Anlagen.

Darüber wird dem VI. Kongresse ein alle Einzelberichte wiedergebender Gesamtbericht überreicht, der auch im Buchhandel zu haben ist (Verlag von Zürcher & Furrer in Zürich). Der Natur der Sache nach können hier nur wenige Worte über alle die behandelten Fragen gesagt werden.

1. Chesneau-Paris: „*Ermittlung und Festsetzung einheitlicher Methoden zur Bestimmung von Blei, Kupfer, Antimon und Zink*".

Die Hauptarbeiten sind geliefert worden von Nissenson-Stolberg und Menozzi-Mailand, namentlich über Kupfer und Zink, doch auch über die anderen Metalle. Jede dieser Arbeiten ist unabhängig von der anderen gemacht worden; eine Vergleichung der Methoden hat nicht stattgefunden.

2. W. Fresenius-Wiesbaden: a) „*Aufstellung einheitlicher Titersubstanzen und Angaben von Vorschriften zu deren Reindarstellung und Vorbereitung und Wägung*".

b) „*Gleichförmige Darstellung von Reagenzien*".

Frage b) ist kaum behandelt worden. Zur Frage a) haben Jul. Wagner und Kühling sich allgemein geäußert und insbesondere Kaliumtetroxalat als Titersubstanz empfohlen. Lunge hat ausführliche Untersuchungen über Apparate zur Maßanalyse, Indikatoren, Ursubstanzen für Alkalimetrie, Jodometrie, Permanganatlösung usw. angestellt und hat namentlich auch das von Sörensen dringendst empfohlene Natriumoxalat geprüft. Beide stimmen sachlich in der Wertschätzung dieser Substanz als der sichersten unter den bisher vorgeschlagenen für die Permanganattitrierung überein; ebenso vereinigen sich beide darin, das Natriumoxalat als Grundlage der Alkalimetrie neben der reinen Soda zu empfehlen, welch letztere ebenfalls allen Ansprüchen genügt.

3. Weinstein-Charlottenburg: a) „*Aufstellung einheitlicher Prinzipien bezüglich der Justierung, Definition und Prüfung chemischer Meßgeräte*".

b) „*Einheitliche Prinzipien zur Prüfung und Justierung von Instrumenten zu Dichte und Prozentbestimmungen*".

c) „*Beglaubigung der zu chemischen Untersuchungen dienenden Wagen und Gewichte*".

Die Hauptarbeit in dieser Abteilung bestand in der vom Berichterstatter (Weinstein) gemachten Aufstellung von internationalen Vorschlägen über chemische Meßgeräte, über Aräometer und Meßgeräte für Gasanalysen, die zur allgemeinen internationalen Annahme empfohlen werden. Eine von Dr. H. Göckel eingelieferte Kritik dieser Vorschläge kam zu spät, um noch in dem Berichte aufgenommen zu werden.

Außerdem lieferte Wiley-Washington eine wertvolle Arbeit über Justierung von chemischen Wagen und Gewichten.

4. Wiley-Washington: „*Festsetzung einheitlicher Grundsätze für Ausführung von Probenahmen*".

Über diese gewiß äußerst wichtige Frage hat nur der Berichterstatter (Wiley) selbst eine ausführliche Arbeit geliefert, zu der von H. v. Jüptner einige Worte hinzugefügt wurden. Gerade in diesem Falle kam es ganz besonders darauf an, internationale Gleichförmigkeit zu erzielen, was durch eine noch so gute Behandlung von einer einzigen Seite nicht erreicht werden kann.

5. H. v. Jüptner-Wien: „*Aufstellung von Grundsätzen zur präzisen Angabe von Brennstoffuntersuchungen*".

Diese ziemlich eng begrenzte Aufgabe ist doch einigermaßen gefördert worden.

6. Christomanos-Athen: „*Art der Darstellung der Analysenergebnisse*".

Über diese Frage sind eine Anzahl von größeren Abhandlungen eingelaufen, von Christomanos selbst, ferner von Wagner, W. Fresenius, Clarke und Wiley.

Eine Einigung über diese Frage wird wohl kaum erzielt werden.

7. Thorpe-London: „*Bestimmung des Arsens in Tapeten, Geweben usw.*".

Größere Abhandlungen über diesen Gegenstand der ja für Zollfragen usw. von großer Bedeutung ist, wurden von dem Berichterstatter Thorpe, außerdem von Klason und von Wiley geliefert. Keiner von diesen hat aber mit den Methoden des anderen gearbeitet, so daß von einer einheitlichen Methode nicht die Rede sein kann.

8. Lindet-Paris: „*Bestimmuug von Borsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und anderen zur Konservierung von Nahrungsmitteln angewendeten Substanzen*".

Auch diese Sache ist für Zollfragen von hervorragender Wichtigkeit, und es hatten sich für diese Unterkommission in der Tat 13 Mitglieder gemeldet. Aber Arbeiten darüber sind nur von den Herren Lindet und Wiley eingelaufen, die allerdings hoffentlich zur Klärung der Sachlage vieles beitragen werden; zur Aufstellung einheitlicher Methoden ist es aber auch hier nicht gekommen.

Digitized by Google

9. Lunge-Zürich: „*Bestimmung des Schwefels in Pyriten, Blenden usw.*".

Der ausführliche Bericht dieser Subkommission, von der sich fast alle Mitglieder an den Arbeiten direkt beteiligt haben, enthält wohl eine vollständige Lösung der aufgeworfenen Fragen und sollte die befürchtete Beunruhigung für den nationalen und internationalen Verkehr mit diesen wichtigen Rohstoffen beseitigen.

10. Koninck-Lüttich: „*Der für den Mangantiter von Permanganatlösungen zu brauchende Koeffizient*".

Auch diese Frage ist wohl genügend gereinigt, im wesentlichen durch den Berichterstatter selbst.

11. Menozzi-Mailand: „*Analyse der weinsäurehaltigen Materialien*".

Das Verfahren von Goldenberg, Geromont & Co. scheint sich als das beste zu bewähren.

Es wurde beschlossen, dem Kongreß zu empfehlen, die internationale Analysenkommission zu ernennen und zu diesem Behufe eine Summe von 2000 Fcs. zu bewilligen. An Stelle des abtretenden Präsidenten Lunge (der durch Akklamation zum Ehrenpräsidenten gewählt wurde) wurde zum Präsidenten: Lindet-Paris, als neuer Vizepräsident (neben dem vorigen Thorpe) H. Fresenius-Wiesbaden und als neues Mitglied Kreis-Basel, gewählt.

Prof. Lunge wird hierauf nach Anregung von Prof. Fresenius zum Ehrenpräsidenten der Kommission ernannt.

Dr. Biscaro und Muraro: „*Reine chemische Reagenzien zum analytischen Gebrauch*". (Mitgeteilt in der Sitzung von Biscaro.)

Sektion II.

Anorganische Chemie und die entsprechenden Industrien.

1. Sitzung.

Von dem Präsidenten Prof. Gaba wird Prof. Witt zum Vorsitzenden vorgeschlagen.

Heller-Pilsen: „*Der Glasschmelzprozeß*".

Redner unterscheidet den Hafen und den Wannenschmelzprozeß. In ersterem findet die Ausarbeitung in drei getrennten Phasen, im zweiten in drei gleichzeitigen Phasen statt. Der Gebrauch des Le Chatelierschen Pyrometers sei von großem Nutzen. Ein Fortschritt sollte in einem System bestehen, welches das SO_2 (aus Glaubersalz sich entwickelnde) Gas zu kondensieren oder zu Kontaktöfen zu leiten gestattet. An der Diskussion nehmen teil Prof. Blomegialli, Klaudy, Witt.

Richard-Mailand: „*Bericht über die italienische Fayenceindustrie*".

Es wurden für diese Fabrikation besonders das Kaolin aus Fretto (Schio), Dolomit, Kalkstein aus Oliveto, Giobertit aus Elba und Magnetit aus Griechenland angewandt. Die Zusammensetzung der Paste ändert sich folgendermaßen:

Ton . .	30—60%
Sand . .	10—15%
Dolomit	35—40%

Das erhaltene Produkt besitzt folgende Zusammensetzung:

1,30 SiO_2
0,27 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
0,14—0,34 MgO
0,86—0,66 CaO.

Hackspill: „*Die Reduktion von Chloriden mittels Calciums*".

Die Methode bietet für die leicht flüchtigen Metalle eine neue Darstellungsweise. In diesem Fall erhält man die Metalle in reinem Zustande; bei Metallen, welche weniger flüchtig sind, (wie Ag, Cu, Pb) erhält man nur immer Legierungen mit Magnesium.

Kahn: „*Die Lösung des Graphits in CaC_2.*"

Die Lösung findet im elektrischen Ofen statt und hängt größtenteils von der Temperatur ab. Wenn diese zu hoch ist, findet eine Dissoziation des Carbids selbst statt.

Sektion III A.

Metallurgie und Bergbau.

1. Sitzung.

Ing. Mattirolo begrüßt die Sektion und schlägt Prof. Wetting als Vorsitzenden vor.

Prof. Wetting: „*Die Fortschritte in der Flußeisenerzeugung*".

Vortragender führt aus, daß der Bessemer Prozeß gegen den Martin Siemens-Prozeß zurzeit zurücksteht, wenn auch die Kosten der beiden Verfahren fast die gleichen sind. Er entwickelt alle bis auf den heutigen Tag angewandten metallurgischen Prozesse des Eisens. Er ist der Meinung, daß die Elektrometallurgie des Eisens in mindestens zehn Jahren eine große wirtschaftliche Bedeutung erlangen wird, wofür auch die Studien von Hans Goldschmitt über den Stassano-Ofen sprechen. Besonders für Italien mit seinen reichen, zur Gewinnung elektrischer Energie verfügbaren Wasserkräften, mit seinen vortrefflichen Eisenerzen und bei dem gegenwärtigen hohen Preis des Metalls auf dem italienischen Markt sei das elektrische Verfahren sehr aussichtsvoll.

Saladin: „*Bericht des Comité des forges de France*".

Der Bericht enthält interessante Angaben über die Entwicklung der Metallurgie in Frankreich.

Bennet H. Brough: „*Die gegenwärtige Lage der metallurgischen Industrie in Großbritannien*".

Prof. Ricciardi: „*Die Chemie in der Genesis und Chronologie der Eruptivgesteine*".

Der Vortrag gab Ing. Mattirolo zu einigen Bemerkungen Veranlassung.

Sektion III B.

Explosivstoffe.

1. Sitzung.

Präsident Artillerieoberst Vitali. Zum Vorsitzenden wird Prof. Sapownikow, Rußland, ernannt.

Villanis: „*Lage der Explosivindustrie in Italien*".

Digitized b

Jacqué, Spanien: *„Ursache der Unbeständigkeit der Nitrozellulose und die Mittel sie zu erkennen"*.

An der folgenden Diskussion beteiligten sich Hauptmann Van Pittius, P. Mailly.

C. M. Munroe, V. St. A.: *„Die Industrie der Explosivstoffe in den Vereinigten Staaten"*.

Als Präsident für die nächste Sitzung wird Prof. Will gewählt.

Sektion IV A.

Industrie der organischen Produkte.

1. Sitzung.

Präsident Prof. Ciamician.

Prof. Freund-Frankfurt: *„Über die Konstitution des Thebains"*.

Der Vortragende hat für das Thebain eine Konstitutionsformel aufgestellt, mit welcher sich die beim Abbau beobachteten Reaktionen gut erklären lassen. Er erläutert den Übergang des Thebains in Pyren, die Bildung von Hydrothebain, das Verhalten gegen Grignardlösungen, die Spaltung in Thebaol und Methyloxäthylamin und schließlich die Überführung in Codeïn.

Prof. Plancher-Palermo: *„Polymerisation von Indoleninen durch Grignardreaktion"*.

Der Ref. teilt mit, daß durch die Wirkung von Methylmagnesiumbromid und Phenylmagnesiumbromid die Indolenine Additionsprodukte geben, welche mit Wasser zersetzt in bimolekulare Indoleninenbasen umgewandelt werden. Die bimolekularen Indolenine

werden leicht durch Reagentien und durch Destillation angegriffen und wieder in einfache Basen übergeführt. Man kann demnach Grignardlösung als Katalysator betrachten, weil sie die Polymerisation, die auch spontan eintritt, aber sehr langsam verläuft, beschleunigt. Den Schluß bilden einige theoretische Betrachtungen über die vorliegenden Tatsachen und über die Tautomerie der Indolenine.

Dr. Palazzo-Palermo: *„Einige Versuche über Knallsäurederivate"*.

Sektion V.

Industrie und Chemie des Zuckers.

1. Sitzung.

Prof. Villavecchia begrüßt als Präsident die zahlreich Erschienenen und schlägt Emilio Maraini zum Vorsitzenden vor. Maraini spricht Prof. Villavecchia seinen Dank aus, daß er die erste Präsidentschaft der Sektion angenommen habe. Er hoffe, daß die italienische Zukkerproduktion durch die Zwiesprache der kompetensten Männer auf diesem Gebiete gefördert werde.

Mariani: *„Über die Entwicklung der Zukkerindustrie in Italien"*.

Maraini erklärt in diesem Vortrage wie von kleinen Anfängen die Zuckerindustrie Italiens so weit gekommen ist, um den Konsum des Landes zu decken, und mit welchen großen Schwierigkeiten die Zuckerindustrie Italiens zu kämpfen hatte. Er gibt in einer sehr ausführlichen Tabelle die Resultate der italienischen Fabriken an, die zeigen, daß die Erfolge in Italien nicht weit denjenigen in Deutschland nachstehen.

Strohmer-Wien: *„Die Aufspeicherung der Saccharose in der Zuckerrübenwurzel"*.

In diesem Vortrage sagt Strohmer, daß die Ansicht, die man bisher hatte, daß die Wurzel Saccharose aufgespeichert hat, die aus den Blättern durch die Transformation der Dextrose entsteht irrtümlich ist. Nach seinen Versuchen und derjenigen des Dr. H. Briem ist es für sicher festgestellt, daß der Zucker, möge er nun ein direktes oder ein indirektes Assimilationsprodukt sein, in Form eines Monosaccharides, das ist als reduzierender Zucker, aus dem Blatte wandert und erst in der Rübenwurzel in das Disaccharid der Saccharose umgewandelt wird.

Seine Versuche zeigten, daß die Auswanderung des Zuckers vom Blattrande angefangen gegen die Mitte und von dort nach dem Petiolus zu mit einer stetigen Verringerung der Monosaccharide und einer Vermehrung des Rohrzuckers verbunden ist.

Ferner stellt der Redner fest, daß in allen Entwicklungsstadien des Rübenblattes neben reduzierendem Zucker immer auch Saccharose vorhanden ist, was sich erklären läßt, daß Rohrzucker im Rübenblatte nicht als ein intermediäres Produkt, sondern als der fertige Reservestoff anzusehen ist, welcher als solcher in den Rübenkörper wandert.

Ferner kommt Redner auf die Frage der Abblattung und erklärt die Schädlichkeit des Abblattens.

Er erklärt wie die Schädlichkeit des Abblattens der Zuckerrübe noch nicht in allen landwirtschaftlichen Kreisen bekannt geworden ist. Es ist sogar ganz erstaunlich, wie selbst eine große landwirtschaftliche Vereinigung das Abblatten sogar anriet.

In Zeiten der Futternot wird sogar das Abblatten der Zuckerrübe empfohlen.

Der Vortragende schließt seine Mitteilung mit folgendem Vorschlag. In Anbetracht dessen, daß die Rübenbauer im allgemeinen nicht über den Einfluß des Abblattens auf die Qualität und Quantität der Zuckerrübenernte orientiert sind, hält es die V. Sektion des VI. internationalen Kongresses für angewandte Chemie für angebracht, die berufenen Kreise zur Belehrung der Landwirte zu bewegen, um den Rübenbauern zu demonstrieren, daß eine Frühreife und ein unzeitiges Abblatten der Rübe nicht nur der Qualität, sondern auch der Quantität der erhofften Ernte schadet, und daher das Interesse des Zuckerfabrikanten ebenso geschädigt werde, wie dasjenige des Landwirts selbst. An der Diskussion beteiligen sich Pellet, Claassen, Protrowski, Aducco, Wanlin, Aulard, Concetti. Der obengenannte Vorschlag wird mit großer Stimmenmehrheit unter folgender Änderung angenommen: ....nicht nur der Qualität, sondern auch in ganz besonderem Maße der Quantität.... schadet..........

Digitized by Google

Für die nächste Sitzung wurden Dupont und Sachs zu Vorsitzenden gewählt.

Sektion VI B.

Gärungsgewerbe mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung.

1. Sitzung.

Der Präsident Zecchini, Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Turin begrüßt die zahlreichen Anwesenden, unter denen sich leider kein einziger Vertreter der deutschen Gärungsindustrie befindet.

E. Guillaume-Paris: „*Über die Methoden zur Rektifikation des Alkohols*".

Der Vortragende macht einige ganz kurze Angaben über sein eigenes Verfahren. Nähere Mitteilungen über dasselbe kann der Vortragende nicht machen, da er von einer vorzeitigen Veröffentlichung eine Schädigung seiner Patentansprüche befürchtet.

Vasseux-Ailly-sur-Noye: „*Eine neue Methode der Behandlung der Weintreber und der Abwässer der Zuckerindustrie, welche die Wiedergewinnung des Stickstoffs, nach der Entfernung der Pottasche, gestattet*".

Mestre-Bordeaux: „*Die Sterilisierung des Traubensaftes und des Mostes*".

Ref. behandelt besonders die von ihm eingeführten Konservationsmethoden für Moste. Er empfiehlt u. a. die Pasteurisation, der mit Kohlensäure imprägnierten Moste. Auf diese Weise ließen sich die Überschüsse weinreicher Länder für weinarme Länder direkt verwerten. Schon heute werden nach Angabe des Vortragenden derartig konservierte Moste aus Frankreich und Italien nach Südamerika und anderen Ländern versendet und dort weiter verarbeitet. An die Ausführung Mestres schließt sich eine interessante Diskussion.

Barbet-Paris: „*Über die fabrikmäßige Weinbereitung*".

Bisher dauerte die Arbeit der Weinbereitung in den meisten weinproduzierenden Ländern 15—20 Tage. Durch die neuen Verfahren zur Konservierung des Mostes ist man jedoch jetzt in der Lage die Weinbereitung auf das ganze Jahr auszudehnen und sich nach der Marktlage und anderen Umständen zu richten.

Barbet bespricht noch die hauptsächlichen Methoden zur Konservierung der Moste, die in der Hauptsache der von Mestre vorgeschlagenen ähneln. Nach längerer Diskussion wurde hierauf die erste Sitzung geschlossen.

Sektion VII.

Agrikulturchemie.

1. Sitzung.

Präsident A. Menozzi. Nach Beginn der Sitzung fordert der Präsident folgende auswärtige Delegierte zur Teilnahme am Vorsitz auf: A. Vivien, Prof. J. Stocklasa, Prof. Prianischnikow, Prof. F. Dapert, Dr. J. Graftiau.

Prof. Fruhwirt-Hohenheim: „*Zur Züchtung von Weizen auf höheren Proteingehalt*".

Prof. Giglioli: „*Italienischer Kampfer*".

Prof. Vivien: „*Mittel zur Zerstörung der Maikäfer*".

Präsident für die nächste Sitzung Prof. Vivien.

Sektion VIII A und VIII B.

Hygiene und medizinische Chemie, Pharmazeutische Chemie.

1. Sitzung.

Der Präsident, Prof. J. Guareschi, gibt einen kurzen, geschichtlichen Überblick über die Anwendung der Chemie, auf Biologie und Pharmazie. Zum Vorsitzenden wird Bourquelot erwählt. Dieser regt die Absendung eines Telegramms an den ursprünglich ausersehenen Präsidenten der Sektion VIII B., Prof. Balbiano-Turin, an, der durch Krankheit an der Teilnahme verhindert ist. Der Vorschlag findet allgemeine Zustimmung.

L. Barthe-Bordeaux: „*Beitrag zu dem toxikologischen Nachweis des Quecksilbers*".

Redner unterzieht die üblichen Verfahren einer Kritik und kommt auf Grund quantitativer Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Elektrolyse den genannten Nachweis des Quecksilbers gestattet. Minoviniti-Bukarest verteidigt ihm gegenüber die Methode von Ludwig.

Beglia-Parma: „*Über die pharmakologische Wirkung in Beziehung zum periodischen System der Elemente*".

Der Vortragende demonstriert an der Hand von graphischen Darstellungen, wie die Giftigkeit der Metalle mit ihrem steigenden Atomgewicht in einem gesetzmäßigen Zusammenhang steht, indem sie vom Lithium an bis zum Quecksilber zunimmt. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß jeweils Fröschen dieselbe Menge der verschiedenen Salze, in derselben Menge Wassers gelöst, eingegeben und die Zeit bis zum Eintritt des Todes festgestellt wurde. Die Versuche erstreckten sich auf Si, Na, V, Mg, Ca, Sr, Ba und Hg.

Prof. Thoms-Berlin wird zum Präsidenten der nächsten Sitzung ernannt.

Sektion VIII C.

Nahrungsmittelchemie.

1. Sitzung.

Der Präsident des Organisationskomitees, Prof. Piutti, spricht den anwesenden Fremden und Italienern seinen Dank für die zahlreiche Beteiligung an der Sektion aus. Die Arbeiten der Sektionen beginnen mit der Verlesung des Berichtes über die Arbeiten der internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Analysenmethoden für Nahrungsmittel. (Vorgetragen von André.) Der Berichterstatter bittet, diesen Antrag der Kommission bis zum nächsten Kongreß auf sich beruhen zu lassen.

Prof. André übernimmt den Vorsitz. Hierauf schlägt Prof. Piutti eine Resolution vor, welche nach langer Debatte einstimmig angenommen wird und in der es der genannten internationalen Kommission anheimgestellt wird, bei den betreffenden

Digitized by Google

Regierungen die nötigen Schritte für das Zustandekommen eines internationalen Kodex für die Methoden der Nahrungsmitteluntersuchung einzuleiten. André legt hierauf eine Mitteilung von Wauters-Brüssel vor, worin um die Zulassung der Besprechung besonders wichtiger Fragen auf dem nächsten Kongreß gebeten wird, nämlich außer der Milchanalyse auch diejenige der Butter, des Weines und der Liköre, mit Ausnahme der Untersuchung auf Saccharin.

Nach einer lebhaften von Gigli angeregten Debatte über eine eventuelle Veränderung des die künstlichen Farben betreffenden Gesetzes, faßt Prof. Piutti die Diskussion in folgenden Punkt der Tagesordnung zusammen, der allgemeinen Anklang findet: In Getränken und natürlichen Nahrungsmitteln darf die Zutat irgend einer fremden färbenden Substanz nicht gestattet werden. Über einen weiteren Punkt der Tagesordnung: In den künstlichen Nahrungsmitteln ist die Zutat von färbenden Substanzen die als unschädlich anerkannt sind, erlaubt, kam die Sektion nicht mehr zur Einigung.

Zum definitiven Präsidenten wird Piutti-Neapel gewählt.

Sektion IX.

Photochemie, Photographie.

1. Sitzung.

Der Präsident des Organisationskomitees, Pizzighelli, begrüßt die Sektion und wird hierauf nach einem Vorschlag von Prof. Eder-Wien, zum Vorsitzenden ernannt.

Da A. Lumière seinen angekündigten Vortrag, über eine neue Methode über Farbenphotographie, nicht halten konnte, folgte folgender Vortrag:

De Prokoudine-Gorsky: *„Beobachtungen und Bemerkungen über die Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie in natürlichen Farben"*.

An der lebhaften Debatte beteiligen sich Prof. Namias, Prof. Eder und Prof. Castelani.

Prof. Eder: *„Über die chemische Natur des latenten Bildes"*.

Vortragender behandelt zunächst die verschiedenen Theorien über das latente Bild (chemische Theorie, Theorie der molekularen Veränderung des Silberbromürs, die Theorie der photoelektrischen Ionisation), er erinnert an den stufenweisen Zerfall des Silberbromürs

$$2\,AgBr \rightarrow Ag_2Br + Br \rightarrow Ag_2 + Br_2$$

Nachdem er die verschiedenen Behandlungsweisen des latenten Bildes erörtert hat, spricht er sich dafür aus, daß die beste Erklärung für die Phänomene in der Annahme der Bildung von Silbersubbromür gegeben sei. Die analoge Umwandlung findet beim Jodsilber statt. Bei den orthochromatischen Platten äußert sich der Einfluß der Sensibilisatoren darin, daß das Silberbromür im langwelligen Licht dieselbe Zersetzung erfährt, wie unter gewöhnlichen Umständen in dem brechbareren Bereiche des Spektrums. Aus der Diskussion sei hervorgehoben, daß Namias-Mailand, eine Theorie verteidigte, wonach das latente Bild durch eine Art Polymerisation des Silberbromürs zustande komme.

Prof. Valenta-Wien: *„Über die Emulsion des Silberbromürs für das direkte Kopierverfahren"*. (Mitgeteilt in der Sitzung von Prof. Eder.)

Prof. Dölter-Graz führt schließlich sehr interessante Mikrophotographien weißglühender Silikate vor.

Als künftiger Präsident wird Prof. Eder gewählt.

Sektion X.

Elektrochemie, physikalische Chemie.

1. Sitzung.

Nach einer Eröffnungsansprache des Vorsitzenden, Prof. Nasini, übernimmt Prof. W. Ramsay die Leitung der Sitzung.

H. Moissan-Paris: *„Das Siliciumcarbid"*.

Der Vortragende spricht über neue Untersuchungen des Siliciumcarbids. Er führt die Darstellung dieser amorphen Verbindung durch Schützenberger an, sowie die Bedingungen, unter denen Acheson dieselbe in kristallisiertem Zustand erhalten hat. Er nennt einige neue Darstellungsmethoden der Verbindung und berichtet, daß dieselbe auch natürlich vorkomme und in dem Meteoriten von Cañon Diablo in Spanien nachgewiesen sei.

Diels: *„Über Kohlensuboxyd"*.

Die bei den Carbaminsäureestern schon mehrfach beobachtete Spaltung durch P_2O_5 unter Bildung eines Isocyanates, läßt sich auch auf stickstofffreie Ester übertragen und verläuft z. B. beim Malonester in folgender Weise:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2.C_2H_5\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix} = 2\,C_2H_4 + 2\,H_2O + C\begin{matrix}\diagup CO\\ \diagdown CO\end{matrix}$$

Das so entstehende Oxyd, C_3O_2, läßt sich im reinen Zustand gewinnen, und seine Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse und Dampfdichte = C_3O_2 bestimmt. Die Verbindung siedet bei +7°. Diese Verbindung, die zweckmäßig als Kohlensuboxyd bezeichnet wird, hat die Konstitution eines eigentümlichen Malonsäureanhydrids; sie geht daher mit Wasser in Malonsäure, mit Ammoniak in Malonamid, mit Chlorwasserstoff in Malonylchlorid über, z. B.:

$$C\begin{matrix}\diagup CO\\ \diagdown CO\end{matrix} + 2\,HCl = CH_2\begin{matrix}\diagup COCl\\ \diagdown COCl\end{matrix}$$

Die physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindung sind sehr eigentümlich. Bei tiefer Temperatur ist der Stoff sehr beständig, bei + 15° wird er schnell polymerisiert; in diesem Zustand ist er in Wasser löslich. Bei + 35° tritt eine komplizierte Zersetzung ein.

In der folgenden Diskussion machte Dr. Mond-London auf die mögliche Einwirkung des Lichtes auf C_3O_2 aufmerksam. — Prof. Ostwald-Leipzig, hebt hervor, daß die Nichtexplosivität von C_3O_2 gut mit der einfachen Molekularformel übereinstimmt. Die Lösung der roten Polymerisationsprodukte ist vielleicht kolloidal. — Prof. Nernst-Berlin hält die Bildung von C_3O_2 nach der Gleichung: $4CO = C_3O_2 + CO_2$ bei hoher

Digitized by Google

Temperatur nach dem zweiten Hauptsatz für möglich. Die Explosionsversuche von Mallard und Le Chatelier haben gezeigt, daß die Verbrennung von CO anormal verläuft. Aus den noch nicht vorhandenen thermochemischen Daten wird sich vielleicht später die Existenz von C_3O_2 bei dieser Reaktion beweisen lassen.

Sektion XI.

Rechts- und wirtschaftliche Fragen in bezug auf die chemische Industrie.

1. Sitzung.

Der Präsident des ausführenden Kommitees der Sektion, Ing. G. B. Pirelli, eröffnet die Sitzung.

Obgleich die Verhandlungen über die 8 zur Erörterung bestimmten Fragen erst in der 2. Sitzung am Freitag begannen, möge doch der Bericht über die ersten 5 Themata sich hier zusammenhängend anschließen.

1. *Die internationale Regelung der Vorschriften über den Post-, Eisenbahn- und Seetransport explosiver, leicht brennbarer, ätzender usw. Produkte.* (Berichterstatter: Dr. C. A. von Martius, Geheimrat Wichelhaus, Geheimrat Will.)

Dr. von Martius gibt eine ausführliche allgemeine Darstellung des herrschenden Rechtszustandes auf diesem Gebiet und gelangt bezüglich des Eisenbahntransportes zu folgenden Anträgen:

1. „Das auf Grund des Übereinkommens über den Eisenbahnfrachtverkehr gebildete Zentralamt für den internationalen Eisenbahntransport in Bern ist als ein wesentlicher Fortschritt zu begrüßen.
2. Es ist wünschenswert, daß auch alle übrigen dieser internationalen Vereinigung noch nicht angehörigen Staaten sich dieser anschließen.
3. Die Vereinbarungen, die in den Ausführungsbestimmungen zu Artikel 3 des Übereinkommens enthalten sind, werden im wesentlichen als zweckmäßig anerkannt, doch erscheint es wünschenswert, daß der jetzige Mangel an Übersichtlichkeit beseitigt und die Transportvorschriften für die nur bedingungsweise zur Eisenbahnbeförderung zugelassenen Güter nach Möglichkeit stets in Einklang mit den Bedürfnissen der fortschreitenden Technik gebracht werden.
4. Es empfiehlt sich, diese Vorschriften in alle Sprachen der größeren, am internationalen Frachtverkehr beteiligten Nationen, insbesondere ins Englische, Deutsche, Französische, Spanische, Italienische und Russische zu übersetzen."

Er empfiehlt weiter eine analoge internationale Regelung wie sie für den Eisenbahntransport besteht, auch für den Seetransport. Die betreffende Resolution erhält auf Anregung aus der Versammlung die folgende Fassung:

„Der Kongreß erkennt die Notwendigkeit einer internationalen Regelung der Verordnungen über den Seetransport der entzündlichen oder aus anderen Gründen gefährlichen Sendungen an. Er macht die beteiligten Staaten auf die Wichtigkeit dieser Frage aufmerksam, indem er zugleich auf die bereits vorliegenden Arbeiten des Deutschen Reichsamt des Innern über diese Frage besonders hinweist."

Wichelhaus gibt eine eingehende Darstellung der Entstehungsgeschichte der deutschen Vorschriften, während Will in einem ausführlichen Bericht die Frage der Möglichkeit einheitlicher Prüfungsvorschriften für Sprengstoffe erörtert.

In der Diskussion tritt Landgerichtsrat a. D. Dove, Syndikus der Berliner Handelskammer, besonders für eine einheitliche Regelung der Seetransportvorschriften ein, die jetzt viel aussichtsreicher als früher sei, da jetzt endlich auch England sich bereit erklärt habe, bei einer internationalen Regelung des Seeverkehrs mitzuwirken.

Nachdem noch Prof. Lepsius darauf hingewiesen hat, wie sehr auch die Industrie ein Interesse an der vorgeschlagenen Regelung hat, besonders für die Frage der Versendung von solchen Stoffen, die zwar Sprengstoffeigenschaften haben, aber für industrielle Zwecke verwendet werden, werden die Resolutionen in der oben angegebenen Fassung angenommen.

2. *Die Unabhängigkeit der Patente (Art. 4b der Pariser Konvention).* (Berichterstatter: Dr. jur et phil. E. Kloeppel, Patentanwalt C. Barzano.) Dr. Kloeppel:

Bekanntlich besteht in einer Anzahl der Pariser Konvention angehörigen Staaten die Bestimmung, daß solche Patente, die auf eine im Auslande patentierte Erfindung erteilt werden, eine Sonderbehandlung als sogenannte Einfuhrpatente (brevets d'importation) erfahren. Diese Behandlung besteht insbesondere darin, daß die Höchstdauer eines solchen Patents von derjenigen des ersten Auslandspatents abhängig gemacht wird, und daß ferner der aus irgend einem Grunde (Zurücknahme, Nichtigkeitserklärung, unterlassene Taxzahlung, mangelnde Ausübung) erfolgende Verfall des ersten Patents auch den Verfall des Einfuhrpatents zur Folge hat. Bei Gelegenheit der letzten Abänderung des Konventionsvertrags im Jahre 1900 war nun beschlossen worden, daß in allen Unionsstaaten, wo solche erschwerende Bedingungen bestehen, dieselben den Unionsangehörigen gegenüber in Wegfall kommen sollen, mit anderen Worten: Es wurde durch den dem Konventionsvertrag neu eingefügten Artikel 4b der Grundsatz der Unabhängigkeit der Patente eingeführt. Ungeachtet der Bestimmungen dieses Artikels 4b ist nun heute nach wie vor noch in dem englischen Patentgesetz der Grundsatz ausgesprochen, daß das Datum eines in England auf Grund des Prioritätsrechts des Artikels 4 der Konvention nachgesuchten Patents, sich nach dem Einreichungsdatum des betreffenden Auslandspatents richtet. Wenn also ein Deutscher auf Grund einer deutschen Patentanmeldung, wie das sein gutes Recht ist, erst am Ende der im Artikel 4 gewährleisteten einjährigen Prioritätsfrist das entsprechende Patent in England nachsucht, so wird dieses englische Patent auf das Datum der deutschen Anmeldung zurückdatiert: Der Deutsche erhält also statt eines Patents mit der gesetzlichen 14jährigen Patentdauer ein Patent, das nur noch ca. 13 Jahre Schutz ge-

Digitized by Google

währt. Dieser in England herrschende Zustand ist von der Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz schon mehrfach mißbilligt worden. Der Berichterstatter schlägt nun dem Kongreß in Rom die Annahme folgender Resolution vor:

„Es ist dringend erwünscht, daß der in Artikel 4b der Pariser Konvention zum Ausdruck gebrachte Grundsatz der Unabhängigkeit der Patente in allen Unionsstaaten zur vollen Anerkennung gelangt, und daß insbesondere die Dauer des mit Prioritätsanspruch genommenen Patents durch das Datum der Anmeldung dieses Patents und nicht durch das Datum derjenigen Anmeldung bestimmt wird, auf die das Prioritätsrecht gegründet wird."

Der italienische Berichterstatter Ing. Barzano schließt sich dem Inhalt des gemachten Vorschlages an, und schlägt eine geringe formelle Redaktion der obigen Resolution vor, die dahin geht, daß die Worte „des mit Prioritätsanspruch genommenen" gestrichen werden. Dadurch soll noch schärfer zum Ausdruck kommen, daß der Grundsatz der Unabhängigkeit der Patente sich auf alle von Unionsangehörigen genommenen Patente bezieht, nicht nur auf die mit Prioritätsanspruch eingereichten. Dr. Klöppel erklärt sich damit einverstanden. Nach einer weiteren Diskussion, an der sich die Herren Ottolenghi, Prof. Osterrieth u. a. beteiligen, wird die obige Resolution einstimmig angenommen.

3. *Die Geltendmachung des Prioritätsrechts des Art. 4 der Pariser Konvention.* (Berichterstatter: Hofrat Prof. A. Bernthsen, Patentanwalt V. Ravizza.)

Bericht von Prof. Bernthsen:

Bei der Anwendung des durch den Artikel 4 der Pariser Konvention gewährten Prioritätsrechts haben sich eine Reihe von Schwierigkeiten ergeben. Der Artikel enthält nämlich keine Bestimmung darüber, in welchem Zeitpunkte derjenige, der ein Patent auf Grund dieses Prioritätsrechts nachsucht, genötigt sein soll, der Patentbehörde gegenüber auf die Existenz dieses Prioritätsrechts hinzuweisen. Infolgedessen wird von einer ganzen Reihe von Unionsstaaten überhaupt die Geltendmachung des Prioritätsrechts nicht verlangt und es dem Patentanmelder überlassen, auf dieselbe erst dann hinzuweisen, wenn für ihn dazu

„Infolge eines gegen das Patent erhobenen Einspruchs oder dgl."

eine Veranlassung vorliegt. In anderen Staaten wird dagegen sofort die Geltendmachung der Priorität verlangt. Letzteres bedeutet eine Härte für den Anmelder, ersteres kann für die Allgemeinheit sehr bedenklich sein. Die Internationale Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz hat nun auf ihrem Kongreß zu Lüttich einen Mittelweg gefunden, gemäß welchem der Anmelder das Prioritätsrecht zwar nicht schon bei der Anmeldung, wohl aber vor der Erteilung des Patents geltend machen muß. Nach eingehender Erörterung dieser und einer Anzahl anderer praktischer Fragen gelangt der Referent zu folgenden Vorschlägen:

1. „Der Internationale Kongreß tritt dem in Lüttich gefaßten Beschluß der Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz bei, wonach der Artikel 4 des Unionsvertrags dahin ergänzt werden soll, daß das Prioritätsdatum vor Erteilung des Patents angegeben und auf der Patenturkunde vermerkt werden muß;
2. daß weiterhin in einer einzigen Anmeldung mehrere Stammanmeldungen, falls dieselben sich auf ein und dieselbe Erfindung beziehen, vereinigt werden können;
3. daß den Interessenten Abschriften derjenigen Anmeldungen auf Antrag erteilt werden müssen, deren Priorität in Anspruch genommen wird.

Der Kongreß spricht noch den Wunsch aus, daß die Formen, unter welchen die Inanspruchnahme der Priorität erfolgen kann, möglichst einfach gestaltet werden und in den Ländern ohne Vorprüfungssystem nur in der Erklärung des Patentsuchers bestehen, daß und welche Priorität in Anspruch genommen wird."

Die italienischen Berichterstatter, Patentanwalt Borzano und Ing. Ravizza schließen sich im wesentlichen dem deutschen Berichte an, wünschen aber, daß in erster Linie die Formalitäten vereinfacht werden, erst dann könne eine Regelung im Sinne der Bernthsenschen Resolutionen erfolgen. Ravizza wünscht außerdem, daß die Priorität auch später noch geltend gemacht werden könne. Der Direktor des italienischen Patentamts, Ottolenghi, hält den jetzigen Zustand, wie er in Italien herrscht, für den besten. Darnach wird die Geltendmachung der Priorität bei der italienischen Anmeldung nicht verlangt, wenn aber vom Anmelder die Priorität beansprucht wird, werden von ihm auch entsprechende Dokumente eingefordert, die als Beweise für die Priorität dienen können. Advokat Bosio-Turin hielt den jetzigen italienischen Zustand, nach welchem das Prioritätsrecht nur dann geltend gemacht werden muß, wenn der Patentinhaber ein Interesse daran hat, für den besten. Er hält die vom italienischen Patentamt geforderten Formalitäten für überflüssig und unberechtigt. Er beantragt zu dem ersten Absatz des Antrags Bernthsen einen Zusatz: „Vorausgesetzt, daß nicht in dem betreffenden Lande das Prioritätsrecht ipso jure, ohne ausdrückliche Geltendmachung, wirksam ist". Patentanwalt Barzano konstatiert mit Befriedigung, daß der Direktor des italienischen Patentamts jetzt die Vereinigung mehrerer ausländischer Stammanmeldungen in eine Anmeldung im Prinzip für zulässig hält; er sieht sich jedoch genötigt, ebenso wie Bosio, die von der italienischen Behörde noch geforderten Formalitäten zu bekämpfen. Dr. von Martius schließt sich der von Bosio vertretenen Auffassung an. Prof. Osterrieth tritt ebenfalls vollständig für den Bosioschen Standpunkt ein, soweit Länder ohne Vorprüfung in Frage kommen. Für Vorprüfungsländer sei es erforderlich, die Bernthsenschen Vorschläge anzunehmen, um zum Ausdruck zu bringen, daß diese Vorschläge das Maximum darstellen, was dort vom Anmelder verlangt werden darf. In der weiteren Debatte findet noch eine lebhafte Auseinandersetzung zwischen dem Direktor des italienischen Patentamts und mehreren italienischen Rednern (Bosio, Barzano, Trinchieri) über die Praxis des italienischen Amtes statt. Zum Schluß führt Bernthsen

Digitized by Google

aus, daß auch seiner Ansicht nach die italienische Praxis unnötig ist.

Bei der Abstimmung wird die Resolution Bernthsen mit der von Osterrieth vorgeschlagenen Modifikation einstimmig angenommen.

4. *Soll der Schutz im Ursprungsland wesentliche Voraussetzung des internationalen Markenschutzes sein?* (Berichterstatter: Prof. Dr. A. Osterrieth, Rechtsanwalt E. Bosio.)

Bericht von Dr. A. Osterrieth:

In den Warenzeichengesetzen der meisten Unionsstaaten herrscht der Grundsatz, daß ein Ausländer in dem betreffenden Staate ein Warenzeichen nur dann geschützt erhalten kann, wenn er den Nachweis erbringt, daß ihm das betreffende Warenzeichen bereits in seinem Heimatsstaate geschützt ist. Seit einiger Zeit macht sich nun eine ziemlich lebhafte Strömung geltend, den internationalen Markenschutz von diesem Erfordernis unabhängig zu machen. Dieser Wunsch wird insbesondere auch von der Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz vertreten, nachdem die Frage auf dem Internationalen Kongreß zu Berlin im Jahre 1904 auf das eingehendste erörtert worden war. Daß das Bestreben berechtigt ist, ergibt sich z. B. aus folgender Erwägung:

Nehmen wir z. B. den Fall an, daß ein deutscher Exporteur für den japanischen Markt ein Warenzeichen entworfen hat, das sich vermöge der darin enthaltenen japanischen Schriftzeichen oder Symbole sehr gut für den japanischen Markt eignet, nach dem deutschen Gesetz aber wegen nach deutschen Begriffen mangelnder Unterscheidungskraft nicht geschützt werden kann. Die Folge würde dann sein, daß der deutsche Exporteur auch in Japan für dieses vielleicht sehr wertvolle Zeichen keinen Schutz erhält, und infolgedessen Nachahmungen seitens unlauterer Konkurrenten schutzlos gegenübersteht. Würde dagegen der Grundsatz der Unabhängigkeit des internationalen Markenschutzes in der Union bestehen, so wäre dieser deutsche Exporteur in der Lage, in Japan für seine wertvolle Marke Schutz zu erhalten und brauchte in Deutschland, für dessen Markt dieses Warenzeichen überhaupt kein Interesse hat, überhaupt nicht erst eine Eintragung nachzusuchen. Es wäre damit zweifellos dem loyalen Geschäftsverkehr gedient, ohne daß jemand einen Schaden davon hätte. Der Referent schlägt daher dem Kongreß die Annahme folgender Resolution vor:

„Der Kongreß möge den Wunsch aussprechen, daß bei der nächsten Revision der Pariser Konvention der Grundsatz ausdrücklich ausgesprochen werde, daß die Hinterlegung im Ursprungslande als Voraussetzung des Schutzes der Ausländermarke nicht erforderlich ist."

Der italienische Berichterstatter, Advokat Bosio, vertritt die Ansicht, daß bereits der heutige Text der Konvention die von Osterrieth beantragte Regelung enthalte. Nach einer längeren Debatte, an der sich die Herren Barzano, Klöppel, Bosio, Trinchieri, Osterrieth teilnehmen, wird die Resolution Osterrieth ihrem wesentlichen Inhalt nach einstimmig angenommen.

5. *Rechte des Fabrikanten auf Erfindungen seiner Angestellten im Falle der Ausübung derselben in der betreffenden Fabrik.* (Berichterstatter: Justizrat Dr. E. Katz, A. Setti, Senatsmitglied beim k. Kassationshof in Rom.)

Justizrat Dr. Edwin Katz-Berlin gibt eine eingehende Darlegung der bisher in den verschiedenen Staaten bestehenden gesetzlichen Vorschriften usw. Er weist darauf hin, daß mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit dieser Vorschriften und die herrschende Unklarheit es erwünscht sei, eine internationale Regelung dieser Frage zu finden. Die Vorschläge des Redners gipfeln in folgender Resolution:

„Es empfiehlt sich daher, daß in dem internationalen Unionsvertrag zum Schutz des gewerblichen Eigentums der Satz aufgenommen werde:

„Die Erfindung gehört dem Angestellten, welcher die Erfindung gemacht hat, und nicht dem Geschäftsherrn, sofern nicht durch Vertrag ausdrücklich das Gegenteil bestimmt ist. Die Etablissementserfindung aber gehört dem Geschäftsbetrieb, in dem sie entstanden ist."

Unter Etablissementserfindungen werden dabei die vielen kleinen Verbesserungen verstanden, die im Betriebe gemacht werden, ohne daß sich ein Erfinder dafür feststellen läßt.

Der italienische Berichterstatter Dr. Setti, Rat am Kassationshof zu Rom, kommt im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen. Er schlägt noch zwei Zusätze vor, die besonders die Frage der Verbesserungserfindung regeln sollen.

Die Diskussion, in der eine Anzahl weiterer Anträge gestellt werden, ist trotz der kleinen Anzahl der Teilnehmer (ca. 15) eine äußerst lebhafte und zieht sich über zwei Sitzungen hin. Von deutscher Seite sprechen noch die Herren Geheimrat Dr. Böttinger, Dove, Dr. Kloeppel, Dr. von Martius; von italienischer der Präsident der Sektion XI Pirelli u. a. Dr. Bittinger weist speziell auf die Notwendigkeit hin, in den Staaten, die, wie Amerika, die Patenterteilung von eidlichen Erklärungen des Erfinders abhängig machen, die Möglichkeit der Abgabe solcher Erklärungen auch durch den Geschäftsinhaber zu schaffen. Schließlich werden die Anträge der Berichterstatter angenommen.

Das Programm der Sektion XI enthält noch folgende 3 Themen, über die wir später berichten werden.

6. *Mittel zum Schutz des Fabrikgeheimnisses und Strafen auf dessen Verletzung.* (Berichterstatter: Rechtsanwalt G. Bianchini, Rechtsanwalt L. Fumagalli.)

7. *Einfluß des Zollsystems auf die Verwendung der flüssigen Kohlenwasserstoffe für Krafterzeugungszwecke.* (Berichterstatter: Rechtsanwalt V. C. Vago, Dr. R. Truffi, Prof. an der Handelshochschule zu Venedig.)

8. *Patentfähigkeit der Mittel wodurch Arzneien eingegeben werden; Unterschied zwischen Heilmitteln und deren Trägern.* (Berichterstatter: F. Guy, Advokat beim Pariser Appelhof.)

Digitized by Google

Freitag, den 27. April.

Vormittag.

Sektion I.

Analytische Chemie, Apparate und Instrumente.

2. Sitzung.

Vorsitz Vizepräsident Prof. Lunge.

Prof. Pollacci: *„Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure mittels Quecksilberchlorür."*

Kapitän Nicolardot-Paris: *„Trennung des Eisens von begleitenden Metallen oder Metalloiden als kondensiertes oder polymerisiertes Eisenoxyd"*.

Wie schon lange bekannt, erleiden Eisenoxydsalze unter dem Einfluß von Wärme, Verdünnung, Zeit, Addition von Basen und Säuren, weitgehende Veränderungen. Die dadurch erhaltenen Farbenänderungen und Niederschläge sind auf Kondensation oder Polymerisation des Eisensesquioxyds zurückzuführen. Nach früheren Versuchen des Ref.[1]) kann das gewöhnliche Eisenoxyd, dessen kristallisierte Salze fast alle farblos sind, in kondensiertem oder polymerisiertem Zustande in wenigstens sechs, durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedenen Modifikationen auftreten (gelb, braun oder rot). Die ersteren — den Polyglycerinen und Polyglykolen analog — leiten sich von der Kondensation mehrerer Moleküle des gewöhnlichen Eisenhydroxyds unter Austritt von Wasser ab, während die anderen Polymere seiner beiden Anhydride sind: $[Fe_2O(OH)_4]_n$ und $[Fe_2O_2(OH)_2]_n$. Diese sechs Modifikationen sind nur in Verbindung mit einbasischen Mineralsäuren löslich. Auf die Natur der so erhaltenen Verbindungen einschließlich derer mit mehrbasischen komplexen Säuren geht der Ref. nicht ein. Die wichtigste Eigenschaft aller dieser kolloidalen Lösungen in analytischer Beziehung ist ihre vollständige Fällbarkeit durch Salze mehrbasischer Mineralsäuren, von denen die Sulfate am besten reagieren.

Die erhaltenen Niederschläge sind vollkommen unlöslich und lassen sich, wenn das kondensierte Eisenoxyd die α- oder β-Form hat, leicht auswaschen; die anderen Modifikationen (γ, δ, λ, ν) liefern feinere Niederschläge, die bei Nichtbeachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchs Filter gehen können. Diese interessante Eigenschaft des kondensierten Eisenoxyds hat der Ref. zur Trennung des Eisens von anderen Metallen (Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Al, Cr, Hg, Cd und Fe als Oxydyl), die in jeder beliebigen Menge zugegen sein können, benutzt und nach später gegebenen Bedingungen eine quantitative Trennung erreicht. Nach diesem Verfahren werden mit dem Eisen zugleich die zur Bildung mehrbasischer Säuren befähigten Metalloide resp. Metalle gefällt (Z, As, V, Mo, W, M), weil diese Säuren mit dem Chlorid oder Nitrat des kondensierten Eisenoxyds unter Bildung unlöslicher Salze reagieren. Sind die Ammoniumsalze dieser Säuren leicht löslich, so kann man sie bequem vom Eisenniederschlag trennen, wenn man mit heißem NH_3-haltigem Wasser auswäscht. Hat man zur Fällung Ammoniumsulfat gewonnen, kann man sofort waschen und das Eisen direkt bestimmen. In allen anderen Fällen muß man mit Alkali oder Carbonat schmelzen; dann wird das Eisen aus salzsaurer Lösung noch einmal als kondensiertes Eisenoxydsulfat gefällt, weil dieser Niederschlag leichter auszuwaschen und weniger voluminös als das gallertartige Eisenoxyd ist.

Es ist noch zu beachten, daß die Kondensation des Eisenoxyds durch Austritt von Säure sich vollzieht, wobei nicht etwa die auf die Formeln $(Fe_2O_3)(HCl)_6$ oder $(Fe_2O_3)(HNO_3)_6$ bezogene überschüssige Säure in Betracht kommt, sondern $^5/_6$ der Säure sogar vom gewöhnlichen Chlorid oder Nitrat. Diese Säure kann man zum Teil durch Hitze oder durch Alkali beseitigen; das erste Verfahren ist nur bei Abwesenheit von Chloriden oder Nitraten anzuwenden, die bei 125° flüchtig sind.

Das Verfahren zur Anwendung der Ammoniumsulfatmethode ist folgendes:

Aufschluß: Mit einbasischen Säuren oder ihren Gemischen (HCl, HNO_3, $HClO_3$) wird das zu analysierende Mineral oder die Legierung in Lösung gebracht. Schon beim Lösen oder Trocknen (bei Abwesenheit flüchtiger Bestandteile) sich bildende unlösliche Beimengungen (Kieselsäure, Wolframsäure) werden abfiltriert, und alles vorhandene Eisen wird mit Salpetersäure oder Chlorsäure oxydiert, worauf ganz besonders zu achten ist.

Kondensation des Eisenoxyds: 1. Bei Abwesenheit flüchtiger Bestandteile dampft man, wenn Aluminium zugegen ist, auf dem Wasserbade oder bei 125° zur Trockne ein und läßt wenigstens 4 Stunden stehen. Dann nimmt man die Masse in lauwarmem Wasser auf oder setzt sie besser einem Wasserdampfstrom aus, gießt in siedendes Wasser und läßt einige Minuten kochen. $^2/_3$ der Säure sind jetzt vertrieben.

2. Bei Gegenwart flüchtiger Bestandteile neutralisiert man in der Kälte so gut wie möglich mit Ammoniak. Bei verdünnter Lösung kann man annähernd die $^5/_6$ der Säure des Eisenoxydsalzes neutralisieren.

Fällung: In beiden Fällen werden zur siedenden Lösung einige Tropfen Ammoniumsulfatlösung gegeben; man läßt den Niederschlag im Wasserbade absitzen, filtriert, wäscht durch Dekantation mit heißem Wasser und bringt den Niederschlag aufs Filter. Sollte das Filtrat noch ein wenig Eisen enthalten, so neutralisiert man kalt und erhitzt zum Sieden.

Die mit dem Eisen verbundenen Metalle oder Metalloide werden wie oben angegeben beseitigt.

Seit 5 Jahren[2]) hat das vom Ref. gegebene Verfahren zahlreiche Bestätigungen erfahren[3])[4]), so daß es die Analyse neuer Legierungen, die die Industrie herstellt, und besonders spezieller Stahlarten, erleichtern dürfte.

Derselbe: *„Trennung des Eisens von Chrom und Aluminium"*.

Wenn bei Anwendung vorstehender Methode Eisen in Gegenwart von Chrom oder Aluminium vorkommt, macht man oft die Erfahrung, daß der Niederschlag des kondensierten Eisensesquioxyds

[1]) Thise-Paris 1905. Ann. de Chim. (8) **6**, 334 (1905).

[2]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **133**, 686 (1901).

[3]) Bll. Soc. Chim. Paris (3) **29**, 850, 859 (1903).

[4]) Bll. Soc. Chim. Paris (3) **29**, 301 (1903).

Digitized

kleine Mengen dieser Metalle enthält. Im Falle des Chroms hängt diese Tatsache von zwei verschiedenen Gründen ab, deren erster die leichte Oxydierbarkeit der Chromsalze — namentlich des Nitrats — über 100° ist. Ist nämlich eine Spur Chrom in Chromsäure übergegangen, so bildet diese Chromsäure als zweibasische Säure mit dem kondensierten Eisensesquioxyd ein Chromat, das wie das Sulfat unlöslich ist. Zweitens ist es die teilweise Polymerisation des Chromsesquioxyds, die allerdings bedeutend schwerer, aber unter denselben Bedingungen wie beim Eisenoxyd erfolgt. Dies tritt nur bei Gegenwart von Aluminium ein.

Man erreicht indessen eine vollständige Trennung des Eisens vom Chrom oder Aluminium, wenn man die Lösung der Chloride oder des Nitrats in der Kälte genau neutralisiert und das Ammoniumsulfat erst nach dem Erhitzen zum Sieden zusetzt oder auch, wenn man die Nitrate bei 90° trocknet. Dadurch wird die Trennungsmethode allerdings umständlich und schwierig, doch läßt sie sich ohne große Vorsichtsmaßregeln ausführen und führt zu einer fast vollständigen Trennung des Eisens vom Chrom und Aluminium.

Die Bestimmung des Eisens bei Gegenwart von Chrom und Aluminium kann jedoch auch auf eine andere Art ausgeführt werden. Das Eisen polymerisiert sich nämlich in wässeriger Lösung nicht, wenn es in der Oxydulstufe vorhanden ist; es genügt also, das Eisen zu reduzieren und die Kondensation des Chroms und Aluminiums herbeizuführen. Die Säure des Alkalisalzes, welches man zugibt, muß verschiedene Bedingungen erfüllen. Um eine spurweise Fällung von Eisen zu vermeiden, darf die Säure kein unlösliches oder zu leicht oxydierbares Ferrosalz bilden[5]); ferner muß sie, um die Kondensation von Chrom und Aluminium leichter ausführen zu können, in der Wärme flüchtig sein. Weiter muß es eine schwache Säure sein, um wenig beständige Verbindungen zu liefern, und mehrbasisch, damit der Niederschlag ganz unlöslich ist.

Die Theorie des Verfahrens ist sehr einfach. Setzt man nämlich das Alkalisalz zu, so verbindet sich das Alkali als starke Base sofort mit der starken Säure. Das Sesquioxyd als schwache Base, immer bestrebt, durch Polymerisation eine starke Base zu werden, vereinigt sich mit einer Menge schwacher Säure, die um so kleiner ist, je weiter die Polymerisation durch Verflüchtigung der Säure und anhaltendes Kochen der Lösung fortgeschritten ist. Die Verbindung des kondensierten Oxyds fällt namentlich bei Anwesenheit mehrbasischer Mineralsäuren aus.

Dies ist die Erklärung mehrerer längst bekannter und zum größten Teile auf empirischem Wege gefundener Methoden, so des Acetat-, Formiat-, Succinat- und des Thiosulfatverfahrens von Chancel. Die erste ist infolge der leichten Oxydierbarkeit des Ferroacetats vollständig zu verwerfen; die Formiatmethode könnte hier angewendet werden und ist zur Fällung des Aluminiums bei Gegenwart von Ferrosalzen vorgeschlagen worden.

[5]) Der Referent untersucht jetzt die Trennung des Eisens von Chrom und Aluminium als Ferrooxalat.

Hierher paßt die Methode von Stock[6]), die nach Erfahrungen des Ref. geeignet ist, das Aluminium von Ferroeisen zu trennen, wenn man die Oxydation der Ferrojodide und -jodate vermeidet. Alle diese Verfahren haben jedoch große Nachteile (Schwefelabscheidung, teilweise Oxydation des Eisens und Mitreißen von fixen Alkalien), und sind nicht gleich gut bei Chrom und Aluminium anwendbar. Auch die Nitrite, die wohl beide fällen, oxydieren einen kleinen Teil des Eisens. Nach der Verallgemeinerung der vorerwähnten Methoden durch den Referenten ist er bemüht gewesen, die angewendeten Salze durch ein besseres Reagenz zu ersetzen, und hat Ammoniumsulfit gewählt, das leicht rein zu erhalten ist.

Recoura[7]) hat gezeigt, daß Natriumsulfit Chromsulfatlösungen stark verändert, und daß namentlich das Chrom in der Hitze vollständig durch dieses Salz gefällt wird. Ich habe gefunden, daß die Fällung noch schneller durch das Ammoniumsulfit bewirkt wird, da sie bereits in der Kälte beginnt und vollständig ist, wenn der Geruch nach SO_2 verschwunden ist. Beim Aluminium macht man dieselben Erfahrungen[8]). Es ergibt sich folgende Arbeitsmethode:

Aufschluß mit HCl oder H_2SO_4 oder auch durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, falls obige Säuren Legierung oder Mineral nicht angreifen. Kieselsäure und unlösliche Bestandteile sind nach den üblichen Methoden zu entfernen.

Reduktion des Eisens: Zur Verjagung etwa vorhandener HCl zur Trockne eindampfen und gegen Ende eine Lösung von schwefliger Säure zufügen. Wieder auflösen und erwärmen bei Gegenwart von SO_2, falls noch eine Spur Eisenoxyd vorhanden ist. Es darf kein unlöslicher Rückstand bleiben.

Kondensation des Chroms oder Aluminiums: Die Lösung kalt mit wenig Ammoniak neutralisieren und Ammoniumsulfit zugeben (ungefähr die zehnfache Gewichtsmenge der angewandten Substanz) und bis zum Verschwinden des SO_2-Geruchs kochen; in diesem Augenblick ist die Fällung quantitativ.

Die Niederschläge der basischen Sulfite werden verascht und Chrom vom Aluminium nach dem üblichen Verfahren oder als Chromylchlorid nach den Angaben des Ref. getrennt.[9])

Hierauf knüpft Prof. Lunge noch einige Bemerkungen an seinen Bericht am Donnerstag (s. S. 788). Seine Vorschläge werden einstimmig angenommen.

Prof. Vanzetti macht einen Vorschlag „Zur Ernennung einer Kommission, mit der Aufgabe, charakteristische Reaktionen für die chemisch reinen Handelsprodukte festzulegen". Der Redner zieht den Antrag nach einer kurzen Diskussion zurück.

Prof. Spica wird zum Leiter der nächsten Sitzung ernannt.

[6]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **130**, 195 (1900).

[7]) Bll. Soc. Chim. Paris (3) **19**, 168 (1898).

[8]) Der Referent kommt in einer späteren Mitteilung auf die erhaltenen Niederschläge zurück.

[9]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 810 (1904).

Digitized by Google

Sektion II.

Anorganische Chemie und entsprechende Industrien.

2. Sitzung.

Präsident: Prof. Christomanos.

W. Ramsay: „*Der Bischoffsche Prozeß für die Darstellung von Bleiweiß*".

Das Verfahren wurde neuerdings in Brimsdown bei London in Betrieb gestellt. Der Prozeß besteht im wesentlichen in der Darstellung von Lithargyrum nach der bekannten Methode. Das Lithargyrum wird dann mit einem Strome Wassergas zu 300° behandelt. In diesen Verhältnissen bildet sich ein Suboxyd, welches noch nicht bestimmt ist und sehr veränderliche Zusammensetzung besitzt. Wenn man diese Verbindung mit Wasser behandelt, entsteht eine Mischung von Bleioxyd und -hydrat, die, mit einer Lösung Bleiacetat versehen und mit CO_2 behandelt, Bleiweiß liefert. Dieses Bleiweiß wird dann mit Öl gemischt und in den Handel gebracht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2PbCO_3.Pb(OH)_2$, und sein Deckvermögen ist 10—15% größeres als dasjenige der anderen Bleiweiße.

E. Manzella: „*Über das Kochsalz und Steinsalz aus Sizilien*".

Die Mittelpunkte dieser Industrie sind Trapani und Syracus, Trapani liefert 164 400 t pro Jahr und Syracus 28 000 t. Diese Produktion betrug ca. 45% der italienischen Salzproduktion. Im Jahre 1906 sind 69 Salzwerke in Betrieb. Der Mittelgehalt an NaCl ist 96—98% NaCl.

Prof. A. Menozzi und Prof. G. Gianoli: „*Die Superphosphat- und Kupfersulfatindustrie in Italien*".

Indem im Jahre 1895 nur 50 Perphosphatfabriken in Italien existierten, sind zurzeit 75 solcher Fabriken in Betrieb, deren 67 mit und 8 ohne Bleikammer. Die gesamte Produktion an Superphosphaten beträgt 5 000 000 dz. außer 500 000 dz. Knochenperphosphate.

Prof. Moureu: „*Einige Versuche über heliumhaltige Quellen*".

Es wurden 45 Quellen untersucht deren 43 als heliumhaltig sich erwiesen. Die französischen Quellen von Mazières ergaben das beachtenswerte Resultat, daß die aus ihr sich entwickelnden Gase ganz aus Helium bestehen.

Prof. Raikow: „*Über die Bildung von Carbonaten durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Hydrate schwerer Metalle.*"

In 50 ccm der Metallösungen wurden 10 ccm $^1/_1$-n. NaOH hinzugefügt. Die durch Einwirkung von CO_2 erhaltenen Carbonate sind basisch, neutral oder sauer. Jedenfalls wächst die Fähigkeit, Carbonate zu bilden, mit dem Atomgewicht des entsprechenden Metalles.

Sektion III A.

Metallurgie und Bergbau.

2. Sitzung.

Präsident Carnot.

Deslandes: „*Chemische Prozesse im sauren Martinofen*". (Mitgeteilt in der Sitzung von Saladin.)

Der Verf. erörtert den Einfluß des Si und Mn auf die Stahlerzeugung und die Änderungen in der Eigenschaft des Stahles, welche mit einer Änderung der Quantität dieser beiden Stoffe verbunden sind.

Prof. Bonacosso: „*Über die Anwendung mit Sauerstoff angereicherter Luft beim Hochofenprozeß*".

Der Redner faßt die Vorzüge der Methode in folgenden Worten zusammen: Wärmeausnutzung, Erzielung der höchsten Temperatur in der unteren Zone des Ofens, und daher die Möglichkeit, einen reinen Guß zu erhalten. Zur Erzielung einer Tonne Gußeisen seien die Kosten für den Sauerstoff 3,30 L.

Trucot: „*Theorie des Röstens, des Waschens und der Zementation der Pyrite*".

Verf. schildert eine Methode, die in der Provinz Huelva (Spanien) Anwendung für Erze von 45 bis 48% Schwefel- und 1—3% Kupfergehalt findet. Sie gestattet, das Kupfer aus der Lösung durch Fällen mit metallischem Eisen zu gewinnen, hierauf den Pyritschwefel und schließlich das Eisen aus dem zurückbleibenden Sesquioxyd.

Silvio Gasparini-Livorno: „*Kupferindustrie in Italien*".

Die hauptsächlichsten Kupfererzlager befinden sich in Toskana und in Ligurien. Der Ertrag ist 1905 auf 155 000 t gestiegen. Obgleich die Ausfuhr an Kupfererzen nicht nachgelassen hat, nimmt die Kupferverarbeitung in Italien stetig zu. Verf. schildert dann die bekannten Verfahren der Kupfergewinnung, immer im Hinblick auf die italienischen Verhältnisse

Sektion III B.

Explosivstoffe.

2. Sitzung.

Präsident Prof. Will.

Dr. Bichel-Hamburg beantragt, die „Festsetzung einer Methode, um die Empfindlichkeit der Explosivstoffe gegen Schlag zu untersuchen".

Prof. Lenze-Charlottenburg: „*Über Erfahrungen mit der Fallhammermethode bei Versuchen zur Bestimmung von Sprengstoffen gegen mechanische Einwirkungen*".

Dr. Hans Mettegang-Berlin: „*Fallhammerprüfung*".

Hierauf wird der Antrag von Prof. Bichel diskutiert, der ersucht, die Ernennung einer Kommission zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit der Explosivstoffe für den nächsten Kongreß in Betracht zu ziehen.

Prof. Spica hatte einen ganz ähnlich lautenden Antrag eingereicht, der von Vitali verlesen wird. Desgleichen liegt der Sektion ein derartiger Antrag von Barthélemy vor. Es entspinnt sich nun eine Debatte über die Konstitution und die näheren Aufgaben dieser Kommission.

Sektion IV B.

Farbstoffe und ihre Anwendungen.

1. Sitzung.

Oskar Kösters-Hemelingen-Bremen: „*Wässerige Emulsionen mit Fetten und Ölen und ihre Bedeutung für die Textilindustrie*".

Digitized by Google

Alle bisherigen Öl- und Fettemulsionen, die speziell in der Textilindustrie als sogenannte Schmelzmittel Anwendung finden, leiden an manchen Fehlern. Die mit Hilfe von Amiden und Acidylderivaten aromatischer Basen, namentlich der der höheren Fettsäuren, hergestellten Emulsionen sind vollkommen. Sie lassen sich mit Wasser in fast jedem Verhältnis verdünnen, sie lassen sich bis zur Siedehitze erwärmen, ohne daß eine Entmischung eintritt. Es lassen sich alle Fette und Öle emulgieren, u. a. auch das neutrale Wollfett und dieses in solch vollkommener Weise, daß es in der Textilindustrie — vom Waschprozeß anfangend bis zur Webarbeit — weiteste Anwendung finden kann. Den Emulsionen kann ohne weiteres Glycerin zugefügt werden. Der Färbprozeß wird in günstigster Weise beeinflußt, die Farben feuriger (Dr. Massot-Crefeld). Die Auswaschbarkeit und Netzbarkeit der Faser ist vollkommen. Die eingefetten Waren kleben nicht an den Selfaktors. Ein Rosten der Stahlkämme usw. ist ausgeschlossen. (Der Vortrag erscheint in extenso in der Leipziger Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie.)

Dr. Jürgensen-Prag: „*Extraktion der Olivenschalen mit Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff*".

Der Vortragende teilt mit, daß die Ausbeute bei Extraktion mit CCl_4 um 40% diejenige bei Extraktion mit CS_2 übersteige. Der Verlust an CCl_4 ist ungefähr die Hälfte des bei der Verwendung von CS_2 eintretenden. Von anderer Seite gemachte Erfahrungen über den Angriff von Eisen durch CCl_4 sind nicht bestätigt worden. In der Diskussion teilt Verf. mit, daß er Verbleiung der Gefäße nicht für nötig gefunden habe, obschon sie in einigen deutschen Werken üblich sei.

L. Rivière-Paris: „*Reinigung der Glycerinwässer der Seifenfabriken*".

Dr. Connstein-Berlin: „*Über fermentative Fettspaltung*" (mit Demonstrationen).

Seit dem letzten Kongreß ist das Verfahren in 53 Fabriken eingeführt. Das wesentliche Moment für die Durchführung des Verfahrens ist die Erhaltung der sauren Reaktion. Früher wurde dem Verfahren der berechtigte Vorwurf gemacht, daß die Unreinigkeiten des Rizinussamen in die Produkte gebracht wurden. Man strebte deshalb eine Reindarstellung des Fermentes an. Durch Extraktion gelang dies nicht, jedoch gaben Prozeßversuche einen Fingerzeig für die Lösung des Problems. Man kam zu der folgenden praktischen Durchführung des Verfahrens. Der Rizinussamen wird zunächst fein gemahlen. Die so erhaltene Emulsion wird durch Zentrifugieren von den festen Substanzen getrennt. Die nun resultierende Milch wird einer Gärung unterworfen, die eine Scheidung in ein unwirksames Wasser und eine wirksame Sahne herbeiführt. Die Sahne enthält 40% Rizinusöl, 57% Wasser, 3% feste Masse, dient zur Fettspaltung. Die Spaltung ergibt überraschend helle Fettsäuren. Das Glycerin hat nur 0,3—0,4% Asche, 0,6—0,7% org. Subst., 89,5—90,5% Glyceringehalt bei 1,24 spez. Gew. Der Preis des Samens ist vielleicht infolge des Verfahrens von 130 auf 290 M gestiegen. Die Kosten stellen sich auf 1,50 M für das kg angewandten Fettes. Auf Anfragen teilt der Vortragende noch mit, daß ein Unterschied der verschiedenen zum Durchrühren verwendeten Gase nicht erkennbar war. Als Aktivator für das Ferment hat sich am besten Mangansulfat bewährt. Eisensalze sind wegen der Färbung zu vermeiden. Die Entfernung des Aktivators schließt die Entfernung des gefürchteten Rizins in sich.

G. Gianoli-Milano: „*Über die Fettindustrie Italiens*".

Die neueren Erfindungen ermöglichen es, bei der Verarbeitung der Abfallprodukte der Olivenölfabrikation eine Seifen- und Stearinproduktion zu erhalten, die den Konsum Italiens befriedigen kann, ohne die Konkurrenz des Auslandes befürchten zu müssen.

Prof. Christomanos-Athen: a) „*Beitrag zur Kenntnis des Allylsulfoharnstoffs*", b) „*Darstellung von Diisoamyldiphenylsulfoharnstoff*".

E. Soncini-Mailand: „*Die Konstitution der Ölsäure und die Einwirkung von Ozon auf Fette*".

Die Doppelbindung der Ölsäure befindet sich in der Mitte der Kohlenstoffkette.

Sektion V.

Industrie und Chemie des Zuckers.

2. Sitzung.

H. Claasen-Dormagen führt den Vorsitz:

H. Pellet: „*Die Verluste in der Zuckerfabrikation*".

Ref. erklärt in seinem Vortrage, daß die merklichen Verluste in der Zuckerfabrikation diejenigen die theoretisch angenommen werden bei weitem übersteigen, und erklärt in einzelnen Details wie die Verluste in der Zuckerfabrikation entstehen, wie sie teilweise nachgewiesen werden, ohne jedoch wirklich zu beweisen, wie nie Verluste vermindert oder hintangehalten werden können. Redner stellt fest, daß die Verluste auch bei sorgsamer Arbeit entstehen können durch Einflüsse die sich der Diskussion entziehen. Er erwähnt die Arbeiten Hermanns auf diesem Gebiete, die er voll anerkennt.

Seine Ausführungen über Verluste bei der Verdampfung fanden allgemeinen Beifall.

Es liefen Telegramme ein von Prof. W. H. Wiley-Washington und Prof. Dr. H. Herzfeld-Berlin, die ihre Abwesenheit entschuldigten.

Auf Antrag Sig. Stein wird an Prof. Herzfeld ein Telegramm gesandt, welches das Beileid der 5. Sektion an seiner Erkrankung ausdrückt.

A. Trillat-Paris: „*Über die Erscheinungen der Karamelisation*".

Redner gibt die Ursachen und Folgen der Karamelisation in ausführlicher Weise und zeigt, wie Zucker in allen seinen Stadien vom Anfange seiner Erzeugung bis zum letzten Stadium der Karamelisation unterworfen ist, wie solche Erscheinungen zum Teile verhütet werden können, und wie die ganze Fabrikation unter dieser Karamelisation leidet.

Digitized by Google

J. Recht-Göding: *„Über Siederohrputzung in diversen Kesselsystemen"*.

Redner erklärt wie seither das Bestreben der Techniker war, eine Siederohrputzvorrichtung zu schaffen, die sowohl Kohlenersparnis durch Blankhaltung der Rohre ermöglicht, als auch durch den ununterbrochenen Betrieb des Kessels dessen Dampferzeugung gleichmäßig und im Maximum erhält. Insbesondere dort wo schlechte Kohle eine starke Verunreinigung der Rohre herbeiführt, dauerte das Putzen des Tischbeinkessels 15 Minuten und fiel die Spannung von 0,8—1,2 Atmosphäre, wovon jeder Kesselbesitzer sich selbst überzeugen kann. Eine erhebliche Kohlenersparnis erzielt die Schroedersche Putzvorrichtung dadurch, daß man 8 mal in 24 Stunden die Rohre putzen kann ohne im geringsten die Heizung zu stören.

Wichtig ist diese Neuerung auch für den Arbeiter selbst. Er putzt nunmehr ohne von Rauch, Ruß oder Hitze belästigt zu sein, und wurde auch aus diesem Grunde von den diversen Aufsichtsbehörden die Schroedersche Rohrputzvorrichtung vielfach empfohlen.

Die Anlage ist einfach und leicht ausführbar. Bedeutende Fabriken haben diese Vorrichtung mit großem Erfolge angewendet.

Der Vortrag erntet den Beifall der Versammlung.

K. C. Neumann-Prag: *„Über die Bestimmung der Keimfähigkeit des Rübensamens"*.

Beifällig aufgenommener Vortrag, in welchem der Redner vorschlägt, von dem Rübensamen von verschiedenen Stellen des auf einer passenden Unterlage ausgebreiteten Musters etwa 30 g abzusondern und darin in üblicher Art die Menge der fremden Beimengungen zu bestimmen, von dem reinen Samen 20 g abzuwiegen; diese Menge wird auf einem Papierbogen ausgebreitet und nach dem Vorschlage des Ing. Fr. Poupé nach dem Augenschein in große, mittelgroße und kleine Knäule gesondert. Nun wird die Zahl der Knäule einer jeden Kategorie, die Gesamtzahl aller Knäule, sowie das Durchschnittsgewicht von 100 Knäulen bestimmt. In dem Verhältnisse, wie die Knäule in dem ganzen Muster ihrer Größe nach vertreten sind, werden dann 300 Knäule abgezählt, in einer kleinen Menge destillierten Wassers durch 4 Stunden bei Zimmertemperatur geweicht, schließlich in Filterpapier eingeschlagen und in Holzkistchen, dessen Keimbett aus Sand und Holzsägespäne besteht, eingelegt. Unterhalb sowie oberhalb der Sameneinlage breitet man doppeltes Filterpapier aus.

Das Anfeuchten mit destilliertem Wasser geschieht in 1—2 Tagen, die Keimung bei der Temperatur des Laboratoriumslokales, welches nicht in der Nacht, starke Fröste ausgenommen, geheizt zu werden braucht. In einem Keimapparat darf nur ein Keimversuch mit 300 Knäulen durchgeführt werden. Bei der Durchsicht der keimenden Knäule, was den 6. (eventuell 9.) und 14. Tage geschieht, werden die bereits gekeimten Knäule von den noch nicht keimenden abgesondert und in eine andere Papierumhüllung gebracht. Die Keime müssen vorher mittels einer Nadel vollkommen aus der Samenhöhlung ausgebrochen werden, da man sonst Gefahr läuft, daß nur der abgebrochene Keim weiter treibt und zum zweiten Male gezählt wird.

Diese Ausführungen fanden Beifall und es wird beschlossen diesen Gegenstand dem Beschlusse der Vereinigung in Bern (August 1906) vorzulegen.

Pellet nimmt das Wort, und verspricht die Angelegenheit bei der Versammlung in Bern anzuregen.

F. Dupont-Paris: *„Bericht über die Einigung über das Normalgewicht für Zucker von 20 g"*.

Redner hat schon beim Kongreß in Paris (1900) und in Berlin (1903) die Sache angeregt, ohne daß es zur Einigung gekommen wäre. Er hat an viele Chemiker, die Zucker analysieren, Anfragen gerichtet, wie diese Chemiker zu seinem Antrage Stellung nehmen, und die Antworten waren: 15 absolut einverstanden, 18 wollten es begünstigen, 14 wollten es annehmen, wenn es die anderen auch annahmen, zusammen 47 Antworten. Redner weist auf die Umständlichkeit der gegenwärtigen Gewichtsmenge hin und begründet seinen Antrag und proponiert:

Der Kommission für internationale Analysenbestimmung die Frage zu unterbreiten, die Gewichtsmenge von 20 g anzunehmen, so zwar, daß vom VII. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie die neue Gewichtsmenge allgemein angenommen wird.

Aulard-Belgien schlägt vor, nachdem der Korreferent Sachs erkrankt sei, die Angelegenheit bis zur Anwesenheit Sachs zu verschieben.

Stein-Liverpool sagt, daß Sachs hinreichend Gelegenheit haben wird, zur Frage in Bern (August 1906) Stellung zu nehmen, und beantragt Abstimmung.

Pellet stimmt Steins Antrag bei und hofft, daß alle Anwesenden dem wirklich gut begründeten Antrag Dupont beistimmen werden.

Aulard-Belgien weiß nicht, wie die Methode annehmbar wäre, wenn man das halbe Normalgewicht zu nehmen habe.

Wanlin stimmt überein, nur will er einer Einigung der Polarisationsinstrumente eingeführt wissen. Andererseits glaubt er, daß Sachs seine Gründe haben müsse, um dem Antrage zu oponieren.

H. Pellet-Paris warnt vor einer Zersplitterung und bittet den Antrag voll und unverändert anzunehmen. Hierauf wird zur Abstimmung geschritten und der Antrag Dupont einstimmig angenommen: die Angelegenheit dem Berner Kongresse für einheitliche Zuckeruntersuchung im August 1906 zu unterbreiten.

F. Garelli-Ferrara und Dr. Bice Neppi-Ferrara: *„Über verschiedene Indikatoren zur Alkalitätsbestimmung"*.

Redner weist auf die früheren Arbeiten von Pellet, Strohmer, Herzfeld, Neumann und Andrlick hin und beleuchtet die Schwierigkeiten des Phenolphtaleins sowie des Lackmuspapieres. An der Hand gründlich ausgeführter Analysen weist er die größte Zuverlässigkeit des Phenolphtaleins nach.

Aulard-Belgien: Wir können noch so wissenschaftlich sein, wir müssen jedoch mit der Praxis rechnen.

Digitized by Google

Nachdem noch Pellet und Vivien zur Frage Stellung genommen, wird die Debatte geschlossen.

W. Horne-Neu-York: „*Trockenbleifällung bei optischer Zuckerbestimmung*“.

Die gegenwärtige Methode mit Bleiessig hatte viele Unzukömmlichkeiten und auch Ungenauigkeiten, nachdem der entstandene Niederschlag einen Fehler herbeiführt, der oft $^1/_4$—$^1/_2$% beträgt. Um die Fehler bei optischen Zuckerbestimmungen zu vermeiden, schlägt Redner vor, trockenes Bleiacetat anzuwenden.

Rohrzucker wird aufgelöst auf 100 ccm gebracht und dann trockenes präcipitiertes Bleiacetat hinzugefügt. Eine Menge von Analysen haben gezeigt, daß, wenn flüssiges Bleiacetat angewandt wird, das Resultat ein viel höheres ist als ob es sein soll.

Wenn hingegen trockenes Bleiacetat angewandt wird, so ergibt sich wohl ein ganz kleiner Fehler, der jedoch $^1/_{300}$ eines Grades nicht überschreitet.

Redner bittet seine Methode der in Bern tagenden Kommission zu unterbreiten.

Pellet weist auf die große Wichtigkeit dieser Methode besonders für Rohrzucker hin, der große Mengen von Dextrose und Lävulose enthält, und die bei gewöhnlicher Bestimmung wie allgemein bekannt, niedergeschlagen werden. Pellet verspricht, die Methode Hornes dem Berner Kongreß vorzulegen und sie bestens zu empfehlen.

Wanlin fragt, wieviel man trockenes Bleiacetat verwenden soll. — Horne erwidert, daß man dies durch eine sich selbst gemachte Tabelle empirisch feststellen kann.

Stein-Liverpool fragt, wo man dieses neue Bleiacetat erhalten kann. — Horne erwidert, daß die Fabrikanten Baker & Adamson in Easton, Pa. in den Vereinigten Staaten Nordamerika sein.

M. Deutsch-Paris: „*Die Menge des Rübensamens im ersten Jahre*“.

Redner erwähnt, daß sein Studium darauf gerichtet war, zu untersuchen, ob die Rübe eine einjährige oder zweijährige Pflanze sei — die Botaniker und Landwirte behaupten, es sei eine einjährige Pflanze und könne durch Züchtung zu einer zweijährigen werden. Redner wollte das Gegenteil beweisen, trotz der glänzend geführten und veröffentlichten Argumentation des berühmten Landwirtes Emanuel Poskowotz.

Vilmorin-Paris sagt, daß die Rübe eine eigene Individualität zeige, die nicht verallgemeinert werden kann, dem schließt sich auch Braune-Biendorf an.

Auch Dupont und Vivien warnen vor einer Ansicht der Verallgemeinerung.

Henry Pellet-Paris: „*Über Zuckerbestimmung in der Rübe*“.

Redner weist nach, wie irrtümlich es sei, noch heute an der Alkoholdigestion oder an der Bestimmung des Zuckers mit Alkohol festzuhalten.

Er behauptet, daß die einzige praktische Methode, um direkt den Zucker zu bestimmen. Die Methode mit heißem oder kaltem Wasser sei (Methode Pellet).

Weiter wünscht er, daß die alkoholische Methode ganz abgeschafft werde.

Nur zu ganz speziellen Zwecken will er die Alkoholmethode gelten lassen, so zu Kontrollzwecken.

Zu Analysen um Zucker in der Vegetationsperiode zu bestimmen, soll bloß die Methode mit Wasser angewandt werden.

Redner wünscht seine Anträge der Kommission in Bern (August 1906) zu unterbreiten und hofft auf einstimmige Annahme.

Vivien-Paris: „*Neues über Diffusion*“.

Erörtert seine neuen Erfahrungen, die er teilweise in Frankreich, teilweise in Böhmen gemacht hat. Seine neuen Vorschläge, die Leistungsfähigkeit der Diffuseure zu vermehren, fanden nur einen sehr geteilten Beifall und Pellet, Wanlin und Aulard sprachen sich offen und entschieden gegen Viviens Behauptungen aus.

Sektion VI A.

Fabrikation der Stärke und ihrer Derivate.

2. Sitzung.

Prof. Strampelli-Rieti: „*Über den Einfluß des elektrischen Stroms auf das Wachstum der Pflanzen*“.

Der Vortragende weist an der Hand interessanter Photographien mit Daten nach, daß das Wachstum von Getreide beim Einstellen derselben in ein Solenoid sich verstärkt. An den Vortrag schloß sich eine anregende Diskussion.

Sektion VI B.

Gärungsgewerbe mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung.

2. Sitzung.

Perissé: „*Über die Anwendung des denaturierten Alkohols zur Erzeugung motorischer Kraft*“.

Der Verf. behandelt sehr eingehend den Einfluß der einzelnen Denaturierungsmittel auf die Metalle, sowie den Einfluß der Qualität des Alkohols auf die Menge der entwickelten Kraft. Zum Schlusse seiner Ausführungen empfiehlt Perissé die Schaffung einer staatlichen Organisation der französischen Spiritusindustrie, welche es ermöglichen soll, jederzeit und vollständig unabhängig von der jeweiligen Marktlage den Verbrauchern von Motorenspiritus den letzteren zu billigsten Preisen und geeignetster Qualität zu liefern. Als Muster für eine derartige Industrie stellt der Verf. die deutsche „Zentrale für Spiritusverwertung hin“.

Barbet: „*Einige Mittel für den Spiritusverbrauch von Spiritus für industrielle Zwecke*“.

Der Vortragende empfiehlt insbesondere die Erlassung von Verwendungen, wonach die Automobile innerhalb der Großstädte nur Spiritus als Betriebsmaterial verwenden dürfen. Eine derartige Maßnahme würde der Spiritusindustrie nützen und das Publikum vor den Belästigungen schützen, die der unangenehme Geruch ungenügend verbrannter Kohlenwasserstoffe hervorruft.

Duchemin und H. Carrol-Paris: „*Die zerstörende Wirkung denaturierter Alkohole auf Lampen- und Brennerteile*“.

Digitized by Google

Die Verf. fanden, daß bei einer Temperatur von 180° eine Zersetzung der im Alkohol enthaltenen Äther erfolgt. Die sich hierbei bildenden Säuren greifen alle Metalle an. Da jeder zu industriellen Zwecken verwendeter Alkohol gewisse Mengen Äther enthält, kommen die Verf. zu dem Schlusse, daß bei erhöhter Temperatur denaturierter Alkohol alle Metalle in gewisser Weise angreift.

G. Paris-Avellino und Prof. Martinotti-Asti: „*Über die Wirkung des Schwefeldioxyds als Schutzmittel gegen die Bakteriengärung des Weines*“.

Sektion VII.

Agrikulturchemie.

2. Sitzung.

Präsident Ing. Vivien.

Pozzoli: „*Calciumcyanamid*“. (Mitgeteilt in der Sitzung von Prof. Menozzi.)

Fascetti: „*Einwirkung einiger Düngemittel auf das Calciumcyanamid*“.

Prof. Prianischkow: „*Über die Zugänglichkeit der Phosphorsäure in der Asche*“.

Derselbe: „*Über die Wirkung der Knochen als Phosphatdünger*“. — „*Über die Kultivierung, die Zusammensetzung einiger Getreidesorten und ihre Verwendung zur Brotbereitung*“.

Die Sitzung wurde nachmittags unter der Leitung von Prof. Stocklasa fortgesetzt.

Jozek: „*Einfluß der Düngung mit Thomasschlacke auf Rüben und Gerste*“.

Dr. Julius Stoklasa: „*Über die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffes durch Azotobakter und Radiobakter*“.

Von allen bis jetzt bekannten Bakterienarten, bei welchen die Eigenschaft der Assimilation des Luftstickstoffes konstatiert wurde, hat sich bisher bei Azotobakter die größte Potenz ergeben.

Aus unseren Untersuchungen hat sich ergeben, daß Azotobakter in 10 Tagen 75 mg, in 15 Tagen 90 mg und in 20 Tagen 125 mg Stickstoff aus der Luft assimiliert hat und zwar in einer Mannit- oder Glukoselösung. Wenn sich Glukose in der Nährlösung vorfindet, so ist immer nötig, etwas $CaCO_3$ zuzusetzen. Die Ansicht Beijerincks, daß Radiobakter Stickstoff in elementarer Form assimiliert, können wir auf Grund unserer eigenen Versuche nicht bestätigen. Ferner können wir uns auch nicht der Ansicht anschließen, daß Azotobakter chroococcum in Synergie mit Radiobakter in höherem Grade die Eigenschaft besitze, Stickstoff aus der Luft zu assimilieren, als selbst die Reinkultur von Azotobakter.

Wir fanden sogar einen geringeren Stickstoffgewinn bei Synergie der genannten Bakterien als bei der Kultur bloß von Azotobakter chroococcum. Radiobakter erwies sich zur Stickstoffixierung in sehr schwachem Grade befähigt.

Wie wir in anderen speziellen Arbeiten nachweisen, ist Radiobakter ein ausgesprochener Denitrifikant. In einer Giltay-Abersonschen Lösung, in der sich anstatt Glukose und Zitronensäure Mannit als Kohlenstoffnährquelle und zwar 20 g pro Liter befindet, zersetzt Radiobakter die Salpetersäure, und es entweichen 70—79% freien Stickstoffes binnen 14 Tagen. Dabei waren von dem Gesamtstickstoff der Nährlösung ungefähr 10—18% in organischer Form vorhanden.

Wir haben die feste Bakterienmasse einer näheren chemischen Untersuchung unterzogen und gefunden, daß der Stickstoff der Bakterienmasse hauptsächlich in Form von Nukleoproteïden vorhanden war.

Radiobakter ist eine eiweißbildende Mikrobenart, die imstande ist, bei Gegenwart von geeigneten Kohlenstoffnährquellen den Nitratstickstoff in unlöslichen Eiweißstickstoff überzuführen. Als intermediäres Produkt der Reduktion der Salpetersäure zu elementarem Stickstoff ergibt sich salpetrige Säure.

Von großem Interesse war es, die Menge des Kohlendioxyds zu konstatieren, welche während der Assimilation des elementaren Stickstoffes durch die Bakterienzelle ausgeatmet wurde.

Die größte Intensität der Atmung wurde vom 4.—10. Tage beobachtet. Sodann ist allmählich die Menge des ausgeschiedenen Kohlendioxydes zurückgegangen.

Durchschnittlich atmet 1 g Bakterienmasse von Azotobakter auf Trockensubstanz berechnet in 24 Stunden 1,2729 g Kohlendioxyd aus. Diese Menge des ausgeatmeten Kohlendioxyds ist gewiß erstaunlich und stellt die größte Energie des Atmungsprozesses bei allen von uns beobachteten Bakterien dar.

Wir fanden, daß Bakterium Hartlebi ein ausgesprochener Denitrifikant ist, und 1 g Bakterienmasse, in Trockensubstanz gerechnet, 0,6 g CO_2 ausatmet. Dieselben Quantitäten von Clostridium gelatinosum, einem notorischen Ammonisator, liefern innerhalb derselben Zeit nur 0,48 g CO_2. Die Atmungsversuche wurden mit beiden obenerwähnten Bakterienarten in Giltay-Abersonscher Lösung ausgeführt.

Wir haben ferner die Produkte, die durch Abbau des Mannits oder der Glukose unter Einwirkung des Azotobakters entstanden sind, festgestellt.

Wir haben nach 10, 20 u. 30 Tagen eine vollständige Analyse der entstandenen Gase und der gebildeten Abbauprodukte durchgeführt und nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ Milchsäure, Alkohol, Essig-, Butter- und Ameisensäure nachgewiesen. Die Gase, welche sich beim Abbau der Kohlenhydrate bilden, sind: Kohlendioxyd und Wasserstoff. Von dem Wasserstoff entsteht gewiß eine viel größere Menge als die von uns gefundenen Quantitäten. Derselbe wird größtenteils in statu nascendi zu Wasser oxydiert.

Wir können annehmen, daß die Assimilation des elementaren Stickstoffes durch Azotobakter mit dem Atmungsprozesse in einem gewissen Zusammenhange steht und vielleicht dem gebildeten Wasserstoff, von welchem sicherlich eine große Menge sich bildet, eine wichtige Rolle bei der Assimilation des elementaren Stickstoffes zukommt.

Digitized by Google

Sektion VIII A. und VIII B.

Hygiene

und medizinische Chemie, pharmazeutische Chemie.

2. Sitzung.

Prof. Thoms-Steglitz führt den Vorsitz und erteilt nach einigen einleitenden Worten A. Ascoli-Mailand das Wort zu einem kurzen Bericht.

A. Ascoli-Mailand: *„Über die aktive Substanz der Molken"*.

Nach ihm berichtet in längerem Vortrag

A. Vila-Paris: *„Über die Spektroskopie des Blutes und Oxyhämoglobins"* und *„Über kristallisiertes Hämatin"*.

Es ist dem Redner gemeinsam mit M. Piettre gelungen in dem Spektrum des Oxyhämoglobins des Pferdes einen Absorptionsstreifen ($\lambda = 634$) zu finden, der bisher bloß als dem Spektrum des Methämoglobins eigentümlich bekannt war. Dieser Absorptionsstreifen verändert seine Lage auf Zusatz von Salzen der Fluorwasserstoffsäure zu der Lösung des Oxyhämoglobins. Der Absorptionsstreifen liegt dann bei $\lambda = 612$. Diese Reaktion des Oxyhämoglobins auf Fluor ist so empfindlich, daß sie den Nachweis von Fluor in einer Lösung von 1 : 500 000 erlaubt.

Dem Vortragenden gelang es ferner in Gemeinschaft mit Piettre kristallisiertes Hämatin darzustellen, indem er kristallisiertes Oxyhämoglobin aus Pferdeblut mit einer 3%igen methylalkoholischen Lösung von Ameisensäure extrahierte. Eine Untersuchung des Blutpigments, der sogenannten Teichmannschen Kristalle, setzte den Vortragenden in den Stand, ein chlorfreies Präparat zu gewinnen.

Minovici-Bukarest stellt hierauf den Antrag, eine Kommission zu ernennen, die damit beauftragt werden soll, einheitliche toxikologische Untersuchungsmethoden in der forensischen Chemie herbeizuführen. Sein Antrag bleibt zunächst unerörtert und wird vertagt.

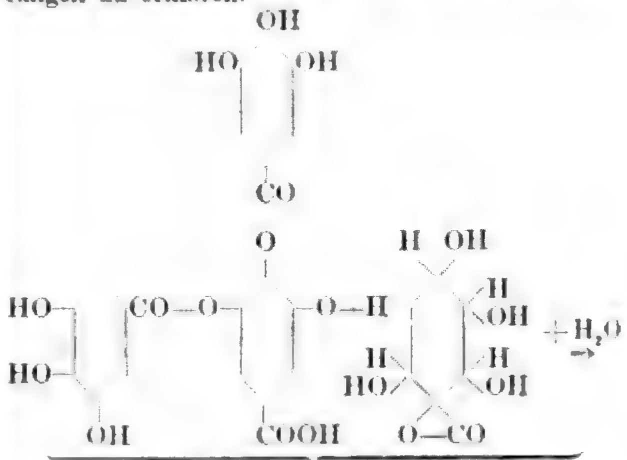
Einen Beitrag zur Gerbstofforschung gibt

H. Thoms-Steglitz-Berlin: *„Über das Eutannin"*.

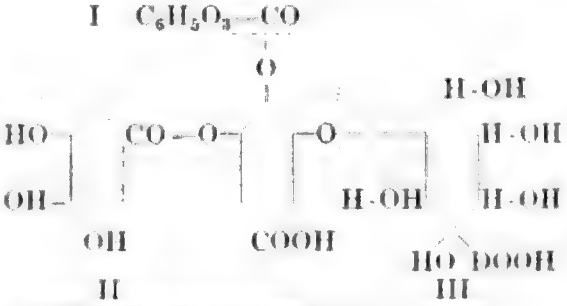
Das Eutannin ist ein von der Firma Vogtenberger & Foehr in den Handel gebrachtes Produkt, das nach den Mitteilungen dieser Fabrik „nicht eine Verbindung einer eigentlichen Gerbsäure, sondern eine aus den Rohmaterialien zur Gerbstoffbereitung stammende aromatische ungesättigte Oxysäure" ist. Der Gerbstoff wird mit Milchzucker vermischt in den Handel gebracht und stellt, von diesem Zusatz befreit, eine in kleinen farblosen Nadeln kristallisierende Substanz dar, die sich, ohne zu schmelzen gegen 234° zersetzt und in heißem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Äther schwer löslich ist. Gegen Lackmus reagiert sie sauer. Das Eutannin dreht die Ebene des polarisiertes Lichtes nach rechts. Die Angabe der Fabrik, daß die wirksame Oxysäure beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in geschlossenem Gefäß glatt und beinahe quantitativ in Gerbsäure zerfalle, bestätigt sich nicht, es erfolgt vielmehr bei diesem Prozeß lediglich eine Hydratisierung. Mit dieser Behauptung werden aber auch die von der genannten Firma daran geknüpften Hypothesen über die spezielle pharmakologische Wirksamkeit und Vorzüge des Präparats hinfällig.

Der Vortragende hat durch Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmung die empirische Formel des Eutannins ermittelt und gleich $C_{22}H_{22}O_{2}$ gefunden. Bei der Spaltung mit Natronlauge erhielt er vorwiegend Gallussäure und neben andern noch nicht näher bestimmten Produkten Glukose. Es ist nach dem Verhalten des Eutannins unwahrscheinlich, daß in ihm die Glukose mit Gallussäure in Form eines Glykosides vorhanden ist.

Der Vortragende hält vielmehr die folgende Konstitutionsformel für geeignet, seine Beobachtungen zu erklären.

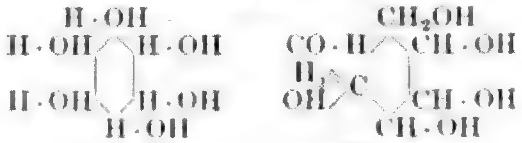


$C_{18}H_{22}O_{12}$ Eutannin



$C_{28}H_{24}O_{20}$ Eutanninhydrat,

das bei der Spaltung mit Natronlauge in 3 Mol. Gallussäure (I. II. III.) und 1 Mol. Hexahydroxybenzol und Kohlensäure zerfällt. Aus dem Hexahydrobenzol entstünde dann die Glukose.



Glukose.

Den Untersuchungen zufolge liegt in dem Eutannin nichts anderes vor als die längst bekannte, aus den Myrobalanen isolierte Chebulinsäure.

S. Sabbatini-Parma: *„Über die Koagulation flüssiger Eiweiße in der Hitze"*.

Die Coagulation des Eiweißes ist entgegen den sonst üblichen Anschauungen nicht wie Schmelzpunkt und Siedepunkt eine eindeutige, für die verschiedenen Eiweiße charakteristische Eigenschaft, sondern neben der Temperatur spielt die Zeit der Einwirkung der Temperatur eine große Rolle. Die Coagulation kann schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur eintreten, verläuft aber dann nicht so rasch wie bei hoher.

Digitized by Google

Sektion X.

Elektrochemie, physikalische Chemie.

2. Sitzung.

Vorsitzender: W. Ostwald

Guntz-Nancy: *„Über Metallhydride"*.

Man erhält die Hydride auf verschiedenen Wegen, z. B. nach

$$3Li + H_2O = LiH + Li_2O$$

oder aus Subchloriden z. B.

$$2BaCl + H_2 = BaH_2 + BaCl_2$$

Die Subchloride entstehen beim Lösen der Metalle in der geschmolzenen Chloriden.

In der Diskussion meint Ostwald, daß vielleicht die vermuteten Subchloride nur Lösungen sind. Der Vortragende widerspricht dem.

W. Nernst- *„Mitteilung der Maßeinheitenkommission der deutschen Bunsengesellschaft"*.

Auf Grund der Vorarbeiten von Daniel Berthelot und W. Nernst (vgl. Z. f. Elektrochem. **10**, 621 u. 629 [1904]) und auf Grund der Verhandlungen und Beschlüsse der Maßeinheiten-Kommission und der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (vgl. Z. f. Elektrochem. **11**, 537 u. 540 [1905]) empfiehlt die Maßeinheiten-Kommission der Deutschen Bunsen-Gesellschaft folgende numerische Werte für die Gaskonstante R zu verwenden:

$R = 0{,}8316 . 10^8$, wenn als Einheit der Arbeit das Erg gewählt wird,

$R = 0{,}08207$, wenn als Einheit der Arbeit die Literatmosphäre gewählt wird,

$R = 1{,}985$, wenn als Einheit der Arbeit die Grammkalorie gewählt wird.

Zur näheren Erläuterung sei hinzugefügt, daß die Gleichung für ideale Gase

$$pv = \nu RT$$

lautet, worin v das Volumen von ν Molen eines idealen Gases bei der absoluten Temperatur T (=273+t Celsiusgraden) und dem Drucke p bedeutet. Da pv eine Arbeitsgröße vorstellt, so genügt es, die Einheit der Energie anzugeben, um das jeweilig benutzte Maßsystem zu kennzeichnen. Beim Druck einer Atmosphäre (=1033,3 g/qcm) und bei T=273 (Temperatur des schmelzenden Eises) wird pro Mol. v=22,412 l. Die Grammkalorie bezieht sich auf 15°.

Der Wert der elektrolytischen Gaskonstante, welche z. B. in der Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{c}$$

vorkommt, ergibt sich, wenn für F der bereits früher (vgl. Z. f. Elektrochem. **9**, 686 [1903]) angenommene Wert von 96 540 Coulombs eingesetzt wird, zu

$$\frac{R}{F} = 0{,}861 . 10^{-4},$$

falls man die elektromotorische Kraft in Volt ausdrücken will. In der folgenden Tabelle befinden sich in der zweiten Kolumne die Werte von $\frac{RT}{F}$ für einige Temperaturen und in der dritten Kolumne die Werte von $2{,}3026 \frac{RT}{F}$, welcher Ausdruck in der Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} 2{,}3026 \log^{10} \frac{C}{c}$$

vorkommt.

T	$\frac{RT}{F}$	$2{,}3026 \frac{RT}{F}$
1	0,000 0861	0,000 1983
273	0,023 51	0,054 14
273 + 18	0,025 06	0,057 71
273 + 25	0,025 66	0,059 09
273 + 30	0,026 09	0,060 08

Schließlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß in der bekannten thermodynamischen Formel

$$Q = RT^2 2{,}3026 \frac{d \log^{10} K}{dT}$$

(Q Wärmemenge, K Gleichgewichtskonstante) der Ausdruck

$$2{,}3026 \; R = 4{,}571$$

beträgt, wenn man Q in Grammkalorien auszudrücken wünscht, so daß z. B. wird:

für T =	$2{,}3026 RT^2$
273°	340 700 cal
273 + 18°	387 100 „
273 + 25°	405 900 „

Der Berichterstatter bittet um Annahme der Vorschläge.

Kistiakowsky macht einen anderen Vorschlag.

Die Kommissionsanträge werden angenommen.

Es spricht weiter

Prof. C. Doelter-Graz: *„Über Silikatschmelzen und Silikatgläser"*.

Die Silikatschmelzen sind von Interesse für den Physikochemiker, weil sie infolge ihrer besonderen Eigenschaften, insbesondere wegen der großen Viskosität gewisse Abweichungen von den Legierungen, mit denen sie sonst gut vergleichbar sind, zeigen, die sich namentlich in der geringen Geschwindigkeit, mit der die Gleichgewichtszustände erreicht werden, bemerkbar machen.

Von Wichtigkeit ist die Anwendung der bei Silikatschmelzen aus 2 und 3 Komponenten gewonnenen Erfahrungen auf die Entstehung der Gesteine, und es wird möglich sein, mittels chemisch-physikalischer Methoden die Abscheidung der Komponenten der Gesteine zu eruieren, doch sind wegen der hohen Temperaturen, bei welchen gearbeitet werden muß, die technischen Schwierigkeiten sehr große.

Die Silikate zerfallen in zwei Gruppen, die sich stark unterscheiden: A) Silikate mit scharfem Schmelzpunkt, geringerer Viskosität, großem Kristallisationsvermögen und großer Kristallisationsgeschwindigkeit, diese sind vielleicht weniger dissoziiert, und das Ionisationsgleichgewicht stellt sich schneller bei ihnen ein, wie auch diese Silikate im Schmelzfluß weniger zur Übersättigung, also Überkaltung neigen. Die Gleichgewichte stellen sich hier rascher ein, wie bei der zweiten Gruppe,

Digitized by Google

wenn auch nicht so rasch wie bei Legierungen. Hierher gehören die Ca-Silikate, MgFeMn-Silikate, dann die einfacher zusammengesetzten Silikate $CaMgSi_2O_6$, $CaFeSi_2O_6$, $Na_2CaSi_2O_6$.

Diese Silikate neigen weniger zur Glasbildung, sie geben entweder keine Gläser oder höchstens halbglasige Erstarrungsprodukte.

B) Silikate, welche vorwiegend zur Glasbildung neigen. Sie haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern gehen bei Wärmezufuhr allmählich und langsam in glasigen Zustand über, wobei dieser glasige isotrope Aggregatzustand nicht einem eigentlichen flüssigen entspricht, sondern zuerst ein sehr viskoser Zustand eintritt, und erst allmählich die innere Reibung abnimmt; zwischen dem Punkte, bei dem das Silikat glasig isotrop wird, und dem, bei welchem eine Flüssigkeit vorliegt, liegen 100° und darüber; zwischen dem Beginn des Schmelzens und dem Umwandlungspunkt in die isotrope Phase liegt ein Intervall von 60—100°. Während bei den Silikaten der Gruppe A) mit dem Schmelzen deutliche Wärmeabsorption verbunden ist, ist das bei den letzteren nicht der Fall, es ist beim Erhitzen kein Temperaturstillstand in der Zeittemperaturkurve merkbar. Die (x, t)-Kurven der A)-Silikate haben deutliche Inflexion, die der B)-Silikate sind fast geradlinig. Daher läßt sich bei den letztgenannten Silikaten kein eigentlicher Schmelzpunkt bestimmen, sondern sie haben ein Schmelzgebiet, und durch ein Intervall von 60—100° sind feste und flüssige Phase nebeneinander. Die Schmelzgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit, mit welcher beim Schmelzpunkte der Stoff von der festen Phase in die flüssige übergeht, ist bei den Silikaten A) eine bedeutende, bei den Silikaten B) eine äußerst geringe. Möglicherweise ist der Punkt des Beginns des Schmelzens der eigentliche Schmelzpunkt; dann müßte man annehmen, daß diese Körper die Eigenschaft haben, ihren Schmelzpunkt zu überschreiten. Vielleicht liegt übrigens der theoretische Schmelzpunkt in der Mitte, falls man überhaupt von einem solchen sprechen kann, denn eigentlich haben wir es mit zwei Punkten zu tun.

Die beiden Gruppen der Silikate A) und B) sind untereinander nicht scharf geschieden, sondern durch Übergänge verbunden, und man kann eine kontinuierliche Reihe der Viskosität nach aufstellen. Die Eigenschaft, Kristalle zu bilden oder glasig zu erstarren, hängt von der Viskosität bei der Erstarrung ab; ist die Viskosität unter dem Schmelzpunkt (oder im Schmelzintervall) sehr groß, so ist die Kristallisationsgeschwindigkeit gleich 0. Möglicherweise hängt die Schwierigkeit, jene Silikate kristallisiert zu erhalten, damit zusammen, daß sie ionisiert sind (Roozeboom und Aten, Z. physikal. Chem. **53**, 501 [1906]), worüber Versuche zu entscheiden haben werden. Die Eigenschaft, Glas zu bilden, hängt also von der chemischen Zusammensetzung in erster Linie ab, da bei Silikaten Ca, Mg, Fe und in einzelnen Fällen auch Al die Glasbildung hindern, während Na, K und zumeist Al sie fördern, das hängt damit zusammen, daß die erstgenannten Silikate der Gruppe A) angehören, die anderen der Gruppe B).

Bezüglich des Aggregatzustandes des Glases ist zu bemerken, daß das gewöhnliche Glas kein fester Körper ist, wenn man darunter einen kristallisierten Stoff versteht. Es gibt im starren Zustande zweierlei Körper: kristallisierte und amorphe, wie im flüssigen Zustande zweierlei zu unterscheiden ist, feste und flüssige Kristalle. Zum Studium der Silikatschmelzen ist es notwendig, die Schmelzkurven der verschiedenen Silikatmischungen von wechselnder Konzentration, also bei zwei Komponenten die (x, t)-Kurve zu konstruieren. Hier fällt nun auf, daß wegen der nie fehlenden Unterkühlung die Erstarrungspunkte nicht mit dem Schmelzpunkte zusammenfallen, sondern immer tiefer liegen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Silikate B) ist aus den früher erwähnten Gründen sehr schwierig.

Für natürlich reine Feldspate sind die von für künstliche (Z. physikal. Chem. **54**, 1—55 [1905]) gefundenen nicht übereinstimmend, sie sind 100—200° tiefer, als jene Forscher sie fanden, wie aus meinen Untersuchungen, bei welchen der Schmelzpunkt verfolgt werden kann, hervorgeht, auch existiert hier kein Schmelzpunkt, sondern ein Intervall. Zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungskurven der Silikate müssen die Methoden etwas abgeändert werden, da für isotrope die optische Methode weit der thermischen vorzuziehen ist, ja für die Silikate B) ist letztere ganz unbrauchbar. Ich untersuche die Silikate in bezug auf Schmelz- und Erstarrungspunkte mittels des Kristallisationsmikroskopes, welches ich in meiner physikalisch-chemischen Mineralogie (Leipzig 1905) beschrieben habe. Das Pulver wird in einer Quarzschale in einem kleinen elektrischen Ofen, dessen Temperatur durch spezielle Widerstände auf 5° konstant gehalten werden kann, erhitzt, und das Öfchen unter ein eigens konstruiertes Mikroskop, dessen Objektiv gekühlt werden kann, gebracht.

Schwieriger ist die Bestimmung der Erstarrungspunkte. Unter dem Mikroskope läßt sich sehr leicht der erste, schwieriger der letzte bestimmen, das Erstarrungsintervall ist bei Silikaten sehr groß, die thermische Methode ist auch hier nicht immer zuverlässig, weil die Abscheidung in vielen Fällen nicht plötzlich vor sich geht, sondern allmählich, und dann der Stillstand des Thermometers kein sehr merkbarer ist. Die Schmelzkurven (resp. Kurven der Erweichungspunkte) der Gläser sind gewöhnlich den Erstarrungskurven parallel, aber etwas höher. Die Erstarrungspunkte sind überhaupt immer etwas niedriger als die Schmelzpunkte, sowohl bei einfachen Verbindungen als bei Mischungen von 2 oder mehr Komponenten wegen der nie fehlenden Unterkühlung. Man hat daher bei den Untersuchungen festzustellen die Schmelzkurven der kristallisierten Gemenge, die der Gläser und die Erstarrungskurven der Kristallgemenge, doch sind die Erstarrungspunkte sehr von der Unterkühlung, also auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit und verschiedenen anderen Faktoren abhängig. Wichtig wird es sein, die Dissoziation der Silikatschmelzen näher zu studieren, der Dissoziationsgrad scheint kein geringer. Es dürften in der Schmelze vorhanden sein undissoziierte Silikatmoleküle, freie Ionen

Digitized by Google

und Oxyde, auf letztere weisen auch Reaktionen (doppelte Umschmelzungen). Schmilzt man ein Gemenge zweier oder dreier Silikate, so kann man mitunter neue Verbindungen erhalten. Man kann auch Impfwirkung in Silikatschmelzen manchmal beobachten. Die Reihenfolge der Ausscheidung der Silikate hängt außer von ihrer chemischen Zusammensetzung hauptsächlich ab von den Reaktionen in der Schmelze, dann der Unterkühlung, von dem Kristallisationsvermögen. Es bilden sich in der viskosen Schmelze zumeist labile Gleichgewichtszustände aus, so daß die Ausscheidung meist nicht von der eutektischen Mischung abhängt.

In den Silikatschmelzen tritt mitunter, wenn nicht gerührt wird, eine merkwürdige Erscheinung auf, das Bestreben verschiedener Silikate, sich voneinander zu trennen, und zwar tritt dies namentlich auf, wenn von den zwei Komponenten die eine ein Tonerdeeisensilikat, die andere ein einfaches Calcium-Magnesiumsilikat ist, doch kommt diese Abstoßung auch bei Mg_2SiO_4 und $CaMgSi_2O_6$ vor.

Eutektische Mischungen haben die Eigenschaften, sich eng miteinander zu mischen, so daß man solche feinste Eutektkonglomerate geradezu für einfache chemische Individuen halten könnte. Bei vielen Silikaten tritt im Gegenteil statt der Eutektstruktur eine Antieutektstruktur auf. Die Komponenten werden auseinander getrieben und lagern sich im festen Zustande an den entgegengesetzten Teilen des Schmelzgefäßes ab. Es ist bisher noch nicht festgestellt, ob diese Trennung im flüssigen oder im festen Zustande erfolgt, d. h. in letzterem Falle könnte dies nur unmittelbar beim Festwerden eintreten (nicht zu verwechseln damit ist die Trennung nach dem spez. Gew.). Ob diese Erscheinung mit der elektrolytischen Dissoziation zusammenhängt, läßt sich bisher nicht sagen. Sie kommt hauptsächlich vor, wenn das Mengenverhältnis der Komponenten nicht sehr voneinander verschieden ist, also gerade dort, wo man eine eutektische Mischung und Eutektstruktur erwarten sollte. Es ist also begreiflich, daß bei Silikatschmelzen in künstlichen wie auch in natürlichen (den Gesteinen) die Eutektstruktur fast nie vorkommt. Bei glasig erstarrten Schmelzen scheint aber das Bestreben der Komponenten, sich gegenseitig abzustoßen, nicht vorzuliegen.

Zum Schlusse zeigte der Vortragende Photographien, welche direkt an schmelzenden und erstarrenden Silikaten aufgenommen wurden, so daß die Vorgänge in der Schmelze bei Temperaturen zwischen 1100—1450° fixierbar sind. Unter 1100° erhält man aber keine brauchbaren Bilder mehr.

Diskussion: Abegg erwähnt Beobachtungen an Alkalipolyjodiden, die auf Trägheitserscheinungen hinauskommen.

Es spricht dann:

G. Bruni: *„Über Isomorphismus und feste Lösungen"*.

W. Nernst: *„Über flüssige Kristalle"*.

Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.

Von G. Lunge und E. Berl.

(Eingeg. d. 9. 3. 1906.)

Vorbemerkung.

Die neuere Abhandlung von F. Raschig: „Zur Theorie des Bleikammerprozesses" (diese Z. **18**, 1281 ff. [1905]) enthält nicht nur, wie eine Anzahl seiner früheren, Anschauungen über das Verhalten der Stickstoffoxyde und insbesondere über den Bleikammerprozeß, die mit den meinigen in scharfem Widerspruche stehen, sondern sucht auch nachzuweisen, daß die von mir durchgearbeiteten Methoden zur Untersuchung der betreffenden Vorgänge wenigstens teilweise irrige seien. Raschigs eigene Experimentaluntersuchungen haben ihn nicht nur zur Bestätigung seiner früher ausgesprochenen Ansichten, sondern sogar auf das verblüffende, aber daraus mit Notwendigkeit folgende Resultat geführt, daß Avogadros Hypothese falsch sei. Obwohl ich nun am Schlusse meiner letzten, diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung (diese Z. **18**, 71 [1905]) die Hoffnung ausgesprochen hatte, daß ich diese Diskussion nicht mehr werde fortsetzen müssen, so muß ich doch von der Erfüllung dieses Wunsches abstehen, schon darum, weil die neue Abhandlung Raschigs Behauptungen über Analysenmethoden aufstellt, die, wenn sie richtig wären, eine Menge meiner früheren Arbeiten auf diesem Gebiete einfach als falsch erscheinen lassen müßten. Bisher hatte Raschig immer nur meinen Ansichten widersprochen, aber die Richtigkeit meiner Versuche nicht bestritten, und hatte sie nur anders als ich gedeutet. Jetzt aber stellt er meine Analysenmethoden in wichtigen Punkten als falsch hin. Das mußte doch gründlich nachgeprüft werden, nicht nur meinetwegen, sondern vor allem darum, weil diese Methoden seit über einem Vierteljahrhundert auch von vielen anderen Chemikern unbestritten angenommen und ausgeübt worden sind. Alle darauf gegründeten Arbeiten wären also falsch gewesen, wenn Raschig recht hätte. Es mag schon jetzt ausgesprochen werden, daß sich diese Besorgnis als völlig unbegründet erwiesen hat.

Eine Untersuchung über diese Fragen führte aber notwendigerweise weiter zu experimenteller und theoretischer Verfolgung der anderen von Raschig aufgestellten, und sowohl mit großer Beredsamkeit, wie auch mit anscheinend sehr schönen Versuchen gestützten Behauptungen, deren Tragweite (man denke nur an die Negierung von Avogadros Gesetz) eine ganz gewaltige ist. Es wäre mir bei meiner sonstigen Beanspruchung einfach unmöglich gewesen, diese recht umfangreiche Arbeit allein durchzuführen, und es ist mir um so erfreulicher, hierbei Herrn Dr. E. Berl wiederum als Mitarbeiter gewonnen zu haben. G. Lunge.

Die folgenden Untersuchungen bezwecken in erster Linie die Aufklärung einiger wichtiger, tatsächlicher Fragen und theoretischer Anschauungen, in denen Raschig dem Einen von uns widerspricht. Dies zog eine Neubearbeitung einiger den

Digitized by Google

Bleikammerprozeß betreffenden Fragen nach sich, nicht nur um die Raschigschen Versuche zu wiederholen, und eine Revision dieser und der daraus gezogenen Schlüsse durchzuführen, sondern auch, um frühere Experimentaluntersuchungen des Einen von uns zu erweitern, damit eine einwandsfreie Beweisführung für die im Verlaufe der Untersuchung neu aufgetauchten Gesichtspunkte ermöglicht werde.

Raschig hatte im Anschluß an seine im Jahre 1888 publizierte Arbeit über Schwefelstickstoffsäuren (Liebigs Ann. **241**, 166 [1888]), die wohl eine der bedeutendsten auf diesem außerordentlich schwierigen Gebiete ist, eine neue Theorie der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer aufgestellt, die als wesentlich neues Moment die Kondensation von salpetriger und schwefliger Säure zu der hypothetischen „Nitrososulfonsäure" $ON.SO_3H$, und die weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf diese nicht faßbare Verbindung, unter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd, zum Gegenstand hat. Das entstandene NO oxydiere sich wieder zu N_2O_3, welche nun neuerdings in den Prozeß eintrete. Lunge beleuchtet in mehreren Abhandlungen (Berl. Berichte **21**, 67, 3223 [1889]) Raschigs Antwort Liebigs Ann. **248**, 123 [1889]), die Mängel der neuen Raschigschen Theorie, die bei der Anwendung auf Bleikammerverhältnisse wegen der nicht reversiblen Bildung von N_2O, NH_2OH und NH_3 große Stickstoffverluste vermuten lassen müßte, Verluste, wie sie in einem gut geleiteten Betrieb niemals vorkommen. Besonders betont er auch, daß Raschig seinerzeit seine Versuche nicht unter Bleikammerbedingungen, was Schwefelsäurekonzentration und Temperatur anbelangt, ausgeführt hatte.

In seiner letzten Abhandlung (diese Z. **18**, 1281 ff. [1905]) sucht Raschig, besonders was den zuletzt angeführten Punkt anbelangt, besseren Anschluß an die tatsächlichen Verhältnisse zu erlangen. Er hat in einigen Punkten seine früheren Ansichten modifiziert, hält sie aber in der Hauptsache aufrecht und erweitert seine Theorie durch Einschiebung einer neuen Zwischenstufe, die er Nitrosisulfonsäure nennt, und auf die im letzten Teile vorliegender Abhandlung des näheren eingegangen werden wird. Er gibt in der erwähnten Abhandlung an einigen Stellen zu, daß Lunge verschiedene Behauptungen, die Raschig aufgestellt hatte, widerlegt habe. Seine Zugeständnisse betreffen folgende Punkte:

1. S. 1280 erkennt Raschig an, daß seine früheren Argumente für die Bildung von N_2O_3 beim Zusammentreffen von 2NO und O nicht stichhaltig waren.

2. Auf S. 1282 und 1296 gibt er zu, daß seine noch 1904 gemachte Annahme, wonach durch Natronlauge aus einem Gemenge von NO_2 und NO nur ersteres absorbiert werde, ganz unrichtig ist. Er hat selbst gefunden, daß die von ihm angezweifelte Behauptung Lunges vollkommen richtig ist, wonach ein molekulares Gemenge von $NO_2 + NO$ die chemischen Reaktionen der salpetrigen Säure gibt und sich in Natronlauge zu Nitrit löst (allerdings, wie wir sehen werden, nicht quantitativ!).

3. Raschig hat sich überzeugt (S. 1283), daß der von Ramsay und Cundall (J. Chem. Soc. **47**, 187, 672 [1885]) und später von Lunge und Porschnew (Z. anorg. Chem. **7**, 209 [1894]) geführte physikalische Beweis, für die Nichtexistenz von N_2O_3 im Gaszustande (in irgend erheblichen Mengen!) richtig war, und nur durch Leugnung des Avogadroschen Gesetzes beiseite geschoben werden kann.

4. Raschig schließt sich der Behauptung Lunges an, daß nitrose Gase, deren Bruttozusammensetzung annähernd $NO + NO_2$ ist, sich fehlerlos durch Absorption in konz. Schwefelsäure analysieren lassen (S. 1289).

5. Lunges Angaben über das Verhalten des flüssigen Stickstofftrioxyds werden vollkommen bestätigt (S. 1299).

Die Hauptdifferenzpunkte zwischen der bisherigen Lungeschen und der neuen Raschigschen Theorie bestehen in der Anschauung Raschigs, daß die Nitrosylschwefelsäure (von Raschig als Nitrosulfonsäure bezeichnet; wir kommen später darauf des näheren zu sprechen) nur als Nebenprodukt bei fehlerhaftem Betrieb, besonders bei Wassermangel auftrete, während nach Lunges Anschauung dieser Körper ein wesentliches Zwischenprodukt ist, das stets im Prozesse auftritt und durch dessen Hydrolyse Schwefelsäure und ein Gemenge gleicher Moleküle von $NO + NO_2$ entsteht. Kinetische Messungen über Bildungsgeschwindigkeit der Nitrosylschwefelsäure SO_5NH, welche Trautz (Z. physikal. Chem. **47**, 534 [1904]) anstellte, ergaben, daß sowohl unter Bleikammerbedingungen, als auch bei gewöhnlicher Temperatur aus SO_2, O, NO oder NO_2 und wenig Wasser augenblicklich festes SO_5NH entsteht, bei etwas mehr Wasser augenblicklich eine Lösung von SO_5NH in Schwefelsäure. Ebenso führt die Hydrolyse nach den Versuchen von Trautz unmeßbar rasch zu einem Gleichgewichte, und wenn auch Trautz aus seinen Versuchen den Schluß zieht, daß mit den bisherigen Mitteln nicht entschieden werden kann, ob die Hauptreaktion direkt oder über die Zwischenstufe vor sich geht, so ist doch gerade durch seine Versuche folgender für die Lungesche Theorie außerordentlich wichtige Umstand erwiesen worden. Nach dem Ostwaldschen Zwischenstufengesetz ist die Annahme von Zwischenreaktionen nur dann zulässig, wenn die Summe der Geschwindigkeiten der Teilreaktionen größer ist, als die Geschwindigkeit der direkten Reaktion, und gerade dieser Forderung wird durch die Lungesche Nitrosylschwefelsäuretheorie völlig Rechnung getragen. Wir hoffen, im nachfolgenden noch Beweise bringen zu können, wonach die Bildungstendenz der Nitrosylschwefelsäure eine außerordentlich große ist, und daß wir deren Bedeutung für die Theorie des Kammerprozesses noch mehr in den Vordergrund stellen müssen als bisher.

Eine weitere Verschiedenheit in den Anschauungen Lunges und Raschigs besteht in der Auffassung der Rolle des Stickstofftrioxyds bzw. von salpetriger Säure. Ursprünglich arbeitete die Lungesche Theorie auch mit N_2O_3. Als aber durch die Untersuchungen von Ramsay und Cundall (l. c.), Lunge und Porschnew (l. c.) und später von Dixon und Peterkin (Trans. Chem. Soc. **75**, 613 [1899]) der Beweis erbracht wurde, daß bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fast alles, bei Bleikammertemperatur sogar nachweis-

Digitized by Google

bar alles N_2O_3 in $NO + NO_2(N_2O_4)$ dissoziiert ist, so modifizierte Lunge seine Theorie derart, daß sie diesen Tatsachen völlige Rechnung trägt.

Raschigs Theorie arbeitet ebenfalls mit Stickstofftrioxyd oder dessen Hydrat, der salpetrigen Säure, so daß seine Anschauung mit dem Nachweis der Existenz dieser Körper steht und fällt. Er kommt nun, da seine Versuche anscheinend das Bestehen von Stickstofftrioxyd im freien Zustande während beliebig langer Zeit dartun, und da nach ihm der Übergang von NO in $N_2O_4(NO_2)$ über diese Zwischenstufe des Salpetrigsäureanhydrids geht, in Konflikt mit dem Avogadroschen Gesetz, das nach ihm einfach „falsch" ist (a. a. O. S. 1298). Seine Erklärungen sind unvereinbar mit den angezogenen Arbeiten von Ramsay und Cundall, Lunge und Porschnew, Dixon und Peterkin, die, auf dem Boden jener Hypothese stehend, die Nichtexistenz von N_2O_3 im Gaszustande bei einigermaßen höheren Temperaturen (über 50°) mittels physikalischer Methoden einwandfrei dargetan haben. Raschig stützt seine Anschauungen auf analytische Methoden, die gegenüber den von Lunge empfohlenen abweichende Resultate gaben. Er empfiehlt zur Analyse von Gasen, die der Zusammensetzung N_2O_4 nahe stehen, verdünnte Natronlauge im Gegensatze zu der von Lunge eingeführten konz. Schwefelsäure. Grade sich stützend auf die Ergebnisse einer Arbeit von Lunge und Berl (Chem.-Ztg. **28**, 1243 [1904]), wonach unter sonst gleichen Bedingungen Schwefelsäure und Natronlauge verschiedene Resultate ergeben, kommt Raschig zum Schlusse, daß die von konz. Schwefelsäure angezeigten Ergebnisse falsche seien. Im Hinblicke auf die Differenz in unseren Anschauungen, sowie auch auf die aus den analytischen Befunden zu ziehenden Schlüsse, schien es angezeigt, nicht nur Raschigs diesbezügliche Versuche zu wiederholen, sondern darüber hinaus reichliches Material zu sammeln, um die streitigen Punkte einwandsfrei aufzuklären.

Experimenteller Teil.

I. Verhalten des Stickstoffperoxyds.

A) Absorption von flüssigem Stickstoffperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure und in $^1/_5$-n. Natronlauge.

Das zu den ersten Versuchen benutzte Stickstoffperoxyd wurde durch Zusammenleiten von trockenem NO und Sauerstoff in einer zu einer Schlange gebogenen Glasröhre von 1,50 m Länge und 10 mm lichter Weite und Kondensieren des erhaltenen N_2O_4 in einer Liebigschen Ente mittels einer Kältemischung erhalten. Späterhin dienten bereits vorhandene Präparate von N_2O_4, die zweimal in einem nur mit Glasschliffen verbundenen Apparat fraktioniert und durch langes Überleiten von Sauerstoff möglichst vollständig in N_2O_4 umgewandelt worden waren. Das erhaltene N_2O_4 fing beim mittleren Barometerstande von 720 mm fast genau bei +20° an zu sieden. Noch bei —15° behielt es seine schwach gelbliche Farbe; auch feste Kristalle, die bei dieser Temperatur aus phosphorpentoxydtrockenem N_2O_4 erhalten wurden, waren nicht farblos, sondern besaßen ebenfalls schwach gelbliche, bernsteinartige Farbe. Ein völlig farbloses Produkt, wie Raschig es erhalten hat, konnten wir bei unseren Versuchen niemals erzielen. Das verwendete N_2O_4 wurde bei den letzten Versuchsserien mit Phosphorpentoxyd getrocknet, da sich infolge des eminent hygroskopischen Verhaltens des Produktes immer zu niedrige (um mehr als 5%) Gesamtabsorptionsziffern ergeben hatten. Durch das Trocknen mit P_2O_5 konnte diese Differenz auf 3% herabgemindert werden, die sicherlich mindestens teilweise auf Rechnung der Wasseranziehung beim Einfüllen in kleine dünnwandige Kugeln und Zuschmelzen derselben gesetzt werden müssen[1]). Das abgekühlte flüssige N_2O_4 wurde zu diesem Behufe in eine kleine Schale gegossen, die ebenfalls, damit die Verdampfung des N_2O_4 nicht zu schnell erfolge, gekühlt war. Es war unvermeidlich, daß sich an den kalten Stellen Luftfeuchtigkeit niederschlug und so Veranlassung zur Miteinschließung von Wasser in die Kugeln ergab. Die Kugeln wurden durch geringen Unterdruck mit N_2O_4 zur Hälfte gefüllt und sofort zugeschmolzen und gewogen. Bei den Versuchen über die Absorption des flüssigen N_2O_4 in konz. Schwefelsäure bzw. $^1/_5$-n. Natronlauge wurden die Kugeln in Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen gegeben, die fast vollständig mit dem abgemessenen Absorptionsmittel gefüllt waren. Durch kräftiges Schütteln wurden die Kugeln zerbrochen, was durch einige miteingefüllte Glaskügelchen wesentlich unterstützt wurde. Nach ganz kurzem Schütteln war alles absorbiert und eine Färbung des kleinen Gasraumes nicht mehr vorhanden. Es wurde hierauf zur Untersuchung der Absorptionsflüssigkeit geschritten, indem bei Anwendung von konz. Schwefelsäure der Gesamtstickstoffgehalt im Nitrometer und die salpetrige Säure durch Einlaufenlassen der Versuchssäure in $^1/_{20}$-n. Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Bei Anwendung von $^1/_5$-n. Natronlauge wurde die Gesamtazidität durch Rücktitration der nicht verbrauchten Lauge mit $^1/_5$-n. Salzsäure ermittelt und die salpetrige Säure, wie oben, durch Einlaufenlassen der alkalischen Nitrat-Nitritlösung in angesäuertes warmes $^1/_{20}$-n. Kaliumpermanganat gefunden[2]).

---

[1]) Auch beim Hintereinanderschalten zweier Absorptionsapparate wurde eine Verbesserung der Analysenergebnisse nicht erzielt. Es ergab sich, daß vom gesamten absorbierten Gase 99,8% in dem ersten, und 0,2% in dem zweiten Apparate zurückgehalten wurden, trotzdem hier mehr als 1 g N_2O_4 zur Verwendung kam, was die gute Funktion unserer Absorptionsvorrichtungen erweist. Wir kommen später auf jene ganz sicher wesentlich, wenn nicht völlig, durch Anziehung von Wasser verursachte Differenz von 3% zurück.

[2]) Für die Ermittlung der salpetrigen Säure zieht Raschig (diese Z. **18**, 1286 [1905]) die Rücktitrierung nach Volhard vor. Wir haben beide Verfahren nebeneinander angewendet, aber, da sie vollständig gleiche Ergebnisse lieferten, und da das Lungesche Verfahren, das nur eine statt zweier titrierter Flüssigkeiten benutzt, bequemer und rascher arbeitet, so haben wir später durchgängig das letztere vorgezogen.

Ebenso haben wir die von Meisenheimer und Heim (Berl. Berichte **38**, 3834 [1905]) kürzlich

Digitized by Google

Die erhaltenen Resultate wurden in der Weise ausgewertet, daß bei Anwendung von konz. Schwefelsäure als Absorptionsmittel die durch Titration mit Permanganat erhaltene salpetrige Säure in NO umgerechnet und dieses in Verhältnis mit dem nitrometrisch gefundenen NO gesetzt wurde. Spaltet sich N_2O_4 gemäß der Gleichung $2N_2O_4 = N_2O_3 + N_2O_5$, so muß für jedes Spaltstück genau 50% des erhaltenen Gesamt-Stickoxyds resultieren, also wird das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5 = 1 : 1$; erfolgt aber nach der Annahme Raschigs (s. u.) eine Sauerstoffabspaltung, dann muß nicht nur die Gesamtabsorptionsziffer sinken (da nach ihm die Sauerstoffabspaltung bis N_2O und N_2 geht, und diese Gase unabsorbiert entweichen), sondern das Verhältnis $N_2O_3 : N_2O_5$ muß sich nunmehr auf 1 : weniger als 1 stellen, während im umgekehrten Falle einer Oxydation des N_2O_3 zu N_2O_5 mehr als 1 N_2O_5 auf 1 N_2O_3 auftreten muß. Wir ziehen diese Formulierung der sonst sehr durchsichtigen von Raschig vor, weil sie, einheitlich angewandt, die Berechnung der später bei den reaktionskinetischen Untersuchungen erhaltenen Resultate wesentlich erleichtert.

Für die Berechnung der mit $^1/_5$-n. Natronlauge erhaltenen Versuchsdaten gingen wir in gleicher Weise vor, wie dies bei unserer früheren Abhandlung (Chem.-Ztg. **28**, 1243 [1904]) erfolgt war. Von einer bestimmten, zur Analyse verwandten, Quantität $^1/_5$-n. Natronlauge wird durch das Stickstoffperoxyd gemäß der Gleichung $2N_2O_4 + 4NaOH = 2NaNO_2 + 2NaNO_3 + 2H_2O$ eine diesem äquivalente Menge neutralisiert. Die Rücktitration mit $^1/_5$-n. Salzsäure ergibt die letztere und damit die Gesamtabsorption. Die durch Permanganat erhaltene Analysenziffer für N_2O_3 wird in die entsprechenden ccm $^1/_5$-n. Natron umgerechnet, und nun wie oben das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5$ ermittelt. Bei den zuerst dargestellten Mengen von flüssigem Stickstofftetroxyd ergaben sich erheblich unter 100% bleibende Gesamtabsorptionsziffern, wobei aber die mit konz. Schwefelsäure erhaltenen Versuchsergebnisse völlig parallel mit denen mit $^1/_5$-n. Natron erhaltenen gehen. Wir erklären dieses Ergebnis durch die anfänglich nicht sehr rasch vor sich gehende Füllung der Glaskugeln, wodurch eben nicht unbeträchtliche Mengen Wasser angezogen wurden. Später kam nur phosphorpentoxydtrockenes Stickstofftetroxyd zur Verwendung, und bei Füllung der Kugeln wurde auf möglichst rasche Manipulation geachtet. Es gelang dadurch, die Gesamtabsorptionsziffer für Säure oder Natronlauge auf 97% und etwas darüber zu heben. Eine Gesamtabsorption von 100%, wie Raschig bei Verwendung von $^1/_{10}$-n. Natron beobachtet hat, konnten wir niemals erreichen[3]).

Wie bereits erwähnt, verwendeten wir N_2O_4 von verschiedenen Darstellungszeiten und verfügen über ein Versuchsmaterial von 6 verschiedenen Chargen[4]). Wir waren dadurch unabhängig von der zufälligen Qualität des Präparats und dürfen für unsere Zahlen allgemein gültige Berechtigung ansprechen. Daß man bei den verschiedenen Chargen nicht völlig identische Produkte erhält, deren Eigenschaften auch noch durch die Art der Einfüllung beeinflußt werden, geht aus den Verschiedenheiten der Versuchsergebnisse mit aller Schärfe hervor, und darum erachten wir es nicht als einwandsfrei, auf Grund eines Resultates einer Charge weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie Raschig es tut.

Wir lassen nunmehr die Resultate der bei den einzelnen Chargen bei Verwendung von flüssigem N_2O_4 mit konz. Schwefelsäure und $^1/_5$-n. Natron erhaltenen Versuchsdaten folgen[5]). (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Die Versuchsdaten, welche bei der Analyse der durch Zerbrechen einer mit flüssigem N_2O_4 gefüllten Kugel in konz. Schwefelsäure bzw. verdünnte Natronlauge erhalten wurden, lassen folgende Schlüsse ziehen. Die bei den ersten Versuchsreihen erhaltenen kleineren Gesamtabsorptionsziffern steigern sich nach Erlangung größerer Erfahrung beim Einfüllen des äußerst flüchtigen und hygroskopischen N_2O_4 bei den am Schlusse durchgeführten Versuchsreihen bis über 97%, und gehen für konz. Schwefelsäure und $^1/_5$-n. Natron völlig parallel. Die von Raschig behauptete geringere Absorptionsfähigkeit der konz. Schwefelsäure, die nicht nur durch ihre größere Viskosität, sondern auch durch eine schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur selbst bei Gegenwart von freiem Sauerstoff erfolgende Sauerstoffspaltung bis zur Bildung von N_2O und N_2 bedingt sein soll, tritt bei unseren Versuchen nicht auf, da die Gesamtabsorptionszahlen der einzelnen Chargen bei Anwendung von konz. Schwefelsäure entweder denselben Betrag wie bei $^1/_5$-n. Natronlauge oder sogar für das erste Absorptionsmittel um ein geringeres höhere Werte ergeben. Nicht nur die von Raschig behauptete Sauerstoffabspaltung, sondern auch die sich hieraus unmittelbar ergebende Folgerung, wonach infolge der Sauerstoffabspaltung bei Verwendung von konz. Schwefelsäure wesentlich mehr als 50 N_2O_3 auf 50 N_2O_5 kommen müßte, steht mit unseren Versuchsdaten im direkten Widerspruche. Wir finden die erhaltenen Werte innerhalb kleiner Differenzen identisch für beide Absorptionsmittel, nämlich bei den ersten Chargen das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5$ durchschnittlich wie 51,7 : 48,3, bei den letzten Chargen

---

empfohlene Methode der direkten Bestimmung von Nitrat neben Nitrit angewendet und innerhalb kleiner Differenzen mit Lunges Methode übereinstimmende Werte erhalten. Diese ist sonach durch zwei andere Methoden kontrolliert und als völlig richtig gefunden worden.

[3]) Schließlich bemerken wir noch, daß alle in dieser Abhandlung gegebenen Versuchsdaten das Mittel von mindestens zwei, miteinander gut übereinstimmenden Analysenergebnissen sind, die wir, um Platz zu sparen, nicht detailliert anführen wollen.

[4]) Unter Charge verstehen wir die Gesamtheit des von einer Darstellung herrührenden Präparates.

[5]) In allen Fällen sind die angegebenen Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck reduziert. Die für das bestimmte, angewendete Volumen von Permanganatlösung verbrauchten Mengen der Absorptionssäure (die selbstverständlich immer auf einheitliche Temperatur reduziert waren) sind immer auf das für 100 ccm der Säure verbrauchte Permanganat umgerechnet.

Digitize

Untersuchung von flüssigem Stickstoffperoxyd.

Charge	An-gewandt N_2O_4 in g	100 ccm Absorptionssäure: sollen geben ccm NO	100 ccm Absorptionssäure: geben im Nitrometer ccm NO	Gesamt-absorption in % der Theorie	100 ccm Absorptionssäure brauchen für N_2O_3 ccm 1/10-n. $KMnO_4$	100 ccm Absorptionssäure entsprechen: ccm NO aus N_2O_3 (= 1/2 von Spalte d)	100 ccm Absorptionssäure entsprechen: ccm NO aus N_2O_3 nach Permanganattitration (f)	Gefundenes Verhältnis in Prozenten des Gesamtstickstoffs: N_2O_3	Gefundenes Verhältnis in Prozenten des Gesamtstickstoffs: N_2O_5	Von 100 ccm 1/5-n. NaOH sollten neutralisiert sein ccm	Von 100 ccm 1/5-n. NaOH wirklich neutralisiert	Gesamtabsorption in %	100 ccm 1/5-n. NaOH brauchen für $NaNO_2$ ccm 1/10-n. $KMnO_4$	100 ccm Absorptionslauge entsprechen für $NaNO_2$ (1/2 von Spalte m) ccm 1/5-n. NaOH	100 ccm Absorptionslauge entsprechen für $NaNO_3$ ccm 1/5-n. NaOH an Permanganattiter	Gefundenes Verhältnis von $NaNO_2$: $NaNO_3$ in %	
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o	p	r	s	
I.	1) 0,5162	251,0	231,4	92,19	216,94	115,7	121,41	52,46	47,54								
	2) 0,3388	164,73	151,80	92,15	143,20	75,90	80,11	52,78	47,22								
II.	3) 0,4464	217,05	197,69	91,08	184,80	98,85	103,20	52,20	47,80								
	4) 0,3839	186,67	173,70	93,06	158,03	86,85	88,40	50,92	49,08								
	5) 0,6090	—	—	—	—	—	—	—	—	66,14	60,29	91,16	246,3	30,145	31,06	51,52	48,48
	6) 0,4544	—	—	—	—	—	—	—	—	49,39	45,32	91,76	185,6	22,66	23,20	51,08	48,92
	7) 0,5789	—	—	—	—	—	—	—	—	62,87	58,13	92,46	237,4	29,07	29,66	51,03	48,97
III.	8) 0,5562	270,44	256,16	94,71	232,18	128,08	129,98	50,74	49,26								
IV.	9) 0,5936	288,62	280,65	97,26	254,50	140,34	142,43	50,74	49,26								
	10) 0,4141	—	—	—	—	—	—	—	—	44,98	43,57	96,88	176,18	21,79	22,03	50,55	49,45
V.	11) 1,0381	504,76	491,85	97,45	439,76	245,93	246,12	50,04	49,96								

infolge besserer Manipulation beim Einfüllen wie 50,5 : 49,5. Die Anschauung Raschigs müßte weiterhin zur Folge haben, daß bei allen Mischungsprozessen von konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure (nur aus diesem Spaltungsprodukte des N_2O_4 kann ja der Sauerstoff fortgehen, unter Bildung von N_2O_3, N_2O, N_2) namhafte Verluste an Sauerstoff und an Stickoxyden resultieren würden. Nun ist es aber bekannt und neuerdings von Guttmann (Chem.-Zgt. **29**, 1185 [1905]) und Lunge und Berl (diese Z. **18**, 1681 [1905]) erwiesen worden, daß bei Herstellung von Mischsäuren für Nitrierzwecke der Sprengstoffindustrie, die Zusammensetzung des Mischproduktes aus der Stärke der Einzelkomponenten sich genau berechnen läßt. Dies könnte nicht der Fall sein, träte im Sinne Raschigs schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Sauerstoffabspaltung auf, die beim Mischen im Großen, da sich hierbei eine geringe Temperatursteigerung nicht vermeiden läßt, zu noch größeren Abweichungen Anlaß geben müßte. Es muß hier noch auf einen anderen wichtigen Umstand aufmerksam gemacht werden, nämlich darauf, daß Raschig der Schwefelsäure eine Sauerstoff abspaltende Wirkung auch bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zuschreibt (diese Z. **18**, 1288 [1905]). Ginge diese Sauerstoffabspaltung z. B. nur bis N_2O_3, so hätten wir einen umkehrbaren Prozeß vor uns, der durch das Schema $N_2O_5 \rightleftarrows N_2O_3 + O_2$ versinnlicht ist. Tritt nun schon bei Gegenwart eines der Dissoziationsprodukte, hier des O_2, eine namhafte Dissoziation, wie Raschig es behauptet, ein, so muß gemäß Massenwirkungsgesetze beim Fehlen dieses Produktes beim Beginn der Reaktion, die Dissoziation noch größere Beträge erreichen, mit anderen Worten, wir mußten im Hinblicke auf Raschigs Behauptungen bei unseren Versuchen, also bei Sauerstoffmangel, noch bedeutendere Verschiebungen des Verhältnisses von $N_2O_3 : N_2O_5$ zugunsten der Bildung von N_2O_3 erwarten, das sich bei Raschig bei Gegenwart von O_2 schon auf 51,5 : 48,5 stellt.

B) Untersuchung von gasförmigem Stickstoffperoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff durch Absorption in konz. Schwefelsäure und in 1/5-n. Natron.

Die zu diesen Versuchen benutzte einfache und, wie wir glauben, einwandsfreie Versuchsanordnung war folgende: Eine trockene Drechselflasche war mit einem bis fast an den Boden reichenden gebogenen Glasrohre versehen worden. Über die Verbindungsstelle des Stopfens mit der Flasche durch den Glasschliff war (ähnlich wie bei der V. Meyerschen Dampfdichtebestimmung) mit Hilfe eines sehr dünnen Kautschukschlauches ein gasdichter Abschluß geschaffen worden, derart, daß eine kleine Lüftung des Schliffes möglich war, ohne daß Gas von innen nach außen oder umgekehrt treten konnte. Die Verbindung der Waschflasche mit dem Absorptionsapparat (wir wählten hierzu einen Hugershoffschen Glockenwäscher mit 75 ccm Fassungsraum für Flüssigkeit) geschah ebenfalls unter Vermeidung direkter Berührung der Verbindungsstelle mit Kautschukschlauch, da wir die Erfahrung

Digitized by Google

besaßen, daß auch beim Aneinanderstoßen von Glasröhren doch immer Gas durchtritt, das im vorliegenden Falle durch Angriff auf den Kautschuk nicht nur eine Fälschung des Gesamtabsorptionsvermögens, sondern auch des relativen Verhältnisses von N_2O_3 zu N_2O_5 durch Bildung von Nitrositen des Kautschuks (Harries) zur Folge haben mußte. Raschigs Versuche, bei denen nicht nur eine Berührung der Gase mit Kautschukschlauch an der Berührungsstelle zweier Verbindungsröhren, sondern auch an der weit größeren Oberfläche des gefäßabschließenden Kautschukstopfens eintrat, sind aus obigen Gründen nicht einwandsfrei, worüber wir uns durch einen absichtlich analog durchgeführten fehlerhaften Versuch (s. u.) unter Anwendung von Gummistopfen und Kautschukverbindungen überzeugten. Die Verwendung einer Drechselschen Waschflasche vermied den Übelstand eines Gummistopfens. Zur Verbindung der Waschflasche mit dem Absorptionsapparat (einen Glasschliff verwendeten wir hier nicht, um die Apparatenkombination nicht zu zerbrechlich zu gestalten) bedienten wir uns eines Vorschlages, den Ludwig (Berl. Berichte **1**, 232 [1868]) bei Untersuchung der Gasdichte des Chlors machte, und den wir außerordentlich praktisch fanden und mit Erfolg wohl hundertmal benutzten. Über die Verbindungsstelle der beiden Glasrohre, die von gleichem Durchmesser sein müssen, wird ein aus 0,05 mm starkem Platinblech gerolltes Rohr geschoben, derart, daß die beiden Enden des Blechs auf eine Strecke von 3—4 mm übereinander greifen. Hierüber wird nun ein Kautschukschlauch gezogen und mittels Ligaturen dieser samt dem Blech fest an die Rohre gepreßt. Auf solche Weise bewirkt das Platinblech völlig gasdichten Abschluß, und auch bei mehrstündigem Durchleiten von N_2O_4 durch auf solche Weise verbundene Glasrohre konnten wir niemals die Bildung des gelben, bröcklichen Nitrosits beobachten, die der gründlichen Zerstörung des Schlauches vorausgeht. Raschig selbst (S. 1286) gedenkt der Einwirkung von N_2O_4 in diesem Sinne auf Kautschuk und sieht sich genötigt, den verwendeten Schlauch nach wenigen Versuchen zu erneuern.

Der Versuch ging in der Weise von statten, daß in die Drechselflasche das gewogene Kügelchen mit flüssigem N_2O_4 gegeben wurde, die Flasche geschlossen und nun über die Schliffstelle die Kautschukverbindung geschoben wurde. An die Drechselflasche wurde nun in oben beschriebener Weise der Hugershoffsche Glockenwäscher, mit 75 ccm konz. Schwefelsäure bzw. $^1/_5$-n. NaOH beschickt, angeschlossen. Das System wird mit schwefelsäuretrocknem Bombensauerstoff (von Linde, 97% O_2 3% N_2) gefüllt, und nun durch geringes Lüften und sofortiges Schließen des Schliffverschlusses mittels des abgerundeten Endes des Einleitungsrohres das Kügelchen zertrümmert. Die Vergasung beginnt sofort; das schwere N_2O_4 bleibt anfänglich am Boden des Gefäßes, wird aber allmählich durch den eingeführten Sauerstoff in die Absorptionsvorrichtung übergeführt. Es wurde, um auch die letzten Reste von N_2O_4 sicher überzutreiben, nach Verschwinden der durch das Stickstoffperoxyd verursachten Braun- resp. Gelbfärbung noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff eingeleitet, denn die Annahme, daß beim Verschwinden der Färbung des Gasraumes auch alles Stickstoffperoxyd verschwunden sei, ist bei der starken Verdünnung mit Sauerstoff trügerisch und würde durch Vernachlässigung des noch vorhandenen, wenn auch nicht mehr sichtbaren Stickstoffperoxyds nicht unerhebliche Fehler verursachen.

Die Analyse der Absorptionsflüssigkeiten wurde wie früher erwähnt ausgeführt und ausgewertet.

Diesen Versuchen mußte darum große Wichtigkeit zugesprochen werden, weil sie die Entscheidung über die Wahl des Absorptionsmittels für die Stickstoffoxyde, nämlich der von Lunge empfohlenen konz. Schwefelsäure und der von Raschig bei Gasen dieser Zusammensetzung für allein richtig gehaltenen verdünnten Natronlauge herbeiführen mußten, umsomehr, als sie auch den Verhältnissen der Praxis angenähert waren, wo ebenfalls mit Sauerstoff resp. Luft verdünnte Gasgemische zur Untersuchung kommen. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Besonderer Versuch über den Einfluß von Kautschuk in Berührung mit nitrosen Gasen.

Wie bereits erwähnt, hatten wir Raschigs Versuchsanordnung, bei der Kautschuk in Berührung mit nitrosen Gasen kommt, für fehlerhaft und zu ungenauen Resultaten führend angesehen, und daher bei unserem Apparate nur Glasschliffe und die Ludwigsche Verbindung mit Platinrohr angewendet. Um nun durch einen direkten Versuch den Unterschied zwischen diesen beiden Arbeitsweisen, d. h. den durch Raschigs Anordnung verursachten Fehler zu studieren, wurde mit einer Probe der Charge IV ein Versuch unter veränderten Bedingungen gemacht, indem die Drechselflasche, analog wie bei Raschig, mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde, der neben Gaszu- und -ableitungsrohr noch einen pistillähnlich verbreiterten Glasstab trug, welcher zur Zertrümmerung der mit N_2O_4 gefüllten Kugel diente. Die beiden Apparate, Drechselflasche und Absorptionsapparat, wurden da, wo sich die Glasrohre berührten, mit Kautschukschlauch verbunden, und im übrigen der Versuch wie sonst durchgeführt.

0,5897 g N_2O_4 wurden mit Sauerstoff in 76 ccm konz. Schwefelsäure übergeführt.

76 ccm des Säuregemisches ergaben im Nitrometer 256,10 ccm NO, während 0,5897 g N_2O_4 286,73 ccm entwickeln sollten. Die Gesamtabsorption beträgt demnach 89,32%.

76 ccm des Säuregemisches erfordern zur Oxydation des entstandenen N_2O_3 243,82 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, entsprechend 136,46 ccm NO. Es erweisen sich hierdurch vom absorbierten Gase 53,28% als N_2O_3 und 46,72% als N_2O_5.

Diese schlechte Absorption (89,3% gegenüber 96,15—96,76) und das entschieden unrichtige Verhältnis zwischen N_2O_3 und N_2O_5 (53,28 : 46,72, statt 50,01—50,59 : 49,99—49,41) erweisen, daß die bei Raschigs Versuchen geschehene Anwendung von Kautschuk zu Fehlern führen muß. Solche traten bei unseren Versuchen nicht auf, weil das an einigen Stellen ebenfalls angewendete Kaut-

Digitized by Google

Gasförmiges Stickstoffperoxyd mittels Sauerstoff in das Absorptionsmittel übergeführt.

Charge	Angewandt N_2O_4 in g	100 ccm Absorptionssäure (96 %) sollen geben ccm NO	100 ccm Absorptionssäure (96 %) geben im Nitrometer ccm NO	Gesamtabsorption in % der Theorie	100 ccm Absorptsäure brauchen für N_2O_3 ccm 1/10-n. $KMnO_4$	100 ccm Absorptionssäure entsprechen ccm NO aus N_2O_4 (1/2 des Wertes aus Spalte d)	100 ccm Absorptionssäure entsprechen ccm NO aus N_2O_3 gemäß Permanganattitration (f)	Gefundenes Verhältnis in % des Gesamtstickstoffs N_2O_3	Gefundenes Verhältnis in % des Gesamtstickstoffs N_2O_4	Von 100 ccm 1/5-n. NaOH sollten neutralisiert sein ccm	Von 100 ccm 1/5-n. NaOH wirklich neutralisiert ccm	Gesamtabsorption in % der Theorie	100 ccm 1/5-n. NaOH brauchen für $NaNO_2$ ccm 1/10-n. $KMnO_4$	100 ccm Absorptionslauge entsprechen für $NaNO_2$ (1/2 von Spalte m) ccm 1/5-n. NaOH	100 ccm Absorptionslauge entsprechen für $NaNO_2$ aus Permanganattiter, ccm 1/5-n. NaOH	Gefundenes Verhältnis von $NaNO_2$ zu $NaNO_3$ in %
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o	p	r	s
I.	1) 0,5774	280,75	256,65	91,42	234,20	128,33	130,50	50,85	49,15							
II.	2) 0,3282	159,58	141,45	88,64	132,62	70,73	74,22	52,47	47,53							
	3) 0,4144	—	—	—	—	—	—	—	—	45,00	39,94	88,76	134,65	19,97	16,83	42,14:57,86
III.	4) 0,5342	259,74	232,77	89,42	206,35	116,39	115,48	49,61	50,39							
	5) 0,5476	—	—	—	—	—	—	—	—	59,47	54,49	91,62	151,00	27,25	18,88	34,64:65,36
	6) 0,2834	—	—	—	—	—	—	—	—	30,78	28,82	93,64	102,32	14,41	12,79	44,38:55,62
IV.	7) 0,6787	330,0	319,25	96,76	285,34	159,63	159,70	50,01	49,99							
	8) 1,0140	507,62	488,06	96,15	441,20	244,03	246,92	50,59	49,41							
	9) 0,4442	—	—	—	—	—	—	—	—	48,24	46,25	95,88	166,01	23,13	20,76	44,89:55,11
VI.	10) 0,4101	199,40	181,52	91,04	166,37	90,76	93,11	51,29	48,71							
	11) 0,5177 (in 80 % H_2SO_4)	251,72	237,75	94,45	217,57	118,88	121,76	51,22	48,78							
	12) 0,3484	—	—	—	—	—	—	—	—	37,84	35,82	94,67	133,13	17,91	16,64	46,46:53,54

schuk gar nicht in Berührung mit den Gasen kommt.

Bemerkung zu den Versuchsergebnissen bei Verwendung von mit Sauerstoff verdünntem Stickstoffperoxyd.

Bei Beginn der Versuche mit Natronlauge entweichen aus dem Absorptionsapparat öfters geringe Mengen weißen Nebels. Wir halten diesen für mechanisch fortgerissene Teilchen von wässeriger Absorptionsflüssigkeit, die wegen ihrer geringen Menge auf die Gesamtabsorption jedenfalls keinen Einfluß haben. Wir haben solche Nebelbildung nie bei Schwefelsäure, öfters aber bei Natronlauge bemerkt manchmal blieb sie indes auch hierbei aus. Die gleiche Beobachtung wurde auch von Scheuer (Z. f. Elektrochem. **11**, 565, 580 [1905]) gemacht, der diese weißen, nicht absorbierbaren Dämpfe als bisher unbekannte Stickoxyde anspricht. — Trotzdem mit schwefelsäuretrockenem Sauerstoff gearbeitet wurde, ergab sich am Ende des Versuches 2 die Anwesenheit von geringen Mengen Wasser in der vorher trockenen Drechselflasche zu erkennen, so daß jedenfalls die geringere Gesamtabsorption sowohl bei konz. Schwefelsäure, als auch bei Natronlauge, auf Anwesenheit von H_2O im flüssigen N_2O_4 zu setzen ist, und die von Raschig angenommene Bildung von nicht absorbierbaren Gasen (N_2O, N_2 usw.) nicht herangezogen zu werden braucht. In einem späteren Kapitel wird diese Frage an der Hand direkter Versuche eingehender behandelt werden.

Diskussion der vorstehenden Ergebnisse.

Die beim Übertreiben von gasförmigem Stickstoffperoxyd mittels Sauerstoff bei Zimmertemperatur in konz. Schwefelsäure erhaltenen Resultate schließen sich an die Analysenergebnisse der Untersuchung des flüssigen Stickstoffperoxyds bei direkter Auflösung in konz. Schwefelsäure bzw. 1/5-n. Natron (also bei Sauerstoffmangel) an. Die Zahlen für Gesamtabsorption sind allerdings etwas niedriger (durchschnittlich 1/2—1%), was indes dadurch erklärlich wird, daß die Absorptionsapparate das besonders gegen Schluß der Operation mit Sauerstoff außerordentlich verdünnte N_2O_4 nicht quantitativ auszuwaschen vermögen. Raschig hatte bei seinen analog angestellten Versuchen mit Sauerstoff und Luft gegenüber der als Urmethode dienenden Bestimmung der flüssigen N_2O_4 in konz. Schwefelsäure resp. 1/5-n. Lauge viel höhere Absorptionsverluste, nämlich 15%. Die Versuche Raschigs sind schon aus dem Grunde mit Mißtrauen zu betrachten, weil jedenfalls seine Absorptionsmethode (einfacher Meßzylinder und Eintauchrohr) als unvollkommen bezeichnet werden muß. Ebenso konstatiert Raschig bei seinen Untersuchungen über die Vereinigungsgeschwindigkeit von NO mit Sauerstoff (S. 1292) bei der Untersuchung von Gasgemischen, die fast reines, mit Sauerstoff verdünntes Stickstoffperoxyd repräsentieren, einen Absorptionsverlust von 25%, von denen (nach S. 1293) in Natronlauge 4% eingebracht wurden, so daß sich ein effektiver Verlust von 21% ergibt. Unsere Versuche

Digitized by Google

zeigen aber ausnahmslos, daß die Gesamtabsorptionsziffern unter gleichen Bedingungen eine praktisch vollständige Absorption erweisen.

Wie verhält sich nun konzentrierte Schwefelsäure bei der Analyse von gasförmigem Stickstoffperoxyd bezüglich Spaltung dieses Körpers in N_2O_3 und N_2O_5? Erfolgt tatsächlich die Spaltung in dem Sinne:

$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}\right. + HNO_3$$

so muß bei der Analyse sich das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5 = 1:1 = 50:50$ herausstellen, in jedem anderen Falle muß eine Verschiebung zugunsten der vorzugsweisen Bildung einer dieser Komponenten bzw. Umwandluugsprodukte (Nitrosylschwefelsäure und HNO_3) zu konstatieren sein. Raschig führt hierfür Zahlen an, wonach die konz. Schwefelsäure sauerstoffabspaltend wirke, derart, daß nicht nur eine vermehrte Bildung von N_2O_3 (aus HNO_3), sondern sogar chemische Absorptionsverluste durch Bildung der nicht reaktionsfähigen Spaltprodukte N_2O und N_2 auftreten sollen. Wir haben aber bereits oben gesehen, daß die Gesamtabsorptionsziffer keinen Raum für eine solche Behauptung läßt, und werden dies im folgenden auf unabhängigem Wege noch strikter erweisen. Die genaue Betrachtung der für N_2O_3 und N_2O_5 erhaltenen Zahlen zeigt auch hier wieder einen guten Anschluß an die bei der Analyse des flüssigen Stickstoffperosyds angewandte Urmethode. Die bei den einzelnen Chargen erhaltenen Ziffern für N_2O_3 bzw. N_2O_5 sind ohne besonderen Gang um weniges höher oder niedriger, als die bei der Urmethode mit konz. Schwefelsäure bzw. $^1/_5$-n. Natron erhaltenen Zahlen, so daß wir berechtigt sind, auch hier für die konz. Schwefelsäure den Rang eines richtig wirkenden Absorptionsmittels, sowohl was Gesamtabsorption anbelangt, als auch bezüglich der glatt spaltenden Wirkung in N_2O_3 und N_2O_5 resp. SO_5NH und HNO_3 in Anspruch zu nehmen. Raschig bezeichnet seine vermeintliche Beobachtung, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff im Überschuß, eine Sauerstoffspaltung beim Lösen von N_2O_4 in konz. Schwefelsäure eintrete, mit Recht als neu; wir müssen indes hinzufügen, daß wir diese Entdeckung ebenso wie die daraus gezogenen Schlüsse für unrichtig halten, da unsere eigenen zahlreichen und mit verschiedenartig hergestelltem Material durchgeführten Untersuchungen für Raschigs Schlüsse keinerlei Anhaltspunkte gewähren. Die von uns erst vor kurzem (Chem.-Ztg. **28**, 1243 [1904]) experimentell erwiesene Anschauung, wonach konz. Schwefelsäure dadurch, daß die Spaltstücke N_2O_3 und N_2O_5 sofort in stabile Dauerformen SO_5NH und HNO_3 übergeführt werden, bei der Analyse von mit Sauerstoff oder Luft gemischtem Peroxyd richtige Resultate gibt, ist durch vorstehende Untersuchung neuerdings bestätigt worden. Es ist daher, im Gegensatz zu Raschig, konz. Schwefelsäure auch für die Untersuchung von Stickstoffoxyden von der Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds, N_2O_4 (NO_2), oder einer sich dieser annähernden als das richtige Absorptionsmittel, sowohl was Gesamtabsorption als auch das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5$ anbelangt, anzusprechen.

War hiernach für konz. Schwefelsäure erwiesen worden, daß sie völlig richtige Ergebnisse liefert, so war es mit Hinsicht auf die Praxis, wo als Absorptionssäure im Gay-Lussacturm eine etwa 80%ige Säure zur Verwendung gelangt, von Wichtigkeit nachzuweisen, wie hier die Absorptionsverhältnisse sich stellen. Die bei Charge VI im Versuch 11 erhaltenen Resultate zeigen aufs deutlichste, daß 80%ige Schwefelsäure, sowohl was Gesamtabsorption als auch die Anzeige des Verhältnisses von N_2O_3 zu N_2O_5 anbelangt, die gleichen Resultate ergibt wie konz. Säure, und daß darum Raschigs Schlüsse auch für die 80%ige Säure keinerlei Gültigkeit haben.

In der vorhin angezogenen Abhandlung (Chem.-Ztg. **28**, 1243 [1904]) hatten wir erwiesen, daß ein und dasselbe Gasgemisch von Stickoxyden sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge als Absorptionsmittel nicht gleich verhalte. Das gleiche, mit Luft gemischte nitrose Gas, das in konz. Schwefelsäure 58,6% des Gesamtstickstoffs als salpetrige Säure, 41,4% als Salpetersäure zeigte, ergab in $^1/_5$-n. Natronlauge 50,07% des Gesamtstickstoffs als salpetrige Säure und 49,93% als Salpetersäure, so daß demnach ein fundamentaler Unterschied zwischen den Analysenergebnissen nach beiden Methoden zu konstatieren war. Wie verhält es sich mit unseren diesbezüglichen Versuchen, die mit annähernd reinem, vergastem und mit Sauerstoff verdünntem N_2O_4 durchgeführt wurden? Auch hier zeigt ein Blick auf die Analysenergebnisse, daß die erhaltenen Gesamtabsorptionszahlen ein geringes unter denen der Urmethode, aber auf gleicher Höhe mit denen mit konz. H_2SO_4 unter gleichen Umständen erhaltenen liegen. Der gleiche Grund, die unvollkommene Auswaschbarkeit stark verdünnter Gase durch einen Absorptionsapparat, ist auch hier zutreffend.

Betrachten wir aber jene Zahlen, welche die Verteilung des Gesamtstickstoffs auf N_2O_3 und N_2O_5 resp. Nitrit und Nitrat zeigen, und welche bis an durchschnittlich 51 : 49 ergeben hatten, so finden wir durchschnittlich, bei Anwendung von Sauerstoff zum Übertreiben des Gases und von Natronlauge zur Absorption desselben, das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5 = 44,5 : 55,5$, in einem Falle sogar 34 : 66, also mit anderen Worten: die von Raschig grade für diesen Fall angenommene, glatte Trennung des N_2O_4 als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure in diese Säuren oder deren Derivate war nicht vor sich gegangen, sondern es war eine Bildung von mehr als 11% N_2O_5 über die erwarteten 50% hinaus erfolgt. Dabei sind die Analysenresultate, trotzdem die Gesamtabsorption sich auf gleich bleibender Höhe hält, schwankende, je nach der Art der Manipulation, d. h. der Schnelligkeit des Einleitens und abhängig vom relativen Verhältnis von N_2O_4 (NO_2)-Gas zum gleichzeitig vorhandenen Sauerstoff. Hier, wie früher, finden wir, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff die $^1/_5$-n. Natronlauge gegenüber Schwefelsäure zu hohe N_2O_5-Gehalte anzeigt.

Digitized by Google

Anfänglich dachten wir an einen Reaktionsverlauf im Sinne der Reaktion $3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$, welcher wohl eine Vermehrung des Nitratgehaltes, aber dadurch, daß ein beträchtlicher Anteil als NO unabsorbiert entweicht, gleichzeitig eine Verminderung des Gesamtstickstoffgehaltes zur Folge haben müßte. Letztere war aber kaum eingetreten, darum mußte diese Erklärung fallen gelassen und zu einer anderen gegriffen werden. Unsere Ansicht ist, daß der gleichzeitig vorhandene Sauerstoff das im statu nascendi befindliche Natriumnitrit zu oxydieren vermag, während er auf die in Berührung mit konz. Schwefelsäure entstehende Nitrosylschwefelsäure notorisch nicht einwirkt. Wir vermögen naturgemäß außer der experimentell erwiesenen Tatsache, daß bei Anwendung von verd. Lauge bei der Spaltung von N_2O_4 in Gegenwart von Sauerstoff eine Oxydation eintritt, und daß, wie sofort erwiesen werden wird, bei Sauerstoffmangel eine derartige Umwandlung ausbleibt, keine direkten Beweise für unsere Anschauung zu erbringen, da man über den Zerfallsmechanismus des N_2O_4 wegen Unkenntnis seiner Konstitution nichts auszusagen vermag. Die Formeln von Divers (Proc. Chem. Soc. **19**, 283 [1905]; Berl. Berichte **38**, 1875 [1905]) für N_2O_4 als

$O{=}N{-}O{-}O{-}N{=}O$ und für NO_2 als $O{=}N{-}O$

sind ja erst kürzlich von Hantzsch (Berl. Berichte **38**, 1043 [1905]) zurückgewiesen worden. Unsere Beobachtung in dieser Richtung steht übrigens keineswegs vereinzelt da. Raschig selbst konnte zeigen (diese Z. **17**, 1407 [1904]), daß während der Neutralisation von Bisulfitlösungen mit Natronlauge ein sehr beträchtlicher Teil des Sulfits unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs oxydiert wird, und daß im statu nascendi befindliches N_2O (nach Raschig in Anlehnung an Angeli eigentlich Nitroxyl) mit salpetriger Säure unter Bildung von NO reagiert, während schon vorhandenes N_2O sich gegenüber HNO_2 als vollkommen inert erweist, geradeso wie im vorliegenden Falle bereits gebildetes Natriumnitrit der Wirkung des Sauerstoffs auf die gleiche Reaktionsdauer ausgesetzt, sich als völlig stabil verhält. Die zuletzt angeführte Anschauung Raschigs erscheint durch den Befund Angelo Angelis (Gazz. chim. ital. **30**, I., 593; Atti d. Reale Acc. d. Lincei Roma (5) **10**, II., 158; Berl. Berichte **29**, 553 [1896], Ref.) gestützt, wonach die Salze der Nitrohydroxylaminsäure

```
O = N    NOH
    |
    OH
```

bei dem Versuche, aus ihnen mit Säuren die freie Nitrohydroxylaminsäure herzustellen, fast quantitativ NO liefern. Man kann annehmen, daß die freie Säure im Momente ihres Entstehens eben in HON (Nitroxyl Angelis) und HNO_2 zerfällt, die, wie oben, unter Bildung von NO und H_2O zusammentreten. In allen diesen Fällen ist die Reaktion nur im status nascendi durchführbar und damit in Analogie mit der von uns gefundenen Oxydation des $NaNO_2$ im Entstehungzustand zu setzen. Raschig hat zur Erklärung des Verhaltens von mit Sauerstoff verdünntem N_2O_4 gegenüber leicht oxydierbaren Substanzen, wie Zinnchlorür, zur Annahme von „Molekülaggregationen" ($N_2O_4 + O_2$) gegriffen, indessen im Interesse der von ihm empfohlenen Analysenmethode mit verd. Natronlauge (S. 1293) ausdrücklich betont, daß diese neuartigen Körper mit Natronlauge freilich wieder glatt in Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zerfallen, mit Schwefelsäure aber teilweise in Stickstoff und Ozon. Die von uns beigebrachten experimentellen Ergebnisse sowohl, was das Verhalten der Lauge als auch das der konz. Schwefelsäure anbelangt, wiedersprechen durchaus Raschigs Erklärung.

C) Verhalten des gasförmigen Stickstoffperoxyds bei der Überführung mittels Stickstoff in Natronlauge.

Die bei den eben beschriebenen Versuchen gefundenen hohen Absorptionsziffern zeigen, daß eine Stickoxydabspaltung im Sinne der Reaktion $3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$ nicht oder nur zu sehr geringem Teile bei der Absorption von mit Sauerstoff verdünntem N_2O_4 in verdünnter Lauge vor sich gehen könne. Daß bei diesen Versuchen ein „Oxydationsvorgang" im oben erwähnten Sinne vorlag, war leicht zu erweisen, dadurch, daß bei den nunmehr zu beschreibenden Versuchen das vergaste N_2O_4 nicht mehr mit Hilfe von Sauerstoff, sondern von Stickstoff in den Absorptionsapparat getrieben wurde. Stellte sich hier neben der gleichen hohen Gesamtabsorptionsziffer das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5$ wie 50 : 50 her, dann war die eben formulierte Reaktion völlig auszuschalten, da die Abspaltung von Stickoxyd in ihrem Sinne auch bei Gegenwart von Stickstoff in gleicher Weise und in gleichem Betrage erfolgen müßte. Die mit der früheren Versuchsanordnung durchgeführten Versuche, aber unter Anwendung von sauerstofffreiem Stickstoff (hergestellt aus Natriumnitrit, Ammoniumnitrat und Kaliumdichromat und Überleiten des Gases über glühende reduzierte Kupferspiralen), mit welchem die gesamte Apparatur schon vor dem Zertrümmern der mit N_2O_4 gefüllten Kugel erfüllt war, ergaben folgende Resultate:

Charge IV.

Bei diesem Versuche wurde die Ludwigsche Platinrohrverbindung undicht, so daß die Gesamtabsorptionsziffer einen zu niedrigen Betrag anzeigt. Da durch den im Apparate herrschenden Überdruck ein Eindringen von Luft unmöglich war, so haben die erhaltenen Zahlen für das Verhältnis von N_2O_3 zu N_2O_5 immerhin strenge Gültigkeit.

Angewendet wurden 0,4373 g N_2O_4, welche mittels reinen Stickstoffs in 75 ccm $^1/_5$-n. NaOH (Faktor 1,000) übergeführt wurden.

Von 75 ccm der Natronlauge wurden im Mittel 32,21 ccm neutralisiert, während die angewandten 0,4373 g N_2O_4 47,49 ccm neutralisieren sollten. Die Gesamtabsorption erreicht demnach aus oben angeführtem Grunde nur den Betrag von 67,81%.

75 ccm des alkalischen Nitrit-Nitratgemisches erfordern 129,0 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, entsprechend 16,12 ccm $^1/_5$-n. NaOH, daher ist als N_2O_3 ($NaNO_2$) 50,06% und als N_2O_5 ($NaNO_3$) 49,94% aufgenommen worden.

Digitized by Google

Die bei Charge IV früher erhaltenen Resultate seien hier nochmals angeführt:

	Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %
a) Flüssiges N_2O_4 in konz. H_2SO_4	97,26	50,74	49,26
b) flüssiges N_2O_4 in $^1/_5$-n. NaOH	96,88	50,55	49,45
c) Gasförmiges N_2O_4 mit O_2 in konz. H_2SO_4	96,76	50,01	49,99
Dasselbe	96,15	50,59	49,41
d) Gasförmiges N_2O_4 mit O_2 in $^1/_5$-n. NaOH	95,88	44,89	55,11
e) Gasförmiges N_2O_4 mit N_2 in $^1/_5$-n. NaOH	(67,81)	50,06	49,94

Charge V.

0,8775 g N_2O_4 wurden mittels N_2 in 100 ccm $^1/_5$-n. NaOH übergeführt. Von 100 ccm der Lauge werden im Mittel 90,565 ccm neutralisiert.

0,8775 g N_2O_4 sollten 95,30 ccm neutralisieren, daher beträgt die Gesamtabsorption 95,03%. 100 ccm des alkalischen Nitrit-Nitratgemisches verbrauchen im Mittel 361,34 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, entsprechend 45,17 ccm $^1/_5$-n. NaOH. Vom Gesamtstickstoff waren daher 49,87% als salpetrige Säure ($NaNO_2$), 50,13% als Salpetersäure ($NaNO_3$) vorhanden.

Das bei Charge V früher erhaltene Resultat war:

a) flüssiges N_2O_4 in konz. H_2SO_4: Gesamtabsorption 97,45%, N_2O_3 50,04%, N_2O_5 49,96%.

Charge VI.

0,3969 g N_2O_4 wurden mittels N_2 in 75 ccm $^1/_5$-n. NaOH übergeführt. Von 75 ccm der Lauge wurden durch die nitrosen Gase 40,37 ccm neutralisiert, während den angewandten 0,3969 g N_2O_4 43,10 ccm entsprechen sollten.

Demnach beträgt die Gesamtabsorption 93,67%. 75 ccm des alkalischen Nitrit-Nitratgemisches erfordern im Mittel 165,13 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, entsprechend 20,64 ccm $^1/_5$-n. NaOH. Daher wurden hier vom Gesamtstickstoff 51,13% als N_2O_3 ($NaNO_2$) und 48,87% als N_2O_5 ($NaNO_3$) gefunden. Die bei der Untersuchung von N_2O_4 von Charge VI früher erhaltenen Resultate seien nochmals angeführt:

	Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %
a) Gasförmiges N_2O_4 mit O_2 in konz. H_2SO_4	91,04	51,29	48,71
b) Gasförmiges N_2O_4 mit O_2 in $^1/_5$-n. NaOH	94,67	46,46	53,54
c) Gasförmiges N_2O_4 mit N_2 in $^1/_5$-n. NaOH	93,67	51,13	48,87

Aus den angeführten Versuchsdaten erhellt mit aller Deutlichkeit, daß beim Überführen von gasförmigem N_2O_4 mittels Stickstoff in verdünnte Natronlauge sich wiederum richtige Resultate, sowohl was Gesamtabsorption als das Teilverhältnis zwischen N_2O_3 und N_2O_5 anbelangt, ergeben. Es ist dadurch sicher festgestellt, daß die von Raschig vorgeschlagene Analysenmethode, Überführung nitroser Gase von der annähernden Zusammensetzung N_2O_4 mit Sauerstoff bzw. Luft in $^1/_5$-n. Natronlauge unbedingt zu verwerfen ist, da durch Oxydation im Entstehungszustand weit mehr Nitrat als Nitrit gebildet wird, wodurch ein falsches Bild über die ursprüngliche Zusammensetzung des Gases gewonnen wird. Dieser Fehler ist je nach der Manipulation verschieden groß und kann unter besonderen Umständen den Betrag von 30% erreichen.

Am Schlusse dieses Kapitels sei noch eine vollständige Zusammenstellung aller in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate gegeben. Sie zeigt, daß auch da, wo keine äußeren störenden Umstände einwirken, Abweichungen in den Analysenresultaten bei verschiedenen, unter gleichen Umständen und mit den gleichen Chargen angestellten Versuchen im Betrage einiger Zehntel Prozente, bis zu 1% in dem Verhältnisse von N_2O_3 : N_2O_5 vorkommen, daß also dies den Genauigkeitsgrad der Analysenmethoden repräsentiert. Erheblicher sind die Abweichungen, wenn man verschiedene Chargen miteinander vergleicht; hierbei ergibt es sich, daß die als Stickstoffperoxyd angesprochene Flüssigkeit doch eine etwas von der Formel N_2O_4 abweichende Zusammensetzung zeigt, auch im Verhältnisse von N_2O_3 : N_2O_5. Die größten Differenzen finden sich in der „Gesamtabsorption", die prozentisch so berechnet ist, daß wirklich reines und wasserfreies N_2O_4 = 100 gesetzt ist. Es kann aber gar nicht davon die Rede sein, daß wir je 100%iges N_2O_4 in unsere Glaskügelchen hinein bekommen hätten, schon wegen der (durch die Abkühlung bei der Verdunstung während des Einwägens noch gesteigerten) starken Hygroskopizität dieses Anhydrids. Es zeigt sich recht deutlich, daß bei größerer Übung in der Manipulation mit diesem Körper, d. h. bei den späteren Chargen, der Unterschied gegen 100% immer kleiner und schließlich auf 3% reduziert wird. Vor allem aber ergibt es sich ganz unzweideutig, daß unsere Endschlüsse über die Verwendbarkeit von konz. Schwefelsäure einerseits, von Natronlauge andererseits erwiesen sind, denn die Fehler bei der Absorption des N_2O_4 in Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff betragen in allen Fällen viele Prozente. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

D. Untersuchung der Quelle des Verlustes von 3% bei der Absorption durch Schwefelsäure oder Natronlauge.

Raschig hat bei dreien seiner Versuche (diese Z. 18, 1287 [1905]) bei Verwendung von $^1/_{10}$-n. NaOH als Absorptionsmittel praktisch vollständige Absorption des N_2O_4 erhalten. Er schließt daraus, daß er vollständig reines N_2O_4 unter den Händen gehabt habe. Über die Möglichkeit einer Wasseranziehung, z. B. beim Einfüllen der einzelnen Portionen in die Glaskugeln, sagt er nichts.

Wir erhielten im Maximum nur etwas mehr als 97% Gesamtabsorption, sowohl bei Schwefelsäure als bei $^1/_5$-n. NaOH, so daß von vornherein die fehlenden 3% vermutlich nicht auf die Rech-

Digitized by Google

Zusammenstellung der Versuchsresultate.

Charge	Flüssiges Stickstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure: Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %	Flüssiges Stickstoffperoxyd in 1/1 n. Natronlauge: Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %	Gasförmiges Stickstoffperoxyd mit O_2 in konz. Schwefelsäure: Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %	Gasförmiges Stickstoffperoxyd mit O_2 in 1/2 n. Natronlauge: Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %	Gasförmiges Stickstoffperoxyd mit N_2 in 1/2 n. Natronlauge: Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %	Gasförmiges Stickstoffperoxyd mit O_2 in 80% Schwefelsäure: Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %	Gasförmiges Stickstoffperoxyd mit O_2 in konz. Schwefelsäure (Kautschukstopfen): Gesamtabsorption %	N_2O_3 %	N_2O_5 %
I.	92,19	52,46	47,54				91,42	50,85	49,15												
	92,15	52,78	47,22																		
II.	91,08	52,20	47,80	91,16	51,52	48,48	88,64	52,47	47,53	88,76	42,14	57,86									
	93,06	50,92	49,08	91,76	51,08	48,92															
				92,46	51,03	48,97															
III.	94,71	50,74	49,26				89,42	49,61	50,39	91,62	34,64	65,36									
										93,64	44,38	55,62									
IV.	97,26	50,74	49,26	96,88	50,55	49,45	96,76	50,01	49,99	95,88	44,89	55,11	67,81 (undicht!)	50,06	49,94				89,32	53,28	46,72
							96,15	50,59	49,41												
V.	97,45	50,04	49,96										95,03	49,87	50,13						
VI.							91,04 (undicht!)	51,29	48,71	94,67	46,46	53,54	93,67	51,13	48,87	94,45	51,22	48,78			

nung einer Umwandlung reaktionsfähiger Stickoxyde in reaktionsunfähige Stickstoffverbindungen wie N_2O und N_2, sondern vielmehr auf einen Wassergehalt des verwendeten N_2O_4 zu setzen waren. Wir mußten aber hierüber vollständige Klarheit schaffen, was durch den folgenden Versuch geschah.

Die Möglichkeit lag vor (und es wird sogar von Raschig als sicher angenommen), daß ein Teil der Stickoxyde bis herunter zu N_2O oder N_2 gespalten würde. Es konnte darum nicht von vornherein zu einer direkten Wasserbestimmung gegriffen werden, in der Art, daß die Dämpfe des N_2O_4 zusammen mit N_2 über glühende Kupferspiralen geleitet werden, wobei alle Stickoxyde zu N_2 reduziert werden und das eventuell von vornherein anwesende Wasser in Chlorcalciumröhren aufgefangen und gewogen wird. Da in diesem Falle die N-haltigen Spaltstücke ebenfalls in reinen Stickstoff umgewandelt worden wären, so hätte die Analyse nur dann völlige Entscheidung gebracht, wenn wirklich nur Wasser vorgelegen und die Menge desselben den fehlenden Betrag von 3% ausgemacht hätte. Es war vielmehr, da von Raschig (S. 1288) die sauerstoffabspaltende Wirkung der Schwefelsäure in den Vordergrund gestellt war, angezeigt, die eventuelle Bildung der resultierenden gasförmigen Spaltprodukte, N_2O, N_2, und O_2 nachweisen, was am besten mit Hilfe einer manometrischen Methode gelingen mußte. Wir verwendeten zu diesem Zwecke folgenden Apparat, Fig. 1,

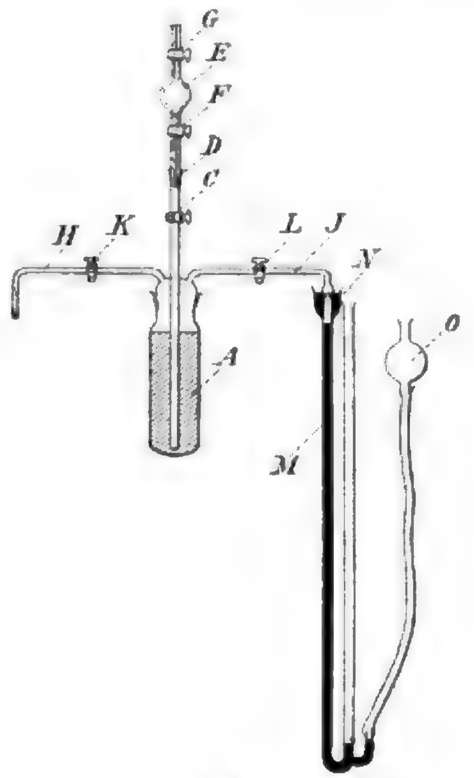


Fig. 1

der uns auch später bei der Untersuchung von Gasgemischen von der Zusammensetzung $NO + NO_2$ (N_2O_3) gute Dienste geleistet hat. Ein unten abgerundetes zylindrisches Gefäß A von ca. 250 ccm Fassungsraum besitzt oben einen sorgfältig gearbeiteten, schwach konisch-eingeschliffenen Helm B, in dem drei Glasröhren eingeschmolzen sind. Die mittlere geht bis fast an den Boden des Gefäßes und be-

Digitized by Google

sitzt außen einen Hahn C (Göckelscher Quecksilberhahn) der oben einen Glasschliff trägt. Die Dichtungen der Schliffe erfolgt einfach durch konz. Schwefelsäure. In den Schliff D paßt eine an beiden Seiten mit Glashähnen F und G abgeschlossene und vollständig mit flüssigem N_2O_4 gefüllte Kugel E. Vom Helme B zweigen ferner noch zwei Glaskapillaren H und J ab, die beide mit vorzüglich eingeschliffenen und mit dreifacher Ringdichtung versehenen Göckelschen Hähnen K und L verschließbar sind. Die Kapillare H steht in Verbindung mit einer Töplerschen Quecksilberluftpumpe, die ein fast vollständiges Vakuum, soweit es der Tension der konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entspricht, in kurzer Zeit herzustellen erlaubt. Das Manometer M, das mit Hilfe eines mit Quecksilber gedichteten Schliffes an die Kapillare J angeschlossen ist, gab, nach vollständigem Evakuieren mit einem gewöhnlichen Maßstab gemessen, dieselbe Quecksilberhöhe an, wie ein in der Nähe befindliches Barometer. Durch die Kugel O wurde der Quecksilbermenikus im Manometer auf eine Ringmarke eingestellt. Das Gefäß A wurde mit konz. Schwefelsäure gefüllt, derart, daß ein freier Raum von 65 ccm übrig blieb. Das in das Gefäß A hineinragende Glasrohr wurde ebenfalls bis zum Schliffe obenmit konz. Schwefelsäure gefüllt und nun die 7 g flüssiges N_2O_4 enthaltende Kugelhahnpipette E unter Vermeidung von Luftblasen eingesetzt. Hierauf wurde völlig evakuiert und das Quecksilber im Manometer auf die Ringmarke eingestellt. Der Hahn K wurde nunmehr geschlossen und durch vorsichtiges Öffnen von C und F N_2O_4 in das Vakuum hineinverdampft. Das N_2O_4 passiert zuvor die 12 cm hohe Schwefelsäureschicht und wird schon im ersten Augenblicke fast vollständig absorbiert. Die verwendeten 7 g N_2O_4 würden, bei Zimmertemperatur und normalem Barometerstand vergast, einen Raum von mehr als 2000 ccm einnehmen. Trotzdem diese Menge in sehr geringer Zeit, kaum 3 Minuten, vollständig vergast wurde, stieg der Druck niemals auf mehr als 7 cm, und der oberhalb der Schwefelsäure befindliche Gasraum war nur schwach gefärbt und entfärbte sich nach sekundenlangem Stehen völlig. Auffallend ist die eminente Raschheit der Absorption des N_2O_4 in diesem Falle, wobei das Gas in großen Blasen die Flüssigkeit passierte und nicht etwa durch feine Verteilung eine Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit erzielt wurde, wo also der denkbar ungünstigste Fall für die Absorption vorlag. Dies, sowie die gefundenen Absorptionszahlen widerlegt Raschigs Schlüsse betreffend die Absorptionsgeschwindigkeit von N_2O_4 in konz. Schwefelsäure, obwohl sich dieser Forscher hierbei mit vermeintlichen, aber von Lunge schon vor vielen Jahren widerlegten Erfahrungen von Praktikern im Einklang befindet, die für N_2O_4 eine geringe Lösungsgeschwindigkeit in konz. Schwefelsäure annehmen. Daher sind Raschigs Folgerungen, besonders auch in technischer Richtung, zurückzuweisen und wir werden im letzten Teile unserer Abhandlung diese Verhältnisse des näheren beleuchten.

Doch zurück zu unserem Experimente. Als alles N_2O_4 vergast und von konz. Schwefelsäure absorbiert worden war, und als durch Stehenlassen über Nacht sicher Temperaturausgleich eingetreten war, war der Druck auf 50 mm gestiegen. Der zurzeit herrschende Barometerstand war 730 mm, der Druck im Gefäße darum ca. $^1/_{15}$ Atmosphäre. Der freie, bei Beginn des Versuches völlig evakuierte Gasraum, betrug 65 ccm, daher sind in ihm nach dem Versuche

$$\frac{65}{15} = 4{,}5 \text{ ccm Gas}$$

(unter 20° und 730 mm Druck gemessen) vorhanden. Diese 4,5 ccm Gas betragen indes vom angewandten Volumen von 2000 ccm nur 0,27%, können also nicht die 3% in N_2O resp. N_2 umgewandelten N_2O_4, die nach Raschigs Anschauung durch die konz. Schwefelsäure entstehen sollten, erklären. Wären diese Gase tatsächlich gebildet worden, so hätten unter den angewandten Bedingungen mehr als 60 ccm entstehen müssen[6]), d. h. das Manometer hätte unter diesen Umständen eine sehr beträchtliche Druckzunahme zeigen müssen, was indes nicht eintrat. Man kann dies auch nicht etwa auf eine vorhandene geringe Löslichkeit der Gase N_2O, N_2, O_3 in der Säure schieben, da diese bei dem starken Vakuum, nur einen verschwindend kleinen Betrag annehmen kann. Daß überhaupt jene kleine Drucksteigerung eintrat, ist ohne die Annahme einer Bildung von nicht absorbierbaren Gasen aus dem N_2O_4 in folgender Weise leicht erklärlich. Es wurde nämlich beim Eintritt des flüssigen N_2O_4 in das stark evakuierte Gefäß ein Tröpfchen der entstehenden Lösung von Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4 durch den heftigen Stoß in das Manometerrohr hinübergeschleudert; dieses ging mit dem Quecksilber die Nitrometerreaktion ein und entsandte NO in den Gasraum, das im Verein mit der Dampfspannung der entstehenden HNO_3 und N_2O_5 (siehe Saposhnikoff, Z. physikal. Chem. **49**, 697 [1904]; **51**, 609 [1905]) die Druckzunahme um 5 cm verursachte. Da also erwiesen ist, daß weder die bei der Absorption fehlenden 3%, noch auch nur die beim Versuche im Manometer gefundenen 0,27%, etwa auf Rechnung der angeblich sauerstoffabspaltenden Wirkung der Schwefelsäure, die nach Raschig stickstoffhaltige Gase von nicht reaktionsfähiger Form erzeugen sollte, zu setzen ist, so bleibt kein anderer Schluß übrig, als daß das Manko eben Wasser ist. Die in den 7 g des verwendeten Produktes enthaltenden 3%, also 0,2 g werden die Dampfspannung der verwendeten 200 ccm konz. Schwefelsäure nicht wahrnehmbar erhöhen und darum mußte, falls die Beimengung zum N_2O_4 nur Wasser war, nur ein geringes Steigen des Druckes

[6]) Die fehlenden 3% müßten von den angewandten 2000 ccm 60 ccm N_2O_4 betragen. Nun nehmen die bei der Spaltung von N_2O_4 nach Raschigs Annahmen entstehenden Gase ein größeres Volum als das ursprüngliche N_2O_4 ein. Mit Vernachlässigung der Dissoziation des Peroxyds haben wir:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O_4} = \underbrace{\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_3}}_{2\ \text{Vol.}} \quad \text{(Ozonabspaltung)}$$

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O_4} = \underbrace{N_2 + 2\,O_2}_{3\ \text{Vol.}} \quad \text{(Stickstoffabspaltung)}$$

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2\,N_2O_4} = \underbrace{2\,N_2O + 3\,O_2}_{5\ \text{Vol.}} \quad \text{(Stickoxydulabspaltung)}$$

Digitized by Google

im Reaktionsgefäße erfolgen, bedingt durch die Tension der entstehenden HNO_3 und N_2O_5 (abgesehen von dem wenigen durch das Überspritzen von Nitrose in das Manometer entstandenen NO), was wirklich beobachtet wurde.

Es war nun noch der direkte Beweis zu erbringen, daß in der Tat im Stickstoffperoxyd Wasser enthalten war. Wir verwendeten zum Nachweis dieses die eingangs dieses Abschnittes skizzierte Versuchsanordnung. In den, in Fig. 1 gezeigten, sorgfältigst getrockneten Apparat wurde eine Kugel mit 1,1889 g flüssigem Stickstoffperoxyd gefüllt gegeben und der Apparat mittels der früher beschriebenen Ludwigschen Platinrohrdichtung an ein einseitig ausgezogenes Verbrennungsrohr angeschlossen, das mit zwei, je 20 ccm langen, frisch reduzierten Kupferdrahtnetzen beschickt war, und welches in einem Verbrennungsofen in heller Rotglut erhalten wurde. Hieran schlossen sich die Absorptionsapparate für Wasser, nämlich 2 Chlorcalciumröhren, durch die vor dem Versuche 3 Stunden trockene Kohlensäure geleitet wurde, die dann durch trockene Luft verdrängt wurde. Der ganze Apparat wurde mit gründlichst getrocknetem Kohlendioxyd gefüllt, die Kugel mit flüssigem Peroxyd zerbrochen und die Dämpfe desselben mit Kohlensäure langsam über das glühende Kupfer geführt, so daß eine vollständige Reduktion der Stickoxyde eintrat. Der Zylinder A wurde nun fast bis zum Schliffe in heißes Wasser getaucht, um das Übertreiben des Wassers zu begünstigen. Da wegen des Schliffes nicht der ganze Apparat erwärmt werden konnte, so mußte sich an den kälteren Stellen wieder Wasserdampf kondensieren, weshalb eine quantitative Überführung des Wassers nicht erwartet werden konnte. Immerhin war auch schon äußerlich durch einen schwachen Feuchtigkeitsbeschlag die Anwesenheit von Wasser unzweifelhaft zu bemerken. Nach vierstündiger Versuchsdauer wurde der Versuch abgebrochen, die Kohlensäure aus den Chlorcalciumröhren durch trockene Luft verdrängt und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren durch Wasser konstatiert, die 0,0180 g betrug. Demnach waren im Peroxyd 1,5% Wasser nachgewiesen worden, das aus oben angeführten Gründen tatsächlich in etwas größerer Menge im Peroxyd enthalten sein mußte.

Durch Absorption einer von der gleichen Charge herrührenden Probe in konz. Schwefelsäure und Untersuchung auf Gesamtstickstoffgehalt im Nitrometer wurde dieser = 97,05% erwiesen. Wir haben demnach tatsächlich die Hälfte der Differenz mittels einer zu wenig Wasser anzeigenden Versuchsanordnung als Wasser wiedergefunden und glauben uns berechtigt, zu mindest den größten Teil der restierenden 1,5% der gleichen Ursache, Wassergehalt des Stickstoffperoxyds, zuschreiben zu können.

Wir haben also aus diesen wichtigen Versuchen folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Konz. Schwefelsäure gibt bei der Analyse von Stickstoffperoxyd, sei es in flüssigem Zustande oder im gasförmigen mit Sauerstoff oder Luft verdünnt, völlig richtige Resultate, wenn man den Wassergehalt des verwendeten N_2O_4 berücksichtigt.

2. Die Absorptionsgeschwindigkeit von N_2O_3 in konz. Schwefelsäure ist im Gegensatze zu der Behauptung Raschigs, der seine Schlüsse aus nicht einwandsfreien Versuchen zieht, eine außerordentlich große.

3. Die Behauptungen Raschigs (S. 1332), betreffend eine sauerstoffabspaltende Wirkung der Schwefelsäure auf Stickstoffperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, derart, daß aus dem reaktionsfähigen Gase, die wertlosen Spaltprodukte N_2 und N_2O in merklichen Mengen entstehen sollten, sind auf das entschiedenste widerlegt worden, wodurch auch alle auf jene Behauptung gegründeten Schlüsse dieses Forschers über die technische Seite der Absorption von nitrosen Gasen hinfällig werden.

(Fortsetzung folgt.)

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die **Roheisenerzeugung** betrug

	1904 t	1905 t	Zunahme %
in den Vereinigten Staaten	16 497 033	22 992 380	39,4
in Deutschland	10 103 941	10 987 623	8,7
in Großbritannien	8 699 661	9 746 000	12,0

Die Erzeugung von Thomasroheisen ist in den Vereinigten Staaten von 2 483 104 t auf 4 105 179 t, also um 67,5% gestiegen. Auch in Großbritannien wächst die basische Stahlbereitung. Von der Gesamterzeugung von 3 899 480 t entfallen auf das basische Verfahren 807 961 t oder 20,8% und bei der Stahlerzeugung in der Birne entfallen etwa 30% auf das basische Verfahren. *Krull.*

Indigokultur in Britisch-Indien. Neuerdings scheinen sich die Hoffnungen der am indischen Indigobau interessierten Kreise wieder etwas zu beleben. Die (von der Regierung auf das lebhafteste unterstützten) Bestrebungen, die Lage dieses, wie es schien, dem Untergange geweihten Landwirtschaftszweiges zu heben, haben dazu geführt, daß man zu dem Anbau einer anderen Art übergegangen ist, von der man sich besseren Ertrag, teilweise sogar ein Wiederaufleben der Indigoindustrie verspricht. Es ist dies die als javanisch-natalische bezeichnete Art, Indigofera erecta. Sie soll eine zähe und kräftige Pflanze sein und einen höheren Ertrag an Indigotin ergeben als die bisher übliche Art (Indigofera tinctoria oder sumatrana). Näheres bleibt abzuwarten.

Über die **Gesamtausbeute an Gold** in den hauptsächlichsten Gold liefernden Ländern, hat J. P.

Digitized by Google

Hutchins-Neu-York einige interessante Zahlen zusammengestellt, die er im Eng. Min. Journ. **81**, Nr. 13 [1906] veröffentlicht. Die gesamte Goldförderung belief sich danach bis einschließlich 1905:

Länder	Zeit	Dollar
Vereinigte Staaten	1792—1905	2 860 854 000
Australasien	1851—1905	2 539 117 000
Rußland (28%) und Sibirien (72%)	1814—1905	1 434 679 000
Kolumbien	1537—1905	895 735 000
Brasilien	1691—1905	720 902 000
Afrika	1887—1905	711 246 000
Mexiko	1521—1905	307 161 000
Kanada	1858—1905	237 202 000
Bolivia	1545—1905	199 611 000
Peru	1533—1905	119 389 000
Britisch-Indien	1884—1905	115 116 000
Österreich-Ungarn	1493—1905	70 242 000
Chile	1545—1905	33 266 000

Stahlerzeugung in den Vereinigten Staaten. Die Stahlerzeugung in den Vereinigten Staaten zeigte im Jahre 1905 eine Steigerung, die diejenige in Roheisen noch wesentlich überstieg. Die Mehrerzeugung in Bessemerstahl war bedeutend, noch größer aber die in Offenherdstahl. Die American Iron and Steel Association[1]) hat jetzt ihre Statistik über Offenherdstahl für 1905 vervollständigt, wobei nur auf die verhältnismäßig kleine Menge von Tiegel- und Spezialstahl aufmerksam gemacht sei. Es betrug nämlich die Erzeugung von

	1904		1905	
	tons	%	tons	%
Bessemerstahl	7 859 140	56,6	10 941 375	54,6
Offenherdstahl	5 908 166	42,7	8 971 376	44,8
Tiegelst. usw.	92 581	0,7	121 000	0,6
Insgesamt	13 859 887		20 033 751	

Während die Zunahme der Erzeugung in Bessemerstahl 39,2% betrug, belief sie sich für Offenherdmetall auf 51,8%; die Gesamtsteigerung stellte sich auf 44,5%. Diese gewaltige Zunahme bewirkte, daß das Verhältnis der Stahl- zur Roheisenerzeugung die höchste Ziffer erreichte, die überhaupt von irgend einem Lande mit bedeutenderer Produktion erreicht worden ist, nämlich 87,1 im Jahre 1905 gegen 84,1 im Vorjahre.

Besonders bemerkenswert an obigen Angaben ist das rasche Wachsen der Zahlen für den Offenherdprozeß; bei weiterem Fortschreiten wird der Konverterstahl in wenigen Jahren an die zweite Stelle treten, wie es schon vor mehreren Jahren in Großbritannien der Fall gewesen ist.

Die Mengen Offenherdstahl, die nach dem sauren und dem basischem Verfahren hergestellt wurden, waren folgende:

	sauer		basisch	
	tons	%	tons	%
1903	1 094 998	18,8	4 734 913	81,2
1904	801 799	13,6	5 106 367	86,4
1905	1 155 648	12,9	7 815 728	87,1

Wth.

Die **Stahlerzeugung von Großbritannien** zeigte im Jahre 1905 einen bedeutenden Zuwachs gegenüber 1904, ebenso wie beim Roheisen. Sie betrug (für alle Arten Stahl zusammen) 5 847 784 long tons, d. i. eine Zunahme von 820 905 t oder 16,3% gegen 1904. Das Verhältnis der Stahl- zur Roheisenerzeugung war demnach 1905 60,9, 1904 nur 58,7, also weit kleiner als in Deutschland oder den Vereinigten Staaten. Der Puddelofen behauptet in England noch immer seinen Platz. Die Zahlen für Offenherd- und Konverterstahl sind folgende:

	1904		1905	
	tons	%	tons	%
Offenherd	3 245 346	64,6	3 838 072	65,4
Bessemer	1 781 533	35,4	2 009 712	34,9

Spaniens Eisenindustrie im Jahre 1905. Die Eisenerzförderung Spaniens belief sich im Jahre 1905 auf 9 395 314 t gegenüber 7 964 748 t im vorhergehenden Jahre. Die Eisenerzausfuhr betrug im Berichtsjahre 8 590 482 t gegen 7 291 941 t im Jahre 1904. Die Ausfuhr betraf folgende Länder:

	1905	1904
	t	t
Großbritannien	5 845 895	4 708 663
Holland	1 806 328	1 669 460
Belgien	314 203	325 539
Frankreich	251 716	346 218
Vereinigte Staaten	213 203	35 785
Deutschland	140 471	184 492
Übrige Länder	18 666	21 784

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die nach Holland ausgeführten Mengen wohl ganz für Deutschland bestimmt sind. Beachtenswert ist der verhältnismäßig große Versand spanischer Erze nach den Vereinigten Staaten.

Die Roheisenerzeugung Spaniens stellte sich 1905 auf 383 137 t gegenüber 385 955 t im Vorjahre. An Schweißeisen wurden im Berichtsjahre 52 250 t erzeugt gegenüber 53 177 t im Jahre 1904. Die Zahlen für die Stahlerzeugung sind die folgenden:

	1905	1904
Bessemerstahl	113 664	93 100
Siemens-Martinstahl	124 233	102 659
Insgesamt	237 897	195 759

Es ist also gegen das Vorjahr eine Zunahme von 22,8% zu verzeichnen. (Nach Revista Minera.)

Bergbau in Holländisch-Ostindien. Der 34. Jahrgang des „Jaarboek van het Mijnwezen" bringt einige interessante statistische Angaben über den Bergbau in Holländisch-Indien für das Jahr von Februar 1904 bis Februar 1905. Die Ausbeute an Zinn, wegen dessen diese Inseln, im besonderen Banka und Billiton, so berühmt sind, zeigte eine geringe Abnahme, die jedoch anscheinend wenig zu bedeuten hat. Die Zahlen für die letzten 3 Jahre sind folgende: 1902/03 171 213 Pikuls = 10 191 tons; 1903/04 185 691 Pikuls = 11 053 tons; 1904/05 148 987 Pikuls = 8868 tons. Die geringere Ausbeute an Zinn für 1904/05 ist auf ungünstige klimatische Verhältnisse und auf eine etwas kürzere Berichtszeit (nur 354 Tage) zurückzuführen. 1904 wurden 25 920 Pikuls Zinn raffiniert mit einem Kostenaufwande von 9812,26 Fl.; der Zinnverlust betrug 1768 Pikuls (= 6,82%), nach Aufarbeitung der zinnhaltigen Abfallprodukte jedoch nur 242 Pikuls. — Die Petroleumindustrie blüht

[1]) Vgl. hierzu diese Z. **19**, 451 (1906).

Digitized by Google

in hohem Maße; die Gesamterzeugung belief sich 1904 ungefähr auf 1600 Mill. Liter Rohöl. Weiter besteht noch Gold- und Silberbergbau; hierüber wie über die Diamantenfunde (im Werte von 42 950 Fl.) und über andere Schürfungen (Manganerz) werden noch eingehende Mitteilungen gemacht. (Nach The Mining Journal.) *Wth.*

Wie lange reichen die Eisenerzlager noch? In den „Daily Consular and Trade Reports" vom 6./3. veröffentlicht der amerikanische Generalkonsul in Paris, Mason, einen interessanten Aufsatz über den Reichtum und den Verbrauch an Eisenerzen für die verschiedenen eisenerzeugenden Länder der Erde und die daraus sich ergebenden Folgerungen.

	Verwertbare Eisenerzlager in t	Jährliche Ausbringung in t	Jährlicher Verbrauch in t
Ver. Staaten	1100 000 000	35 000 000	35 000 000
Großbritannien	1000 000 000	14 000 000	20 000 000
Deutschland	2200 000 000	21 000 000	24 000 000
Spanien	500 000 000	8 000 000	1 000 000
Rußland u. Finnland	1500 000 000	4 000 000	6 000 000
Frankreich	1500 000 000	6 000 000	8 000 000
Schweden	1000 000 000	4 000 000	1 000 000
Österreich-Ungarn	1200 000 000	3 000 000	4 000 000
Andere Länder	—	5 000 000	1 000 000
Im ganzen	10000 000 000	100000000	100000000

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, daß die Gesamtmenge der auf der Erde vorhandenen verwertbaren Eisenerze etwa 10 000 Mill. Tonnen beträgt, und daß davon etwa ein Neuntel auf die Vereinigten Staaten entfällt, sowie, daß Deutschland etwa doppelt soviel Eisenerz hat, wie Nordamerika. Ferner zeigt sich, daß Nordamerika etwa ein Drittel der gesamten jährlichen Ausbringung liefert, sowie ein Drittel der gesamten, auf der Erde ausgebrachten Eisenerzmenge verbraucht.

Wenn der heutige Zustand in der Gewinnung und dem Verbrauche von Eisenerz als stationär angenommen wird — voraussichtlich wird er aber fortgesetzt sich steigern —, so wird bei dem jährlichen Quantum von 100 Mill. Tonnen heute in etwa einem Jahrhundert der gesamte Eisenerzvorrat der Erde mit rund 10 000 Mill. Tonnen verbraucht sein, während, wenn Amerika mit seiner heutigen Erzeugungs- und Verbrauchsmenge von jährlich 35 Mill. Tonnen stationär bleibt, die amerikanischen Eisenerzlager von 1100 Mill. Tonnen bereits in 30 Jahren erschöpft sind. Zweifellos sind z. B. die Mesabalager bei einer jährlichen Ausbeutung von rund 12 Mill. Tonnen schon in weniger als 25 Jahren am Ende.

Bei der heutigen Verfahrungsweise würde also Nordamerika in spätestens 30 Jahren kein Eisenerz mehr haben und in dem wichtigsten Industrieprodukte, dem Eisen, vollkommen vom Auslande abhängen und damit nicht nur in der Eisenindustrie und der gesamten Industrie, sondern in der Wirtschaftslage überhaupt auf das höchste gefährdet sein.

Herr Mason erteilt daher seinen Landsleuten den Rat, in der Ausbeutung ihrer Eisenerzlager sich äußerst einzuschränken und ihre Eisenerze vom Auslande zu beziehen und dem Auslande dafür die in Nordamerika reichlich und noch für viele Jahrhunderte vorhandene Kohle zu liefern.

Der Reichtum Nordamerikas an Kohle von ausgezeichneter Qualität ist ein ganz außerordentlicher, und die heutige gewaltige Förderung von 280 Mill. Tonnen jährlich kann noch für viele Jahrhunderte aufrecht erhalten werden, ohne daß die Lager erschöpft werden. Anders ist es in Europa. Nach maßgebender Ansicht dürfte England noch für 60—100 Jahre brauchbare Kohle haben. Deutschland hat etwas länger Kohle; aber auch hier ist die Frage eine schon sehr schwerwiegende. Frankreich hat noch für etwa 50 Jahre Kohle, aber die Kohle muß heute schon sehr tief heraufgeholt werden, und die Kosten wachsen fortwährend, und mit Besorgnis sieht man in die Zukunft; in 25—30 Jahren wird die Kohlenfrage in Frankreich eine sehr ernste sein. Frankreich verbrauchte im Jahre 1903 42 694 100 Tonnen Kohle, von denen 34 217 661 Tonnen französischer Herkunft waren, während der Rest mit 8 476 439 Tonnen vom Auslande, speziell von England und Belgien kam.

Mit dieser Kohle und ihren Preisen müßte Amerika konkurrieren können, wenn es nach Frankreich Kohle importieren will. Herr Mason weist nach, daß die amerikanische Kohle in Havre etwa 25 Fcs. per Tonne kosten darf, und daß dieser Preis und damit ein ausgedehnter Export amerikanischer Kohle nach Europa möglich ist, wenn der Seetransport nicht $6^1/_2$—$7^1/_2$ Fcs. übersteigt. Denn von den Millionen von Tons vorzüglicher Kohle haltenden Allegheny- und Cumberlanddistrikte, wo der einen guten Nutzen ergebende Durchschnittspreis 5—$6^1/_2$ Fcs. per Tonne ist, kann die Kohle für etwa 5 Fcs. zur Küste geschafft werden. Ein Seetransport zu einem Preise von $6^1/_2$—$7^1/_2$ Fcs. ist aber möglich, wenn für den Transport Segelschiffe derselben Bauart, wie solche jetzt für den Erz- und Kohlentransport auf den großen Seen gebraucht werden, in Verwendung kommen, und diese Segelschiffe von der atlantischen Küste die Kohle nach Europa bringen und als Rückfracht europäisches Eisenerz nach Amerika führen und zwar zunächst von Spanien, Finland und Skandinavien, welche 3 Länder zurzeit etwa 14 Millionen Tonnen Eisenerz jährlich gewinnen, aber infolge Mangels an billigem und genügendem Feuerungsmaterial nur etwa ein Drittel oder ein Viertel ihrer Förderung verhütten. So würde Nordamerika nicht nur einen guten Absatz für seine Kohlen finden, sondern auch zu einem annehmbaren Preise sich Eisenerze verschaffen und seine eigenen Lager entsprechend schonen können.

Es ist jedoch kaum zu erwarten, daß die nordamerikanische Eisenindustrie die ernste Mahnung beachten und den verständigen Rat des Herrn Mason befolgen wird. Après nous le déluge! Allerdings würde man ja auch nur eine Frist von allergünstigsten Falls ein paar Jahrzehnten gewinnen und das schließliche Versiegen der Eisenerzgruben und den völligen Mangel an Eisenerzen doch nicht verhindern können. Denn es reichen, wie bereits bemerkt, die nach ziemlich zuverlässigen Ermittlungen auf der ganzen Erde überhaupt vorhandenen etwa 10 000 Mill. Tonnen Eisenerz höchstens nur noch 100 Jahre, wahrscheinlich aber wohl kaum noch länger als etwa 50 Jahre, aus, worauf auch die

Digitized by Google

„Iron and Coal Trades Review“, die bedeutendste Zeitschrift der englischen Metallindustrie, in ihrer Nummer vom 15./12. 1905 hinwies mit den Worten: „In wenig mehr als einem halben Jahrhundert dürften wir einen allgemeinen und vollständigen Eisenmangel (iron famine) haben. Diese Tatsache hat Probleme von höchster Wichtigkeit zur Folge, nicht nur für die Eisenindustrie der ganzen Welt, sondern für die Zivilisation überhaupt. *Krull.*

Steinkohlengewinnung Polens im Jahre 1905. Nach Angaben des Kongresses der Montanindustriellen von Polen betrug die gesamte Steinkohlenausbeute in den Gruben des Dombrowabeckens im Jahre 1905: 3 507 936 t, und zwar wurden gewonnen an großen Sorten 49,69%, an mittleren 16,73% und an kleinen Sorten 33,58%. Im Vergleich zum Jahre 1904 war die Förderung 1905 um 1 111 627 t geringer. Diese bedeutende Abnahme erklärt sich durch die volle Arbeitseinstellung in den Gruben während der Arbeiterstreiks und erhebliche Verminderung der Ausbeute in der Zeit der Eisenbahnstreiks. (Nach Torg. Prom. Gaz.)

Der auswärtige Handel Rußlands in den beiden letzten Jahren. Vom russischen Zolldepartement sind jetzt die Daten über den auswärtigen Handel Rußlands auch für das Jahr 1905 zusammengestellt worden. (Die vorläufigen Schätzungen sind bereits früher[1]) mitgeteilt worden.) Hiernach kann das Ergebnis der Handelsbilanz Rußlands befriedigend genannt werden. Wenn auch die Ausfuhr einiger Waren nicht zugenommen und einiger anderer sogar abgenommen hat, so hat doch im ganzen die Ausfuhr russischer Waren in das Ausland in den beiden letzten Jahren fortgefahren zuzunehmen, wenn auch etwas langsamer als vor dem Kriege. Das Jahr 1905 steht hinsichtlich des Einfuhrwertes den Jahren 1899, 1900 und 1903 wohl nach, übertrifft jedoch die Jahre 1901 und 1902.

Durchschnitt der 5 Jahre	Ausfuhr	Einfuhr	Überschuß d. Ausfuhr über die Einfuhr
	über sämtl. Grenzen Wert in 1000 Rubel		
1899–1903	793 297	630 221	163 076
1904	1 006 384	651 403	354 981
1905	1 080 017	612 195	467 822

Die Aus- und Einfuhr Rußlands haben in den letzten beiden Jahren auch der Menge nach zugenommen, wie aus nachfolgenden Zahlen für den Verkehr über die europäische Grenze mit Einschluß der Schwarzmeerküste des Kaukasus und im Handel mit Finnland ersichtlich ist.

Jahr	Ausfuhr	Einfuhr
	Menge in Millionen Pud	
1902	921,56	267,02
1903	1 061,41	284,38
1904	1 037,03	299,33
1905	1 042,00	314,47

[Nach Rußkoje Gossudarstwo.]

Petroleumgewinnung in der chinesischen Provinz Schansi. Die Erschließung der schon seit längerer Zeit bekannten, angeblich reichen Petroleumfelder in der chinesischen Provinz Schansi, soll jetzt unter Leitung eines japanischen Bergbauingenieurs ausgeführt werden. Die Untersuchung des Öls durch diesen Ingenieur ergab, daß es von bester Qualität sei und nach der Raffinierung ein besseres Brennpetroleum liefern würde als das jetzt aus Japan und den Vereinigten Staaten von Amerika bezogene. Das Petroleumvorkommen dehnt sich über einen großen Teil der Umgebung von Yenchang aus, so daß dort eine nicht unbedeutende Industrie entstehen könnte. Die Kosten der Petroleumgewinnung sollen nicht hoch sein. Mit den Vorarbeiten und der Beschaffung der Maschinen usw. ist bereits begonnen worden. (Nach Daily Consular and Trade Reports.)

Von den hier interessierenden Artikeln wurden (in 1000 Fcs.)

	importiert		exportiert	
	1905	Differenz gegen 1904	1905	Differenz gegen 1904
Rohhäute . . .	157 761	+23 678	126 758	+24 041
Ölhalt. Samen	179 816	—29 909	—	—
Pflanzenöle .	34 690	+10 126	—	—
Kautschuk . .	104 040	+31 138	—	—
Mineralöle . . .	82 285	+19 178	—	—
Kohle	215 435	— 9 087	—	—
Erze	98 416	+23 809	—	—
Kupfer	94 175	+ 631	31 276	+ 2 049
Natronsalpeter	55 471	+ 10343	—	—
Roheisen, Stahl Schmiedeeis.	—	—	52 680	+ 6 058
Holzstoff . . .	44 942	+ 4 071	52 873	+ 4 872
Fertige Häute	51 496	+14 029	120 836	+ 2 434
Lederarbeiten	—	—	64 746	+ 1 639
Maschinen . .	125 164	+12 965	69 459	+ 9 856
Werkzeuge . .	38 519	+ 3 044	111 203	+ 6 084
Fayence und Glaswaren . .	41 566	+ 1 619	69 302	+ 4 155
Chemische Produkte . . .	79 009	— 6 445	117 321	+17 218

Krull.

Wien. Im österreichischen Reichsgesetzblatt vom 15./3. 1906 ist ein **Gesetz über Gesellschaften mit beschränkter Haftung** vom 6./3. 1906 veröffentlicht, welches außer den Bestimmungen für die Einrichtung dieser Gesellschaften und die Zulassung von Gesellschaften der bezeichneten Art, die ihren Sitz außerhalb des Geltungsgebietes des Gesetzes haben, auch Bestimmungen über deren Besteuerung enthält (§ 115—120).

Paris. Das Syndikat der französischen Zuckerfabrikanten hat einen Preis von 100 000 Fcs. für die Entdeckung einer neuen Verwendungsart des Zuckers außerhalb der Nahrungsmittelchemie ausgesetzt. Die Prüfung der Erfindung soll dadurch erfolgen, daß sie durch einjährige Anwendung eine Verbrauchssteigerung von 100 000 t in Frankreich bewirken muß. Eine hierfür nötig werdende Aufhebung der Zuckersteuer wird von dem Syndikat eventuell veranlaßt. *L.*

Handelsnotizen.

Berlin. In der Generalversammlung der Rütgerwerke, A.-G. in Charlottenburg, in der ein Aktienkapital von 6 014 000 M

[1]) Vgl. diese Z. **19**, 499 [1906].

Digitized by Google

vertreten war, wurde die Dividende auf $8^1/_2$ % festgesetzt. Sodann beschloß die Versammlung die Erhöhung des Aktienkapitals von 9 auf 12 Mill. M durch Ausgabe von 3 Mill. M neuer Aktien, welche von der Berliner Handelsgesellschaft und dem A. Schaaffhausenschen Bankverein zum Kurse von 134 % übernommen und den Aktionären zu 138 % zum Bezuge angeboten werden. Auf drei alte Aktien entfällt eine neue mit voller Dividendenberechtigung für 1906. Wie die Verwaltung darlegte, hält sie den gegenwärtigen Zeitpunkt als günstig für eine Kapitalsvergrößerung, die zur Abstoßung der aus dem Erwerb der Chemischen Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co. entstandenen Bankschuld von 4,25 Mill. M dienen soll. Die Aussichten für das laufende Jahr bezeichnete die Verwaltung als recht günstige.

Im Geschäftsbericht der A.-G. für Anilinfabrikation pro 1905 heißt es: Die deutsche Teerfarbenindustrie blickt auf ein gutes Geschäftsjahr zurück. Auch wir dürfen das Erträgnis unseres Unternehmens im verflossenen Jahr als recht zufriedenstellend bezeichnen. Zwar erlitten viele unserer Erzeugnisse infolge der immer heftiger werdenden Konkurrenz einen starken Preisrückgang; durch Vergrößerung unseres Absatzes konnten wir diese Ausfälle jedoch wieder wett machen. Seit 1. Januar des vergangenen Jahres ist unsere Interessengemeinschaft mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. und den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld ins Leben getreten. Der Austausch der technischen Erfahrungen wird von Nutzen für die Interessengemeinschaft sein. Der Bruttogewinn betrug 7 583 117 M. Es verbleibt ein Überschuß von 2 671 205 M. Die Dividende beträgt 22%.

Bochum. Die Kammer für Handelssachen des Landgerichts Bochum erließ eine einstweilige Verfügung, wonach es der Bergwerksgesellschaft Hibernia untersagt ist, auf die 6,5 Mill. M junger Aktien eine Dividende auszuzahlen, solange über die Rechtsgültigkeit der jungen Aktien ein Prozeß schwebt. Die Kosten trägt die Hibernia-Gesellschaft.

Braunschweig. Der Landtag bewilligte 1 192 380 M als Anteil Braunschweigs an dem Kaliwerk Asse und zwar einstimmig. Staatsminister von Otto erklärte, wegen Kaufs des Kaliwerks habe noch keine Verhandlung stattgefunden, kein Preis sei genannt, und die Regierung habe noch keine Stellung genommen. Er persönlich sei bei ausreichendem Gebot dem Ankauf nicht abgeneigt.

Dresden. Gelegentlich der Generalversammlung hat die Direktion der vereinigten Strohstoffabriken im Anschluß an ihren Rechenschaftsbericht ausführlichere Mitteilungen gemacht, denen wir folgendes entnehmen: Die letzte Strohernte ist wider alles Erwarten gering ausgefallen, das Mindeгergebnis ist auf etwa 40 % zu veranschlagen. Die Preise sind daher rasch von 3 bis auf 6 M gestiegen. Infolge ihrer Strohanhäufungspolitik ist die Gesellschaft in der glücklichen Lage gewesen, zu den teueren Preisen nicht viel Stroh einlagern zu müssen. Durch Betriebsersparnisse und Produktionssteigerung glaubt daher die Direktion, die Mehrausgaben wieder ausgleichen zu können. Gegenüber einer Gesamtproduktion von 5200 t in den ersten 4 Monaten habe man es diesmal bereits auf 6000 t gebracht. Eine 20—25%ige Produktionssteigerung wird angestrebt, damit man binnen zwei Jahren auf mindestens 25 000 t Felderproduktion kommen kann. Der Verkauf liegt, soweit der Absatz in Frage kommt, günstig. Die Gesellschaft hat keinerlei Vorräte und der Absatz ist auf viele Monate hinaus gesichert. Eine Erhöhung der Fabrikationspreise kann aus geschäftlichen Rücksichten zurzeit nicht erwogen werden, da die Papierfabriken selbst unter zu starkem Preisdruck zu leiden haben. Das der Gesellschaft konzessionierte Sulfatverfahren hat sich als recht einträglich erwiesen. Die Aussichten für die Gesellschaft sind zurzeit gute.

Halle a./S. Gewerkschaft Beienrode, Kaliwerk. Im ersten Quartal dieses Jahres verliefen die Arbeiten in allen Betrieben ohne Störung. Der Betriebsüberschuß ergibt 366 018 M. Diesem stehen gegenüber die Rückstellungen für Obligationszinsen, Syndikatskosten, Austauschvergütungen, Grubenzins, Generalunkosten, Steuern, Versicherungsprämien, Aufschlußarbeiten und sonstiges 141 143 M, sodaß der Nettoüberschuß beträgt 224 875 M. Auch für das erste Quartal wird eine Ausbeute von 150 M pro Kux zur Verteilung kommen.

Höchst. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. Die Bilanz pro 1905 weist nach Abschreibung von 2 202 990 M ein Gewinnergebnis von 8 698 549 M (einschließlich des Vortrags aus 1904), gegen 6 763 172 M i. V. auf. Der Aufsichtsrat beschloß, wie bereits gemeldet, der Generalversammlung eine Dividende von 24 % (i. V. 20 %) vorzuschlagen.

Koblenz. Die Generalversammlung der Rombacher Hüttenwerke genehmigte die Erhöhung des Grundkapitals um 5 Mill. M auf 33 Mill. M und setzte den Begebungskurs auf 200 % fest. Der Vorsitzende erklärte, daß durch den Erwerb der Moselhütte die Erhöhung des Aktienkapital um 5 Mill. M geboten erscheine. Mitgeteilt wurde noch, daß das Unternehmen außerordentlich beschäftigt sei. Es liegen Spezifikationen für längere Zeit in einem Maße vor, wie dies früher noch nie der Fall gewesen sei. Die Preise seien indes nur wenig gestiegen. Man dürfe wieder ein recht befriedigendes Ergebnis in Aussicht nehmen.

Köln. Die Generalversammlung der Rheinisch-Westfälischen Industrie-A.-Ges. setzte die sofort zahlbare Dividende auf 19 % fest. Die Aussichten für die Zementindustrie bleiben, wie die Verwaltung mitteilte, weiter günstig, so daß auch für das Jahr 1906 aus der Beteiligung an der A.-G. für Rheinisch-Westfälische Zementindustrie ein befriedigendes Resultat zu erwarten stehe.

Die Kommission des Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikats hat in ihrer letzten Sitzung beschlossen, unter den gegenwärtigen Preis- und Absatzverhältnissen den exportierenden Eisenwerken für das dritte Quartal keine Ausfuhrvergütung mehr auf Kohlen und Koks zu gewähren. Diesen Beschluß hat die Abrechnungsstelle des Deutschen Stahlwerksverbandes in ihrer Sitzung bedauert und ihrerseits beschlossen, an der für das

Digitized by Google

dritte Quartal normierten Vergütung von 5 M festzuhalten.

Das Siegerländer Roheisensyndikat hat nach England wegen der dort herrschenden Knappheit in Ferromangan einen großen Posten 10—12%iges manganhaltiges Spiegeleisen zum Preise von rund 91,25 M die Tonne abgeschlossen. Neue Aufträge aus Amerika mußten abgelehnt werden, da die festen Aufträge dorthin noch nicht erledigt sind, vielmehr deren Ausführung sich bis zum Herbste hinausziehen dürfte.

Der Verwaltungsrat der Nobel-Dynamite Trust-Company beschloß, der am 29./5. 1906 in London abzuhaltenden Generalversammlung die Verteilung einer Dividende von 8% und einer zweiprozentigen Extradividende vorzuschlagen, ca. 74 000 Pfund Sterling in Reserve zu stellen (im Vorjahre 50 000) und ca. 5000 Pfund Sterling auf neue Rechnung vorzutragen (wie i. V.).

Der Aufsichtsrat der Vereinigten Köln-Rottweiler Pulverfabriken beschloß, der auf den 19. Mai in Berlin einzuberufenden Generalversammlung eine Dividende von 18% (16% i. V.) vorzuschlagen. Der Gewinnvortrag beträgt 395 495 M (165 054 M).

Leipzig. Hier wurde am 23./4. 1906 ein Verband deutscher Steinholz-Fabrikanten gegründet. Der Zweck dieser Vereinigung, der die namhaftesten Firmen Deutschlands beigetreten sind, ist die technische Vervollkommnung der Fabrikation von Steinholz und tunlichste Verhinderung einer unsachgemäßen Herstellung und Ausführung. Ferner will der Verband auf Kräftigung der Steinholzindustrie und auf ausgedehntere Verwendung der Erzeugnisse durch Einwirkung auf die Konsumenten und Behörden hinarbeiten, sowie etwaigen parteiischen Herabsetzungen des Steinholzes durch entsprechende Aufklärung mit allen Kräften begegnen, sowie Normen schaffen, welcher Untergrund für die Verwendung von Steinholzfußböden als geeignet zu bezeichnen ist. Verbandsorgan ist der „Baumaterialienmarkt".

Die außerordentliche Generalversammlung der Alkaliwerke Ronnenberg beschloß die Erhöhung des Aktienkapitals von 9 auf 10 Mill., sowie die Erhöhung der früheren Anleihe von $3^1/_2$ auf $4^1/_2$ Mill. Die neuen Aktien übernimmt ein Konsortium unter Führung von S. Bleichroeder-Berlin zu 150. Sie werden den alten Aktionären im Verhältnis von 9 zu 1 zum Kurse von 155 zum Bezuge angeboten.

Wien. Wie wir schon in Heft 17 meldeten haben die österreichischen und ungarischen Zelluloidwarenfabrikanten im gegenseitigen Einvernehmen die Preise ihrer Erzeugnisse um 10% erhöht. Begründet wird die Preissteigerung mit der außerordentlichen Verteuerung der Kampferpreise. Durch die Unruhen und Erdbeben auf Formosa ist die Kampferproduktion Japans, das allein für die Erzeugung dieses Artikels in Betracht kommt, auf ein Minimum reduziert worden. Der in England erzeugte künstliche Kampfer vermag, nach dem „N. W. Tgbl.", bisher noch keinen vollständigen Ersatz für den natürlichen Kampfer zu bieten.

Wiesbaden. Die chemische Fabrik Kalle & Co., A.-G., in Biebrich erzielte nach Abschreibungen von 180 580 M (i. V. 181 623 M) einen Reingewinn von 446 221 M (i. V. 430 234 M). Es werden wieder 9% Dividende verteilt.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Chemische Fabrik Buckau	10	10
Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken	18	16
Oberschlesische Kokswerke und Chemische Fabriken A.-G. in Berlin	9	—
Portlandzementwerke Höxter-Godelheim, A.-G. in Höxter	6	0
Deutsch-Österreichische Bergwerksgesellschaft	8	—
Chemische Fabrik von Heyden, A.-G. Radebeul bei Dresden	8	—
Gerb- und Farbwerke J. Renner & Co.	12½	—
Concordia, Bergbau-A.-G. in Oberhausen	12	—
Chemische Düngerfabrik Rendsburg	18	—
Glückauf, A.-G. für Braunkohlenverwertung in Lichtenau	3	1

Aus anderen Vereinen.

In Berlin ist eine **Gesellschaft zur Förderung geschichtlicher Studien** in den naturwissenschaftlichen Wissenszweigen gegründet worden. Der Vorstand setzt sich aus den Herren Carl von Buchka, Paul Diergart, Julius Pagel zusammen.

Personalnotizen.

Die Kaiserliche Leopoldinisch Carolinische deutsche Akademie der Naturforscher in Halle hat als Mitglieder aufgenommen: Prof. Dr. Robert Scheibe von der Berliner Bergakademie (für Mineralogie und Geologie); Geheimrat Dr. Ferdinand Wohltmann, Halle a. S. (für Mineralogie, Geologie und Botanik).

Die neue Preisaufgabe der Benekestiftung in Göttingen lautet: „Von Eötvös ist eine sehr empfindliche Methode angegeben, Trägheit und Gravität der Materie zu vergleichen. Mit Rücksicht hierauf und auf die neuere Entwicklung der Elektrodynamik, sowie auf die Entdeckung der radioaktiven Substanzen ist das Newtonsche Gesetz der Proportionalität von Trägheit und Schwere möglichst weitgehend zu prüfen." (Preise 3400 M und 680 M. Termin 31./8. 1908.)

Prof. Th. W. Richards von der Havard-Universität wird im Sommersemester 1907 an der Universität Berlin Vorlesungen halten. Gleichzeitig wird er im I. Chemischen Institut ein Praktikum über genaue chemische Messungen (Atomgewichtsbestimmungen) abhalten.

Prof. J. C. Mac Lennan erhielt von der Kanadischen Regierung den Auftrag, die Bevölkerung durch Wandervorträge auf die Einführung des

Digitized by

metrischen Maß- und Gewichtssystems in Kanada vorzubereiten.

Hofrat Dr. phil. Gustav Czermak, Prof. der Mineralogie und Petrographie an der Universität Wien, feierte am 19./4. 1906 seinen 70. Geburtstag.

Dr. med. Wilhelm Wiechowsky habilitierte sich an der Universität Prag für Pharmakognoszie.

Der Honorarlehrer und Leiter des Unterrichts in der Chemie an der Kriegsakademie in Berlin, Dr. Maaß, erhielt den Titel Professor.

H. H. Niedenführ, Zivilingenieur für chemische Großindustrie in Halensee-Berlin, ist am 22./4. 1906 gestorben.

Für den verstorbenen Prof. G. F. A. Kahlbaum, Basel, ist eine Gedächtnisschrift „Beiträge zur chemischen Kulturgeschichte" in Vorbereitung. Über 20 Mitarbeiter des In- und Auslandes sind daran beteiligt, die Schriftleitung hat Paul Diergart übernommen.

Neue Bücher.

Arbeiten aus der kaiserl. biologischen Anstalt für Land- und Forstwirtschaft (vorm. biolog. Abteilung für Land- und Forstwirtschaft am kaiserl. Gesundheitsamte). V. Band. 3. Heft. (III u. S. 99—154 mit 10 Abb.) Lex. 8°. Berlin, P. Parey. — J. Springer 1906. (Auslieferung durch Parey.) M 2.—

Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den Gärungsorganismen. Unter Mitwirk. von Fachgen. bearb. u. herausgeg. von Dir. Prof. Dr. Alfred Koch. 14. Jahrg. 1903. (VIII, 599 S.) gr. 8°. Leipzig, S. Hirzel 1906. M 20.—

Lehne, Adolf, Geh. Reg.-Rat, Dr. Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes u. Zeugdruckmustern. 2. Ergänzungsband 3. (Schluß)-Lieferung. (IV. S., Bl. 33—48 und IX S.) Lex. 8°. Berlin, J. Springer 1906. M 6.—; 2. Ergänzungsbd. vollständig: Geb. in Halbfr. M 22.—

Lueger, Otto. Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. Mit zahlreichen Abb. 2., vollständig neu bearb. Aufl. 3. Bd. (796 S.) Lex. 8°. Stuttgart, Deutsche Verlags-Anstalt 1906. Geb. in Halbfrz. M 30.— auch in 40 Abteilungen zu M 5.—

Mellor, J. W. Höhere Mathematik für Studierende der Chemie und Physik und verwandter Wissensgebiete. In freier Bearbeitung der 2. engl. Ausg. herausgeg. von DD. Alfr. Wogrinz und Arth. Szarvassi. (XI, 412 S. m. 109 Fig.) gr. 8°. Berlin, J. Springer 1906. M 8.—

Mie, Gust., Prof. Dr. Die neueren Forschungen über Ionen und Elektronen. 2. Aufl. (III, 40 S. mit 4 Abb.) Lex. 8°. Stuttgart, F. Enke. M 1.20

Osann, A. Beiträge zur chemischen Petrographie. II. Teil. Analysen der Eruptivgesteine aus den Jahren 1884—1900. Mit einem Anhang: Analysen isolierter Gemengteile. (VII S., 264 Doppelseiten u. S. 265 u. 266.) 8°. Stuttgart, E. Schweizerbart 1905. M 16.—

Remsen, Ira, Prof. Dr. Anorganische Chemie. 3. Aufl. der deutschen Ausg., selbständig bearb. von Prof. Dr. Karl Seubert. (XVI, 528 S. m. 21 Abb. u. 2 Taf.) gr. 8°. Tübingen, H. Laupp 1906. M 9.40; geb. M 10.—

Röder, Philipp. Neue Arzneimittel, ihre Indikation und Dosierung. (581 S.) gr. 8°. Wien, F. Deuticke 1906. M 5.—

Sommer, Ernst, Dr. Radium und Radioaktivität. (52 S. m. 1 Abb.) gr. 8°. München, Verlag der ärztlichen Rundschau 1906. M 1.20

Vanino, L., Dr. Die künstlichen Leuchtsteine. Nach den bis jetzt bekannten Quellen bearb. (49 S.) gr. 8°. Heidelberg, C. Winter, Verlag 1906. M 1.20

Bücherbesprechungen.

Die Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung. Für Ärzte und Chemiker. Von Dr. Sigmund Fränkel. Zweite umgearb. Aufl. Berlin, Verlag v. J. Springer. 1906 M 16.—

Dieses Werk, welches einen Umfang von 760 Druckseiten hat, gibt auf wissenschaftlicher Grundlage einen vollständigen Überblick darüber, was die Pharmakologie bis jetzt (September 1905) geleistet hat, welche physiologischen Wirkungen die verschiedenen Arzneimittel auf den menschlichen Organismus besitzen, welchen Atomgruppen oder welchen Gruppierungen im Molekül eine spezifische Wirkung zugesprochen werden kann, wie man auf Grund eben dieser Erfahrungen synthetisch zu neuen Arzneikörpern von bestimmter Beschaffenheit gelangen kann. Wer sich für dieses Studium interessiert, sei er Chemiker oder Mediziner, dem sei dies Buch angelegentlichst empfohlen. Reichhaltiges Quellenmaterial nebst einem guten Autoren- und Sachregister ist beigefügt. In dem Kapitel „Kampfer und Terpene" sind einige Druckfehler enthalten, die den chemisch nicht vorgebildeten Leser etwas verwirren können: Die Formel für Citral (S. 646) ist unrichtig angegeben; ferner ist S. 654 der Absatz über Terpineol und Terpinhydrat nach der chemischen Seite etwas verunglückt.

E. Deussen.

Die Alkoholfrage vom physiologischen, sozialen und wirtschaftlichen Standpunkte. Von Dr. Adolf Cluß, o. ö. Prof. der land- und forstwirtschaftlichen chemischen Technologie an der k. k. Hochschule für Bodenkultur und Rat des k. k. Patentgerichtshofes in Wien. Berlin, Verlagsbuchhandlung Paul Parey 1906. M 2.50

In der vorliegenden Schrift sucht der Verf. darzutun, daß ein mäßiger Alkoholgenuß vom physiologischen, wie auch vom sozialen Standpunkte nicht nur nicht schädlich wirkt, sondern geradezu erwünscht ist. Er erklärt jene Bestrebungen, die sich gegen den Alkoholmißbrauch richten, für berechtigt, erblickt aber in den weit über das Ziel hinausschießenden Bestrebungen der Abstinenzfanatiker (mit Ottomar Rosenbach) eine ebenso große soziale und wirtschaftliche Gefahr, wie sie der Alkoholismus selbst in sich trägt. Wie Verf. gerade die Abstinenzler, die Nüchteristen bekämpft, mit welchen Waffen, vom leichten Spott bis zum schwersten Vorwurf, er ihnen auf den Leib rückt, ist recht fesselnd zu lesen und wird jedes alte Burschenherz erfreuen, ja, es läßt es einen beinahe vergessen, daß die Schrift im Grunde ja auch eine Tendenz hat. Verf. gestattet sich verschiedentlich kleine Seitensprünge, die zweifellos für manchen Außen-

Digitized by Google

stehenden aber auch sehr interessant zu lesen sind (wie z. B. S. 85—86 die Kellnerinfrage, S. 91—92 die Trinksitten der Studenten, namentlich in dem Korps, dem der Verf. angehört u. a.). Besonders empfehlen möchte ich allen, die es hören wollen, die „Regeln der Mäßigkeit" (auf S. 68), und namentlich darunter Nummer 9 aufmerksam zu lesen. — Als ich — im allgemeinen recht befriedigt — die Clußsche Schrift aus der Hand legte, fiel mein Blick auf ein Referat über eine Arbeit von Dr. Georg Rosenfeld über den Alkohol als Nahrungsmittel in Nr. 8 der deutschen medizinischen Wochenschrift. Da mußte ich denn erbleichend lesen, daß der Alkohol für den Gesunden ein Gift ist und Muskelkraft, Herz und Psyche ungemein schädigt: Intelligenzabnahme ungefähr 25%. Ich glaube, die Menschheit würde zu intelligent werden, wenn wir alle keinen Tropfen Wein oder Bier mehr trinken würden! *Wohlgemuth.*

Kurzer Abriß der Elektrizität. Von Prof. Dr. L. Graetz. Vierte Auflage. Verlag von J. Engelhorn, Stuttgart. Geb. M 3.—

Es ist kaum nötig, zum Lobe dieses weitverbreiteten Buches etwas zu sagen. Wir möchten es aber unseren in der Technik stehenden Fachgenossen, die häufig in Berührung mit der Elektrizität kommen und nicht Zeit gehabt haben, ihre physikalischen Kenntnisse dauernd auf dem Laufenden zu halten, besonders warm empfehlen. Die Darstellung ist so klar, wird durch so vorzügliche, teils schematische, teils perspektivische Zeichnungen unterstützt, daß man beim Lesen das Gefühl hat, alles das sei selbstverständlich, was doch eigentlich Resultate einer Jahrzehnte langen Forschertätigkeit ist. *R.*

Betrieb von Fabriken. Von Dr. F. W. R. Zimmermann, Geh. Finanzrat in Braunschweig, A. Johanning, Fabrikdirektor in Baden-Baden, von Frankenberg, Stadtrat in Braunschweig, und Dr. R. Stegemann, Regierungsrat in Braunschweig. Verlag von B. G. Teubner in Leipzig 1905. M 8.—

Im Verlage von B. G. Teubner in Leipzig erscheinen seit kurzem unter der Leitung des bekannten Volkswirtschaftlers Dr. van der Borght, Präsidenten des Statistischen Amtes in Berlin, Handbücher für Handel und Gewerbe. Diese sollen „dem Kaufmann und Industriellen ein geeignetes Hilfsmittel bieten, um sich rasch und zuverlässig auf den Gebieten der Handels- und der Industrielehre, der Volkswirtschaft und des Rechts, der Wirtschaftsgeographie und der Wirtschaftsgeschichte ein wohlbegründetes Wissen zu erwerben, wie es die erhöhten Anforderungen des modernen Wirtschaftslebens notwendig machen". Zu diesen Handbüchern gehört das vorliegende Buch, das den Betrieb von Fabriken behandelt. Um diesen Gegenstand, der, dem Wesen einer modernen Fabrik („kapitalistisches Produktionsunternehmen" S. 2) entsprechend, Kenntnisse und Erfahrungen nach den verschiedensten Seiten hin voraussetzt, möglichst erschöpfend zu erörtern, haben sich vier Männer vereinigt. Zuerst bespricht Geh. Finanzrat Dr. Zimmermann-Braunschweig die geschichtliche Entwicklung und die volkswirtschaftliche Bedeutung der Fabriken. Diesem einleitenden Abschnitt folgt ein solcher über die Organisation des Betriebes, von Fabrikdirektor A. Johanning in Baden-Baden verfaßt. In drei weiteren Abschnitten behandelt Stadtrat von Frankenberg in Braunschweig die besonderen gesetzlichen Bestimmungen für den Fabrikbetrieb, ferner die Versicherung des Unternehmers gegen Feuersgefahr, Haftpflicht usw. und die Arbeiterversicherungsgesetze. Der letzte Abschnitt endlich hat Regierungsrat Dr. R. Stegemann in Braunschweig zum Verfasser, der uns ein reiches Material über Betriebseinrichtungen für die Wohlfahrt der Arbeiter vor Augen führt. Alle Abschnitte sind trotz der knappen Darstellung erschöpfend, übersichtlich und klar geschrieben; das Buch bringt eine Fülle von Einzelheiten, wie sie bisher in ähnlicher Weise noch nicht zusammengestellt sind. Ich möchte hier — ohne aber den anderen Abschnitten etwa einen gleichen Wert, eine gleiche Bedeutung absprechen zu wollen — nur die von Direktor Johanning am Schlusse seiner Ausführungen über die Organisation des Betriebes gegebene Zusammenstellung von 74 Formularen hervorheben, ferner die Wohlfahrtseinrichtungen für Arbeiter (S. 394—432). Wir finden in dem vorliegenden Buche reiche Erfahrungen niedergelegt, die tüchtige Fachmänner in langjähriger Tätigkeit erworben haben. Was z. B. Stegemann auf S. 386 und 387 über den Wert und die Bedeutung der Wohlfahrtspflege sagt, wird jeder, der auf diesem Gebiete Erfahrungen hat, Wort für Wort (abgesehen vielleicht von einigen schönen Wendungen wie „Attraktionen immaterieller Art" — arme deutsche Sprache!) unterschreiben. Und wie berechtigt (wenn auch stilistisch nicht gerade zur Nachahmung zu empfehlen) sind die Ausführungen Johannings auf S. 44, mit denen ich meine Anzeige hier schließen möchte: „Wohl dem industriellen Unternehmen, an dessen Spitze ein tüchtiger, vornehm denkender, gerecht und wohlwollend handelnder, umsichtiger Direktor steht, der, bar jeder Autokratie, die freie Entwicklung der individuell schaffenden Kraft nicht nur gestattet, vielmehr unter seinen Mitarbeitern und Beamten zur Entfaltung zu bringen versteht, statt zu verlangen, daß alles sich seinen Ansichten unterordnet und ihm und seinem Ehrgeiz in Unterwürfigkeit schmeichelt, wodurch das Selbstgefühl eines rechtlich denkenden Menschen verletzt und jedwedes Streben nach Entfaltung der jedem Menschen innewohnenden Leistungsfähigkeit schon im Keime erstickt wird." — Das Buch sei allen Fachgenossen empfohlen, es sollte in keiner Fabriksbücherei fehlen. *Wohlgemuth.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 23./4. 1906.

6b. D. 15 727. Verfahren und Einrichtung zur ununterbrochenen **Maische- und Würzeherstellung** mit nur drei Hauptgeschirren. Zus. z. Pat. 135 538. Deutsche Kapitalversorgungs-Bank, G. m. b. H., Köln a. Rh. 23./3. 1905.

6d. N. 7724. Sterilisierbares Gefäß zur Aufnahme größerer Flüssigkeitsmengen, insbesondere von **Bier**, bestehend aus einer äußeren, zweckmäßig aus Eisen bestehenden Schale, aus einem gläsernen Einsatz und einer zwischen beiden befindlichen Zementschicht. Leopold Nathan, Zürich. 8./3. 1905.

Klasse:

10*b*. S. 19 487. Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger **Briketts** mittels wasserlöslicher Bindemittel. Zus. z. Pat. 158 497. Sächsische Bankgesellschaft Quellmalz & Co., Dresden. 25./4. 1904.

12*o*. B. 39 675. Verfahren zur Darstellung von **Anthracenderivaten.** (B). 5./4. 1905.

12*o*. W. 23 434. Verfahren zur Darstellung von **Jodmethyl** und **Jodäthyl.** Dr. Weinland und Dr. Karl Schmid, Tübingen. 16./2. 1905.

12*p*. C. 14 024. Verfahren zur Darstellung der 5-**Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.** Zus. z. Anm. C. 13 534. (C). 23./10. 1905.

12*q*. F. 19 686. Verfahren zur Darstellung von **Arylaminoanthrachinonen** und deren Derivaten. (By). 9./1. 1905.

12*q*. Z. 4331. Verfahren zur Herstellung eines **lecithinhaltigen** Präparates bzw. zur Gewinnung von freiem Lecithin. Dr. Ernst Ziegler, Charlottenburg. 16./9. 1904.

22*d*. T. 10 789. Verfahren zur Darstellung rötlicher **Schwefelfarbstoffe.** Dr. Viktor Traumann, Würzburg. 7./11. 1905.

23*a*. G. 21 967. Apparat zur Gewinnung von **Fett** aus Abwässern. Zus. z. Pat. 126 672. Gesellschaft für Abwasserklärung m. b. H., Berlin. 7./10. 1905.

24*e*. D. 15 629. Schwingbar und auswechselbar auf hohlen Drehzapfen gelagerter **Gaserzeuger.** Louis Alexandre David, Barcelona, Spanien. 20./2. 1905.

24*e*. St. 9495. **Gaserzeuger** mit in der Feuerzone des Schachtes behufs Verhinderung des Ansetzens von Schlacke eingesetzten Kühlkörpern. Thomas Stapf, Ternitz, N.-Österr. 15./4. 1905.

42*l*. F. 19 300. Verfahren zur volumetrischen **Milchfettbestimmung** durch alkalische Lösungen. Paul Funke & Co., Berlin. 15./9. 1904.

74*b*. O. 4954. Vorrichtung zum Anzeigen des Vorhandenseins fremder **Gase** in der atmosphärischen Luft. Wilhelm Otto, Zürich. 28./8. 1905.

78*c*. R. 19 197. Verfahren zur Herstellung eines rauchschwachen **Schießpulvers.** Oskar Robrecht, Berlin. 28./1. 1904.

80*b*. N. 7617. Verfahren zur Herstellung einer aus der Mischung von Bruchsteinen mit Teer oder dgl. hergestellten **Pflastermasse.** The Northern Quarries, Company Limited, Grange-over-Sands, England. 28./12. 1904.

80*b*. W. 23 225. Verfahren zur Herstellung harter, feuerbeständiger **Tonwaren.** Dick B. Williams, Bordentown, und Joseph R. Stauffer, Scottdale. V. St. A. 31./12. 1904.

Reichsanzeiger vom 26./4. 1906.

8*a*. B. 40 843. Verfahren zum **Färben** von Bekleidungsstücken. Max Becke, Höchst a. M. 4./9. 1905.

8*a*. B. 41 261. Vorrichtung zum **Imprägnieren** von Dachpappe. Bergische Dachpappen- und Teerprodukten-Fabrik Gottfr. Aug. Nebeling & Comp., G. m. b. H., Remscheid, Stockden. 26./10. 1905.

8*i*. J. 8477. Verfahren zur Behandlung von **Seide** mit Metallsalzen und mit Eiweißstoffen. Jochen Silk Weighting Company, Neu-York. 6./6. 1905.

10*a*. B. 40 670. Anlage zum Ausdrücken des **Koks** aus Koksöfen. Bochumer Eisenhütte Heintzmann & Dreyer, Bochum, Westf. 9./8. 1905.

10*a*. H. 31 830. Verfahren, gasreiche **Brennstoffe** durch Austreibung der leichtestflüchtigen Bestandteile unter hohem Gasdruck zu verbessern. Zus. z. Pat. 161 952. Otto Hörenz, Dresden-A. 21./11. 1903.

12*g*. K. 28 905. Verfahren zur **Reduktion** organischer und anorganischer Verbindungen. Dr. Sigmund Kapff, Aachen. 9./2. 1905.

12*m*. C. 13 685. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von **Tonerde** und **Alkalithiosulfat** durch Glühen von Bauxit oder ähnlichen tonerdehaltigen Materialien mit Alkalisulfat und Kohle. Dr. Adolf Klemm, Mannheim. 7./6. 1905.

12*q*. A. 11 572. Verfahren zur Darstellung von **Arylanthranilsäuren.** (A). 8./12. 1904.

12*q*. B. 40 082. Verfahren zur Darstellung von **Thioderivaten** des **Hydrochinons** sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten. (B). 25./5. 1905.

12*q*. B. 41 411. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von **Aminen.** C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 13./11. 1905.

12*q*. C. 13 453. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen arylierten **Diaminonaphtalin-6,8-disulfosäuren.** (C). 8./3. 1905.

12*q*. P. 16 940. Verfahren zur Darstellung von **1-Diazo-2-naphtoldi-** und **-trisulfosäuren.** (Kalle). 11./1. 1904.

15*k*. N. 6856. Verfahren zum Abdruck von **Hochdruckformen.** Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Steglitz bei Berlin. 11./8. 1903.

18*c*. A. 11 720. Verfahren zur Herstellung von **Stahl** aus gewöhnlichem, schmiedbarem Eisen und geringen Stahlsorten. Fritz André, Haardt bei Neustadt a. Haardt. 25./1. 1905.

21*g*. B. 41 214. Verfahren zur Aufbewahrung von **Radiumemanation.** Dr. Peter Bergell, Berlin. 21./10. 1905.

22*e*. F. 21 222. Verfahren zur Darstellung von blauen **Farbstoffen** der Chinolingruppe. Zus. z. Anm. F. 20 448. (M). 29./1. 1906.

23*b*. C. 13 486. Verfahren zur Gewinnung von in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen harzartigen **Produkten** aus **Harzölen.** Zus. z. Pat. 163 446. Chemische Fabrik Flörsheim. Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. 20./3. 1905.

24*b*. K. 28 062. Verfahren zum **Zerstäuben** von überhitzten **Flüssigkeiten.** Gebr. Körting, A.-G., Linden bei Hannover. 17./9. 1904.

24*b*. K. 28 304. **Zerstäubungsdüse** für überhitzte Flüssigkeiten. Zus. z. Anm. K. 28 062. Dieselben. 5./11. 1904.

24*e*. B. 42 113. **Gaserzeuger** mit einer oberen und einer unteren Feuerstelle zum Vergasen bituminöser Brennstoffe. Wilhelm Brandes, Trollhättan, Schweden. 1./2. 1906.

26*a*. H. 36 855. **Teervorlage** für Gasretortenöfen mit in die Sperrflüssigkeit tauchender Scheidewand. Gustav Horn, Braunschweig. 9./1. 1906.

26*a*. T. 9621. Verfahren zur Erzeugung eines kohlenstoffreichen permanenten **Mischgases** durch Ölgaserzeugung unter Zuführung von Wassergas. Adam Teodorowicz, Lemberg. 21./4. 1904.

26*c*. R. 20 350. Vorrichtung zur Erzeugung eines **carburierten Gasgemisches,** bei der ein Wasserstoffentwickler innerhalb der einen porösen Stoff enthaltenden und von Luft durchzogenen Carburierkammer angeordnet ist. William Henry Russell und Georg Ellsworth Russell, Jersey City, V. St. A. 3./11. 1904.

Digitized by Google

Klasse:

26d. A. 12 836. Verfahren zur Weiterbeförderung und gleichzeitigen Wiederbelebung auszuwechselnder **Reinigungsmasse** von Gasreinigern. Carl Asbeck, Köln. 7./2. 1906.

26d. B. 41 826. **Doppelgaswascher** zur Naphtalin- und Ammoniakabscheidung. Berlin Anhaltische Maschinenbau A.-G., Berlin. 30./12. 1905.

29a. B. 40 582. **Ramieentholzer.** Hubert J. Boeken, Düren Rheinl. 27./7. 1905.

29b. L. 20 023. Verfahren zur Herstellung künstlicher, glänzender **Fäden.** Zus. z. Anm. L. 19 444. Société Générale de la Soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme Brüssel. 3./9. 1904.

39b. E. 8876. Verfahren zur Herstellung einer in neutralen, sauren oder alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen plastischen **Masse** aus **Kasein** durch Behandlung mit Säuren. Eborit Gesellschaft m. b. H., Berlin. 15./12. 1902.

40c. L. 20 303. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von **Silber** und **Zinn** aus Erzen, Erzeugnissen der Metallurgie und Metallotechnik, Nebenprodukten und Abfällen der Industrie usw. Carl Luckow, Köln. 23./11. 1904.

53i. D. 14 193. Verfahren zur Darstellung eines als **Nährmittel** dienenden **Kleberproduktes.** Vasile Dumitriu, Bukarest. 10./12. 1903.

61a. G. 20 511. Chemischer **Handfeuerlöscher** mit Griffhenkel an dem tragbaren Behälter. W. Graaf & Co., G. m. b. H., Berlin, und Hans Mikorey, Schöneberg. 31./10. 1904.

78c. W. 23 024. Verfahren zur Herstellung von **Knallquecksilberzündsätzen.** Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., Berlin. 24./11. 1904.

80a. M. 27 358. Schlagpresse zur Herstellung von **Kunststeinen** aus Zement, Kalk und dgl. Zement-Sandmauerstein-Maschinen-Fabrik „Goldregen" Semmy Meyer und Alfred Nachmann, Hamburg. 20./4. 1905.

80b. St. 9871. Verfahren zur Herstellung einer für Brennerteile geeigneten **Masse** aus gepulvertem **Speckstein.** Jean Stadelmann & Co., Nürnberg. 6./11. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Benzospirin für pharmazeutische Produkte. F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenznach (Baden).

Blenda für Trockenstoffe usw. Sächsische Farbwerke, G. m. b. H., Dresden-A.

Clavin für chemisches Präparat zu medizinischen Zwecken. Fa. E. Merck, Darmstadt.

Digestif Pascoe für Verdauungstee usw. A. F. H. Pascoe, Homburg v. d. Höhe.

Dr. Frasers Wish Tablets Fraserin für pharmazeutische Präparate und Heilmittel. W. Wunsch jun., Aachen.

Gammin für Seifen, Haut- und Zahnmittelpflege usw. L. Gamm & Sohn, Königsberg i. Pr.

Ghazia für Parfümerien und kosmetische Präparate usw. Eau de Cologne- und Parfümerie-Fabrik „Glockengasse Nr. 4711" von Ferd. Mülhens, Köln a. Rh.

Haemasid für pharmazeutisches Präparat. Reinhold Trommsdorf, Erfurt.

Kafir für Arzneimittel, pharmazeutische Präparate und diätetische Präparate. F. Ad. Richter & Cie., Rudolstadt.

Klarissa für Farben. Max Hügel, Erfurt.

Sapolit für Seifen und Seifenpulver. Hoffmann & Krügel, Cöthen i. Anhalt.

„Sapi" Fleisch-Suppengrün-Extrakt für Extrakte aus Fleisch, Suppenkräutern und Gewürzsalzen. „Centaur", chemisch-technische Fabrik, Inhaber Max Brückner, Berlin.

Serpinol für Farben, insbesondere Emaillefarben. A.-G. für Asphaltierung und Dachbedeckung vorm. Johannes Jeserich, Hamburg.

Patentliste des Auslandes.

Bezeichnen von **Aluminium.** Betts. Engl. 7277/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Oxydierung und Färbung oder Emaillierung von **Aluminiumgegenständen.** Dr. Albert Lang, Karlsruhe. Österr. A. 4540/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von **Ammoniak.** John A. Lyons und Edward C. Broadwell, Chicago, Ill. Amer. 816 928. (Veröffentl. 3./4.)

Herstellung von **Anthrachinonderivaten.** (By). Frankr. 362 140. (Ert. 29./3.—3./4.)

Neue **Anthrachinonfarbstoffe.** (By). Engl. 12 756/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Behandlung von **Arsenchlorür** zur Gewinnung von arseniger Säure. Raschen, Wareing und United Alkali Co. Engl. 16 930 und 17 887/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Behandlung von arsenhaltiger Schwefelsäure zur Abscheidung von **Arsenik** und Gewinnung von Arsenchlorür. Dieselben. Engl. 16 929/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Sammeln von **Arsenik** bei der Behandlung widerspenstiger Erze. Atkinson. Engl. 28 992a/1904. (Veröffentl. 26./4.)

Asphaltzement. Walden. Engl. 14 709/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Darstellung von **Azofarbstoffen.** (By). Österr. A. 6056/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung einer **Bisulfitverbindung** des Farbstoffes des Patents 304 694. (M). Frankr. 361 322. (Ert. 29./3.—3./4.)

Schmelzen von **Bleierzen.** William Valentine und Anson G. Betts, Troy, N. Y. Amer. 816 764. (Veröffentl. 3./4.)

Schmelzen von **Bleisulfid.** Anson G. Betts, Troy, N. Y. Amer. 816 772/1903. (Veröffentl. 3./4.)

Darstellung von **Chinizarin.** (By). Österr. A. 3861/1905. (Einspr. 15./6.)

Verwendung von überhitztem **Dampf** zur Herstellung und Destillation harziger Stoffe. Guignard & Lestandie. Frankr. 362 264. (Ert. 29./3.—3./4.)

Dephlegmator. Franciszek Latawiec, Siebieczow bei Sokal (Galizien). Österr. A. 4719/1905. (Einspr. 15./6.)

Darstellung von 1 : 2 : 4-**Dichlornitrobenzol.** K. Oehler, Offenbach a. M. Österr. A. 6877/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von emailliertem **Eisenblech.** Macfarlane. Engl. 11 996/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Entschwefelung von **Eisenverbindungen.** T. C. King. Frankr. 362 145. (Ert. 29./3.—3./4.)

Elektroden für elektrolytische Apparate. Kellner, Kellner, Kellner, Kellner & Kellner. Engl. 24 538/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Kontinuierliche **Elektrolyse.** Rambaldini. Engl. 8039/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Verfahren und Apparat zum Behandeln von **Erzen.** Hendryx. Engl. 1916/1905. 1928/1905 (Veröffentl. 26./4.)

Digitized by Google

Vorbehandlung von widerspenstigen **Erzen.** Atkinson. Engl. 28 992/1904. (Veröffentl. 26./4.)

Explosivmischung. Milton S. Talbot, Durban, Natal. Amer. 816 830. (Veröffentl. 3./4.)

Herstellung eines die Enzyme des Malzes enthaltenden **Extraktes.** Dr. Franz Koritschoner, Münster. Österr. A. 5230/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung künstlicher **Fäden.** Fr. Friedrich Todtenhaupt, Köln-Ehrenfeld. Österr. A. 4019/1905. (Einspr. 15./6.)

Mischung zum **Färben** oder Malen. Robert W. Cornellison, Blumfield, N. J. Amer. 816 648. (Veröffentl. 3./4.)

Nicht brennbarer **Farbe-** und **Firnisabzieher.** Carleton Ellis. Amer. 817 141. Übertr. Chadeloid Chemical Co., Neu-York. (Veröffentl. 3./4.)

Herstellung von Zwischenprodukten und schwefelhaltigen **Farbstoffen.** (B). Engl. 15 763/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Gewinnung spinnbarer **Fasern** aus Schilf, Binsen und dgl. Dr. Fritz Fuchs, Wien. Österr. A. 1449/1905. (Einspr. 15./6.)

Wasserdichtmachen von **Faserstoffen,** wie Gespinsten, Geweben, Leder, Papier und dgl. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. Österr. A. 5918/1905. (Einspr. 15./6.)

Apparat zur Gewinnung von **Fetten** und dgl. Kremer und Ges. für Abwasserklärung. Engl. 23 670/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Maschine zur Herstellung von **Feueranzündern.** The Ashton Perfect Firelighter Co. Ltd., Battersea (Grafschaft London). Österr. A. 5773/1904. (Einspr. 15./6.)

Chemischer **Feuerlöscher.** W. Graaff & Co. Engl. 2539/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Apparat zum **Filtrieren** von feiner Kohle und dgl. enthaltenden Flüssigkeiten. Craig, Craig und Craig. Engl. 9466/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Vorrichtung zum ununterbrochenen Vermischen zweier **Flüssigkeiten** in abgrenzbaren Mengen. August Schmitz, Aachen. Österr. A. 6544/1905. (Einspr. 15./6.)

Masse für **Formen.** Joseph G. Weyer, Providence, N. J. Amer. 816 833. (Veröffentl. 3./4.)

Herstellung konzentrierter **Fruchtsäfte** und Extrakte. O. Volz. Frankr. 362 247. (Ert. 29./3.—3./4.)

Herstellung von **Fuselöl** und Bestandteilen desselben. Ehrlich. Engl. 6640/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Verfahren und Vorrichtung zum Durchfeuchten von **Garn.** Baumwollspinnerei Brodetz, Kuffler & Reichel, Wien. Österr. A. 4911/1905. (Einspr. 15./6.)

Verfahren zur Herstellung von **Gas.** Leon P. Lowe, San Francisco, Cal. Amer. 817 126. (Veröffentl. 3./4.)

Gasbereitung unter Verwendung von stehenden Retorten. Deutsche Continental Gas-Gesellschaft und Dr. Julius Bueb, Dessau. Österr. A. 158/1904. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von beständigen **Gasen.** Alexandre Auguste Eveno, Neuilly-sur-Seine. Österr. A. 3182/1905. (Einspr. 15./6.)

Abscheidung von Staub aus **Gasen.** Thwaite. Engl. 23 378/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Befreiung von **Gasen** von suspendiertem Staub. Kestner. Engl. 9548/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Verfahren zur Trennung von **Gasen.** F. Capron. Frankr. 362 153. (Ert. 29./3.—3./4.)

Massen zur Herstellung unschädlicher **Getränke.** Brodrick. Engl. 15 079/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Glasersatzmittel. Carl. Engl. 8616/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung eines elektrischen **Glühkörpers.** Siemens & Halske, A.-G., Berlin. Österr. A. 4931/1904. (Einspr. 15./6.)

Glühkörper für elektrische Glühlampen. Dieselben. Österr. A. 3053/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von elektrischen **Glühkörpern** und deren Verbindung mit den Einführungsdrähten mit Hilfe von plastischen Massen aus Metallen im kolloidalen Zustande. Dr. Hans Kuzel, Baden bei Wien. Österr. A. 429/1904; 6792/1904; 4111 1905; 4138/1905; 10/1906; 311/1906. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von stromleitenden, metallischen Verbindungen zwischen Glühfäden und Stromzuführungsdrähten bei elektrischen **Glühlampen.** Derselbe. Österr. A. 4151/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung geschichteter **Graphitblöcke.** The Morgan Crucible Co. Ltd., Battersea (England). Österr. A. 2691/1905. (Einspr. 15./6.)

Zerlegung der **Halbtöne** für photomechanische Reproduktion. Robert Sands, Sidney. Österr. A. 4452/1904. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von **Hochofenwindformen.** Fritz Hundt, Birlenbacherhütte i. W. Österr. A. 4934/1905. (Einspr. 15./6.)

Konservierung von **Holz.** Poulsen. Engl. 1325/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung von **Indigopaste.** (B). Engl. 1954/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Darstellung acetylierter **Indophenole.** (A). Österr. A. 4624/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung von **Indophenolsulfosäure.** Eduard und Eugen Oehler. Engl. 7838/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Verwendung von **Kautschukabfall.** Soc. en Commandite par actions Lichelin et Cie. Engl. 5486/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Dasselbe. Soc. Michelin & Cie. Frankr. 361 300. (Ert. 29./3.—3./4.)

Herstellung von **Ketonsulfoxylaten.** (M). Engl. 4073/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung poröser **Kunststeine** und anderer poröser Körper. Heinrich Schmidt, Langebrück. Österr. A. 2523/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung eines roten **Küpenfarbstoffs.** Ges. für chemische Industrie in Basel. Engl. 4687/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von **Kupfer.** Borchers, Günther & Franke. Engl. 19 638/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung roter, lichtechter **Lacke.** (C). Frankr. 361 313. (Ert. 29./3.—3./4.)

Apparat zum Gerben von **Leder.** Henry de Marneffe, Lüttich. Amer. 816 670. (Veröffentl. 3./4.)

Künstliches **Leder.** Frau Joseph Guillot. Frankr. 362 170. (Ert. 29./3.—3./4.)

Verfahren zur Erhöhung des **Leitungswiderstandes** von Metallen, insbesondere von Glühkörpern aus schwer schmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen. Dr. Hans Kuzel, Baden bei Wien. Österr. A. 926/1905. (Einspr. 15./6.)

Verfahren, **Lithopon** lichtbeständig zu machen. Ephraim. Engl. 7819/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Digitized by Google

Magnesiumperborat. Otto Liebknecht, Frankfurt a. M. Amer. 816 925. Übertr. The Roessler & Hasslacher Chemical Co., Neu-York. (Veröffentl. 3./4.)

Abscheiden und Aufarbeiten von **Magnesiumsulfat** bei der Herstellung von Essigsäure mittels Magnesiumsacetats. Garroway. Engl. 6798/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Haltbarmachung von diastatischen **Malzextrakten** durch Überführung derselben in feste Form. Isidor Pollak, Wien. Österr. A. 5625/1905. (Einspr. 15./6.)

Nachahmung von **Marmor.** Roß. Engl. 6536/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Vorrichtung zum Auslaugen von **Metallen** aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen. Ganz & Co., Eisengießerei- und Maschinen-Fabrik, A.-G., Ratibor. Österr. A. 5756/1905. (Einspr. 15./6.)

Entgasen von **Metallen,** insbesondere Eisen und Stahl mittels eines luftleeren bzw. luftverdünnten Raumes. Franz Hatlanek, Poldihütte in Kladno. Österr. A. 5528/1905. (Einspr. 15./6.)

Verfahren und Apparat zur Konzentrierung und Konservierung von **Milch.** C. Joanne und E. Borde. Frankr. 362 248. (Ert. 29./3. bis 3./4.)

Verfahren und Vorrichtung zur Trennung metallischer **Mineralien** vom Gang unter Verwendung von Öl und Wasser. Henry Livingstone Sulman und Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard, Londen, und John Ballot, London. Österr. A. 1030/1905. (Einspr. 15./6.)

Konservierung flüssiger **Nährmittel.** Soc. „Le Lait". Engl. 7936/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Behandlung von Grütze oder ähnlichem Material zur Gewinnung eines **Nährmittels.** Gilkeson. Engl. 496/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung eines **Nährmittels** aus isländischem Moos. Hansteen. Engl. 9195/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Apparat zum Sterilisieren, Konservieren und Behandeln von **Nahrungsmitteln** mit Gasen, Flüssigkeiten und organischen Stoffen. Hemming. Engl. 29 543/1904. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung von **Nitroglycerinsprengstoffen.** Deutsche Sprengstoff A.-G. Engl. 14 958/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Metallurgischer **Ofen.** George H. Benjamin, Neu-York. Amer. 817 099. (Veröffentl. 3./4.)

Ofen. Soc. An. des Procédés Maslin-Thery. Engl. 9056/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Neuerungen an metallurgischen **Öfen.** Soc. An. des Gazogènes sous Pression. Frankr. 362 268. (Ert. 29./3.—3./4.)

Gewinnung ätherischer **Öle** der Blüten, besonders des Hopfens. L. Nathan. Frankr. 362 252. (Ert. 29./3.—3./4.)

Herstellung von **Ölfarbe.** Herisson. Engl. 9480/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Gewinnung von ölfreien, wachsartigen **Paraffinen** aus Mineralölen. William Mac Garvey, Wien, und Sigm. Stransky, Kralup. Österr. A. 3993/1904. (Einspr. 15./6.)

Graphitieren von **Phonogrammwalzen.** Albert Sosnitza, Namslau, Preuß. Schlesien. Österr. A. 2278/1905. (Einspr. 15./6.)

Darstellung der in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen organischen **Phosphorverbindungen** in Form der freien Säure. Dr. Swigel Posternak, Paris. Österr. A. 3485/1905. (Einspr. 15./6.)

Maschine zum Kopieren von **photographischen Bildern** und dgl. Clarke. Engl. 25 040/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung von **Quarzglas** aus Quarzsand und dgl. Jacob Bredel, Höchst a. M. Amer. 816 707/816 708. (Veröffentl. 3./4.)

Reduktionsmittel zur Verwendung in der Photographie. Harry E. Smith, London. Amer. 816 751. (Veröffentl. 3./4.)

Verfahren und Vorrichtung zum Ausscheiden von Vorlaufprodukten aus **Rohspiritus.** Max Strauch, Neiße (Schles.). Österr. A. 2548/1905. (Einspr. 15./6.)

Behandlung von **Säugetiergallen** zur Extraktion eines organischen, gärungshemmenden Produkts. H. Nepper. Frankr. 362 224. (Ert. 29./3.—3./4.)

Darstellung des **Salicylsäuremethylesters.** Dr. Bertrand, Bibus, und Dr. Rudolf Scheuble, Wien. Österr. A. 2022/1905. (Einspr. 15./6.)

Behandlung von **Schlacke** und Apparat hierzu. Ridley. Engl. 9249/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Masse zur Herstellung von **Schmelzofenformen** und Lötplatten für Edelmetalle. Franz Schmickl, Wien. Österr. A. 5284/1905. (Einspr. 15./6.)

Herstellung neuer **Schwefelfarbstoffe.** (A). Engl. 19 186/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung von **Schwefelsäure.** Rudolf Knietsch. Amer. 816 918. Übertr. General Chemical Co. (Veröffentl. 3./4.)

Verfahren und Apparat zum Kühlen von **Seifenlösungen.** Jürgens. Engl. 18 666/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Verdampfen von **Sole** bei gleichzeitiger Gewinnung hochgespannten Dampfes. Eugen Moll, Linden bei Hannover. Österr. A. 3588/1905. (Einspr. 15./6.)

Neuerungen in der Herstellung von **Stahl** für Schienen. C. P. Sandberg. Frankr. 362 240. (Ert. 29./3.—3./4.)

Herstellung, Zucht und Verteilung von **stickstoffbildenden Organismen.** George H. Earp-Thomas, Wellington, Neuseeland. Amer. 816 850. (Veröffentl. 3./4.)

Herstellung eines Materials für **Treibriemen.** Soc. Civile d'Etudes de l'Indechirable Grimson. Engl. 21 267/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Verspinnen von **Viskose.** Soc. Française de la Viscose. Engl. 8045/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Direkte Herstellung gefärbter **Zellulosegegenstände.** Van den Bosch & Müller. Engl. 6942/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Herstellung von säurefesten undurchdringlichen **Zementen.** Richard Liebold, Weimar. Amer. Reissue 12 470. (Veröffentl. 3./4.)

Raffinieren von **Zink** und dgl. Callmann & Bormann. Engl. 3252/1906. (Veröffentl. 26./4.)

Gewinnung des **Zuckers** aus abgepreßten **Rübenschnitzeln.** Dr. Hans Rudolf Langen, Köln a. Rh. Österr. A. 5880/1904.

Klären der **Zuckersäfte.** J. R. Thomas und W. F. Howe. Frankr. Zus. 5846/353 568. (Ert. 29./3.—3./4.)

Maschine zur Herstellung von **Zuckerwaren.** Vosskühler. Engl. 26 334/1905. (Veröffentl. 26./4.)

Tagesordnung für die geschäftliche Sitzung

im Gewerbemuseum zu Nürnberg

am Donnerstag, den 7. Juni 1906, nachm. 2 Uhr.

1. **Geschäftsbericht des Vorstandes.**
2. **Jahresrechnung für 1905, Bericht der Rechnungsprüfer.**
3. **Haushaltungsplan für 1907.**
4. **Wahl eines Ehrenmitgliedes.**
5. **Vorstandswahl** (Neuwahl des Vorsitzenden und eines Beisitzers).
6. **Wahl von zwei Rechnungsprüfern.**
7. **Feststellung von Ort und Zeit der Hauptversammlung 1907.**
8. **Berichte des Vorstandes:**
   a) Vereinszeitschrift, Abrechnung für 1905 und Bericht über die Entwicklung der Zeitschrift im Jahre 1905. Referenten: Direktor Fritz Lüty, Prof. Dr. Rassow.
   b) Stellenvermittlung. Referent: Dr. Gustav Keppeler.
   c) Gebührenordnung. Referent: Prof. Dr. W. Fresenius.
   d) Gründung einer chemischen Reichsanstalt. Referent: Geheimrat Delbrück.
9. **Bericht des Kuratoriums der Hilfskasse über den Stand derselben.** Ref.: Dr. Kubierschky.
10. **Bericht über die von der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte ernannte Kommission zur Förderung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts an den höheren Schulen.** Referent: Prof. Dr. C. Duisberg.

10a. **Antrag des Vorstandes:**
Es wird beantragt, daß der Vorstandsrat bzw. die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker eine Kommission ernennt, welche zusammen mit dem Vorstande an der Hand des von der Unterrichtskommission der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran erstatteten Berichtes mit der Frage der Förderung des mathemathisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts an den deutschen Schulen sich zu beschäftigen hat.

11. **Antrag des Bezirksvereins Oberrhein:**
Es empfiehlt sich, den Mitgliedern des Vereins deutscher Chemiker von Vereinswegen unter Vermittlung der Geschäftsstelle rechtskundige Belehrung, Auskunft und Ratserteilung in allen ihre gewerblichen Rechtsverhältnisse (wie Anstellungsverträge usw.) betreffenden Fragen von prinzipieller Bedeutung zur Verfügung zu stellen. Es wird daher der Hauptvorstand ersucht, die Anstellung eines rechtskundigen Beirates in Erwägung zu ziehen.

11a. **Antrag des Bezirksvereins Frankfurt:**
Der Verein deutscher Chemiker beauftragt den Geschäftsführer, bei Streitigkeiten zwischen Versicherungsgesellschaften und Vereinsmitgliedern die Interessen der letzteren zu wahren, eventuell unter Zuziehung von Sachverständigen.

12. **Antrag des Bezirksvereins Frankfurt:**
Die Hauptversammlung wolle die Annahme folgender Resolutionen beschließen:
Die in Nürnberg tagende Hauptversammlung erkennt an, daß die Zeitschrift für angewandte Chemie in den letzten Jahren inhaltlich eine wesentliche Verbesserung erfahren hat. Sie ist aber auch der Meinung, daß die Zeitschrift einer weiteren Ausgestaltung bedarf, damit sie den Aufgaben, die sie als Organ des Vereins deutscher Chemiker zu erfüllen hat, vollkommen gerecht werden kann und einer weiteren Zersplitterung der Fachblätter entgegen zu wirken vermag. Zu dem Zwecke empfiehlt die Hauptversammlung dem Hauptvorstande folgende Maßnahmen zu veranlassen:
   1. Schärfere Sichtung des eingehenden Materials.
   2. Eine sorgfältigere Pflege des chemisch-technischen Teils mit Rücksicht darauf, daß die Publikationen analytischen Inhalts in der Zeitschrift einen sehr breiten Raum einnehmen und Artikel aus der chemischen Technik ziemlich selten erscheinen.
   3. Heranziehung und Erhaltung tüchtiger Mitarbeiter, insbesondere solcher mit chemisch-technischer Erfahrung.
   4. Wiederholte Aufforderung der Vereinsmitglieder, ihre literarischen Beiträge tunlichst dem Vereinsorgan zuzuwenden.
   5. Beschleunigung im Verfahren der Aufnahme eingesandter Beiträge.
   6. Vollständigere und schnellere Berichterstattung über alle bedeutungsvollen in das Gebiet der angewandten Chemie fallenden Ereignisse, wie auch über Sitzungen und Vorträge von Schwestergesellschaften des In- und Auslandes.

13. **Antrag des Märkischen Bezirksvereins:**
Der Verein deutscher Chemiker möge beschließen, daß der Hauptvorstand sowohl bei dem Reichstage als auch bei den Landtagen der Bundesstaaten baldmöglichst dahin vorstellig wird, daß entsprechend dem bereits auf der Hauptversammlung zu Mannheim 1904 einstimmig angenommenen Antrag „in den Ministerien die Bearbeitung der für die chemische Industrie und den Chemikerstand wichtigen Fragen Chemikern übertragen wird"; gleichzeitig soll der Hauptvorstand ersucht werden, sich mit solchen Abgeordneten, welche für die vorstehende Frage Interesse haben, direkt in Verbindung zu setzen, um hierdurch die Annahme des Antrages zu fördern.

Digitized by Google

14. **Antrag des Bezirksvereins Pommern:**
Der Vorstand des Hauptvereins wolle mit allen ihm zu Gebote stehenden Mitteln darauf hinzuwirken suchen, daß den Chemikern, die dem Verein deutscher Chemiker angehören, von den Unfallversicherungsgesellschaften die Infektionsklausel zugebilligt werde.

15. **Verschiedene geschäftliche Mitteilungen.**

Der Vorstand.

Programm

für die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker

am 6.—9. Juni 1906 in **Nürnberg.**

Mittwoch, den 6. Juni:

Nachmittags 2 Uhr: **Sitzung des Gesamtvorstandes im Grand Hôtel.**

Für die übrigen Teilnehmer **Besichtigungen:**

Gruppe 1: Siemens-Schuckert-Werke. Zeitdauer 2 Stunden.
Gruppe 2: Bleistiftfabrik von Schwanhäuser und Brauhaus Nürnberg. Zeitdauer 2 resp. 1½ Std.
Gruppe 3: Nistersche Kunstanstalt und Metall- und Lackierwarenfabrik vorm. Gebr. Bing, Abt. für vernickelte Tafelgeräte, sowie Musterlager für Spielwaren. Zeitdauer 1½ Std.

Abends 8 Uhr: **Begrüßungsabend in der Rosenau.**

Donnerstag, den 7. Juni:

Vormittags 9 Uhr: **Festsitzung im Gewerbemuseum.**

Eröffnungs- und Begrüßungsansprachen.
Festvortrag von Geheimrat Prof. Dr. von Bayer: „Die Anilinfarbstoffe".
Vortrag von Dr. Lehner, Zürich: „Über Kunstseide".
Vortrag von Prof. Dr. Stockmeier, Nürnberg: „Über Explosionen in der Aluminiumbronzefarbenindustrie".

Nachmittags 2 Uhr: **Geschäftliche Sitzung im Gewerbemuseum.**

Für die Damen: **Rundfahrt durch die Stadt.**

Abends 7 Uhr: **Festessen im Kulturvereinssaale.**

Freitag, den 8. Juni:

Vormittags: **Wissenschaftliche Vorträge im Gewerbemuseum** (genau wird Ort und Zeit der einzelnen Vorträge durch Tagesprogramm in Nürnberg bekannt gegeben).

Bis jetzt sind folgende Vorträge eingelaufen:

1. Prof. Dr. Fritz Haber, Karlsruhe: „Die optische Analyse der Industriegase".
2. Prof. Dr. A. Werner, Zürich: „Über die Valenzfrage".
3. Dr. Friedrich Raschig, Ludwigshafen: „Gedanken über Katalyse".
4. Prof. Dr. Paal, Erlangen: Thema vorbehalten.
5. Prof. Dr. Busch, Erlangen: „Neue Methoden zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Nitrozellulose".
6. Privatdozent Dr. E. Jordis, Erlangen: „Zur Chemie der Silikate".
7. Privatdozent Dr. A. Gutbier, Erlangen: Thema vorbehalten.
8. Dr. Ludwig Eger, München: „Die Prüfung und Begutachtung von Eisenbahnbetriebsmaterialien".
9. Dr. Otto Röhm, Stuttgart: „Aus der Fabrikation des Leuchtgases".
10. Dr. M. Neumann, Cronberg: „Zur Theorie des Gloverprozesses und die Möglichkeit der Fabrikation der Schwefelsäure in Türmen".
11. Direktor W. Bruno, Berlin: „Die Eigenschaften der Thoroxyde bei Verwendung von Kupferzellulose als Oxydträger bei der Fabrikation von Glühkörpern für Gasglühlicht".

Für die Damen ist die **Besichtigung des germanischen Museums** in Aussicht genommen.

Nachmittags: **Ausflug nach Erlangen,** Besichtigung des dortigen chemischen Universitätsinstituts, hieran anschließend Kellerfest in Erlangen.

Sonnabend, den 9. Juni:

Vormittags: **Besichtigungen.**

1. Gruppe: Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg A.-G. Zeitdauer 2 Stunden.
2. Gruppe: Städtisches Gaswerk. Zeitdauer 2 Stunden.
3. Gruppe: Bayer. Gewerbemuseum und Kgl. Verkehrsmuseum.

Nachmittags 2 Uhr: **Besichtigung der Jubiläums-Landesausstellung.**

Abends: **Geselliges Beisammensein in der Ausstellung.**

Außerhalb des offiziellen Programmes: **Sonntag,** den 10. Juni:

1. **Ausflug nach Rothenburg T.** zum Besuche des Festspieles.
2. **Ausflug nach Ranna** (oberes Pegnitztal in der fränkischen Schweiz). Besichtigung der im Bau begriffenen städtischen Wasserleitung und der Krottenseer Höhle.

Die Anzeige zur Beteiligung an einem dieser Ausflüge muß bereits mit derjenigen zur Beteiligung an der Hauptversammlung eingereicht werden.

Das Festkomitee.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig-R.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 19.** **11. Mai 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom am 26. April bis 3. Mai 1906 (Fortsetzung).
Allgemeiner Bericht II 833.
Abteilungssitzungen 845.
Lunge u. Berl: Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß (Fortsetzung) 857.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Eine chemische Reichsanstalt? — Arbeiterausschüsse in Preußen 869; Mineralienproduktion Queenslands im Jahre 1905; — Über den Arbeitsmarkt im März 1906; — Frequenz an den deutschen Technischen Hochschulen 870; — Deutsches Reich: Zollfreie Einfuhr von Quebrachoholz usw.; — Wien; — Handelsnotizen 871; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 873; — Patentlisten 875.

Verein deutscher Chemiker:

Adolph Emmerling † 879; — Bezirksverein Hamburg: Dr. med. Hirschstein: Erste Hilfe bei Unfällen im chemischen Laboratorium 880.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom

26. April bis 3. Mai 1906. (Fortsetzung.)

Allgemeiner Bericht II.

Am Sonnabend, den 28. April, sprach Sir W. Ramsay in einer allgemeinen Sitzung: *„Über die Reinigung der Abwässer"*.

Aus dem interessanten Vortrag sei hier folgendes mitgeteilt:

Die Bevölkerung der Erde nimmt immer mehr zu, und wenn wir auch noch nicht die Gesetze kennen, nach denen sich die Menschheit vermehrt, soviel ist doch vorauszusehen, daß immer größere Gebiete der Kultivierung zugänglich gemacht werden müssen, und daß die Ertragfähigkeit der schon kultivierten Gegenden immer mehr gesteigert werden muß, dadurch, daß man auf künstlichem Wege hinreichende Nahrung zu schaffen sucht. Von diesem Gesichtspunkt aus ergibt sich die ökonomische Bedeutung der elektrischen Verfahren zur Gewinnung des Luftstickstoffs, einerseits die Fabrikation des Calciumcyanamids durch Frank (vgl. S. 835) und das Birkeland-Eydesche Verfahren zur Oxydation des Luftstickstoffs andererseits; beide verfolgen das Ziel, die Absorption des Luftstickstoffs durch die Pflanzen zu erleichtern.

Ich für meinen Teil will von einem anderen Problem sprechen, dem ich schon viel Zeit gewidmet habe. Seit 1898 bin ich Mitglied einer Königlichen Kommission, welche die Aufgabe hat, eine Untersuchung zu veranstalten und Bericht zu erstatten über:

1. die Methoden zur Behandlung und Unschädlichmachung der Abwässer, eingeschlossen die Ablaufwässer der Fabriken und sonstiger industrieller Werke;
2. über die zur Annahme geeignetste Methode.

Ferner hat die Kommission Vorschriften auszuarbeiten, die sich auf die Behandlung und Nutzbarmachung der Abwässer beziehen.

Um den durch das Vieh dem Boden entzogenen Stickstoff zu ersetzen, gibt es vier Mittel. Erstens kann man die Kadaver und alle tierischen Überreste dem Boden direkt wieder zurückgeben. Diese primitive Methode ist jedoch nur auf dem Lande bei geringer Kultur möglich, und wird nur noch sehr selten in den zivilisierten Gegenden Europas angewandt. In China jedoch ist sie seit Jahrhunderten in Gebrauch gewesen.

Zweitens enthält die Atmosphäre geringe Mengen von Stickstoffverbindungen, welche durch den Regen dem Boden zugänglich gemacht werden und den Pflanzen zur Nahrung dienen. Nach den Untersuchungen von Lawes und Gilbert sind diese Mengen jedoch durchaus ungenügend.

Ferner hat man in den letzten Jahren auch die Stickstoffassimilation durch die vermeintlichen Bakterien in den Wurzelknollen der Leguminosen in der Weise auszunutzen gesucht, daß man die Sporen solcher Knollen als eine Art Dünger unter dem

Digitized by Google

Namen „Nitrogen“ auf den Markt brachte. Der Erfolg hat jedoch bei weitem nicht den gehegten Hoffnungen entsprochen. Es hat sich außerdem herausgestellt, daß diese Knollen weiter nichts als eine Art Pilze sind. Immerhin ist es sicher, daß die Algen und überhaupt die primitiven Formen des Lebens den Stickstoff absorbieren können, für die Papilionaceen ist dies ganz außer Zweifel gestellt. Auf alle Fälle kann man durch eine zweckentsprechende Wechselwirtschaft dem Boden die durch das Getreide assimilisierbaren Stickstoffverbindungen zuführen.

Eine dritte Methode besteht darin, daß man sich der Düngung bedient, und zwar einmal mit tierischen Überresten, oder mit Chilisalpeter und indischem Salpeter. Hierzu kommen in der nächsten Zeit noch künstliche Nitrate sowie das Calciumcyanamid.

Der Redner spricht nunmehr von dem großen Stickstoffgehalt der Exkremente. Er berechnet, daß eine Stadt von 100 000 Einwohnern täglich 1750 kg Stickstoff in gebundener Form liefert, dessen Wert sich auf 3500 Fcs. beziffert. Bei einer Bevölkerung von 30 000 000 gehen auf diese Weise jählich 375 000 000 Fcs. verloren. Es erscheint, namentlich in großen Städten, fast unmöglich, diesen eminenten Verlust zu vermeiden. Aber die Einführung der Abwässer in die Flußläufe bringt eine große Gefahr für die Anwohner mit sich, eine Gefahr, die sich bereits in den großen englischen Städten sehr bemerkbar macht. Es erschien daher sehr dringend, die oben angeführte Untersuchung in Angriff zu nehmen.

Schon drei Königliche Kommissionen sind in dieser Frage tätig gewesen. Die erste (1867—1875) erblickte die Lösung des Problems darin, daß man die Abwässer sofort über das Land verteilen sollte, um der Verunreinigung der Wasserläufe vorzubeugen. Die zweite Kommission (1868—1874) kam zu folgenden Schlüssen: Um die in Suspension befindlichen gefährlichen organischen Bestandteile zu entfernen, ist die intermittierende Filtration am empfehlenswertesten. Zur Wegschaffung der gelösten organischen Stoffe ist nach der Filtration (von oben nach unten) das Berieslungssystem am zweckmäßigsten. Die Filtration von unten nach oben, sowie chemische Niederschlagsmethoden stehen diesem Verfahren nach. Die dritte Kommission endlich (1882—1884) entschied sich dahin, daß man alle bekannten Reinigungsmethoden anwenden, und dann erst das Abwasser zur Berieselung zulassen sollte.

Eine neue Wendung brachte die Entdeckung Pasteurs, wonach die Reinigung der Wässer auf der Erde durch die Tätigkeit von Mikroben erfolgt. Dies gab Veranlassung zu den sogenannten biologischen Methoden der Abwässerreinigung. Wie sich in der Natur die anaeroben Bakterien und die aeroben Bakterien bei dieser Tätigkeit gegenseitig ergänzen, so suchte man nun auch praktisch den durch die Natur vorgezeichneten Weg nachzuahmen. Man bedient sich zunächst einer anaeroben Zersetzung, wodurch die Zellulose im Sumpfgas und Kohlensäure umgewandelt, sowie eine große Menge der stickstoffhaltigen Substanzen in Lösung gebracht wird. Hierauf folgt die biologische Oxydation, bei der weiter Kohlensäure gebildet und der Stickstoff in Salpetersäure umgewandelt wird. Zur Bindung der letzteren werden Basen, vor allem Kalk, zugesetzt. Außerdem hat Frl. Harriet Chick nachgewiesen, daß die Gegenwart von Ammoniak die eigentliche Stickstoffgärung, welche freien Stickstoff liefern würde, verhindert.

Nach dieser Schilderung des Entwicklungsganges der Abwässerfrage, erörterte der Redner eingehend die speziellen Vorgänge der biologischen Prozesse und die verschiedenen Arten ihrer technischen Ausführung. Er kommt zu dem Schluß, daß man über die zweckmäßige Art und den notwendigen Reinheitsgrad kein allgemeingültiges Urteil fällen könnte, sondern daß hierbei sehr die örtlichen Verhältnisse in Betracht kämen. Die Kommission hat daher beschlossen, für jeden größeren Flußlauf in England ein Büro einzurichten, welches für eine möglichst weitgehende und den Verhältnissen angepaßte Reinigung der Abwässer Sorge tragen soll.

Nachdem das bis dahin recht wenig günstige Wetter sich im Laufe des Sonnabends aufgeklärt hatte, folgten die Kongreßteilnehmer und ihre Damen am Sonntag, den 30. April, einer Einladung des Unterrichtsministeriums nach Tivoli. Bei schönstem Sonnenschein fuhren morgens 9 Uhr über 1000 Personen mit Extrazügen bis zu der altberühmten Stadt, die am Rande des Sabinergebirges so malerisch gelegen ist. In Tivoli besichtigten wir zuerst die wunderbar schönen Wasserfälle des Anio, der in verschiedenen Armen den Tuff, auf dem Tivoli liegt, schwammartig ausgehöhlt hat, so daß eine ungemein reizvolle Vielseitigkeit von Felspartien, Wasserfällen und Stromschnellen entstanden ist. Die ganze Landschaft ist überragt von den herrlichen Ruinen des Sibyllentempels. Zu dem vom Ministerium gegebenen Frühstück fanden sich die Teilnehmer in der Villa d'Este zusammen und zerstreuten sich hinterher in den wunderbar schönen Gartenanlagen dieser Villa. Eine beträchtliche Zahl wanderte nachmittags zu der nahe gelegenen Villa Hadriani und bewunderte dort die Reste dieser von dem baukundigen Kaiser geschaffenen und mit künstlerischem Sinn in die Landschaft hineinkonstruierten mächtigen Baulichkeiten. Herrlich ist von dort auch der Blick auf das Sabiner- und Albanergebirge, sowie auf die Kampagna von Rom.

Am Montag, den 30. April, nachmittags 3 Uhr, sprach Herr Prof. Moissan-Paris in der allgemeinen Sitzung: *„Über die Destillation der Metalle“*.

Der elektrische Ofen hat ein neues Gebiet, die Chemie der hohen Temperaturen dem Studium eröffnet. Die Reaktionen, die bei den gewöhnlich verwendeten Temperaturen nur unvollkommen verlaufen, konnten bis zum Ende verfolgt werden. Es gelang so Moissan, Oxyde, die man bis dahin für unreduzierbar durch Kohle gehalten hatte, zu reduzieren und außerdem eine große Anzahl neuer Verbindungen herzustellen. Diese Studien führten ihn weiter dazu, die Bedingungen für die Zustandsänderung der Elemente zu untersuchen. Das Kupfer

kann leicht im elektrischen Ofen destilliert werden. In 8 Minuten wurden mit einem Strom von 300 Amp. und 110 Volt 230 g Kupfer destilliert. Gold destilliert etwas schwerer wie Kupfer. Das durch Destillation erhaltene Metall ist fein verteilt, hat die Farbe von Cassius Purpur. Platin, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium destillieren etwas weniger leicht, als Gold und Kupfer. Alle lösen Kohlenstoff auf. Die Metalle, die man bis jetzt als wirklich feuerbeständig gehalten hat, sind die aus der Familie des Eisens. Auch sie widerstehen der Hitze des elektrischen Ofens nicht und gehen alle in den gasförmigen Zustand über. Von 800 g Eisen konnten mit einem Strom von 1000 Amp. und 110 Volt in 20 Minuten 400 g destilliert werden. Von Uran waren 200 g in 9 Minuten vollkommen verschwunden. Wolfram und Molybdän sind die wenigst flüchtigen dieser Serie. Frühere Versuche von Moissan zeigten die Flüchtigkeit von Kohle, Titan, Silicium und Bor.

Allen Elementen ist demnach die Fähigkeit eigen, bei der Temperatur des elektrischen Flammbogens zu verdampfen. Diese Temperatur wird ungefähr zu 3500° angenommen. Da nun die Sonne nicht ganz gasförmig sein kann, vielmehr mindestens einen flüssigen Kern haben muß, da ferner alle als Komponenten der Erde bekannten Elemente, wie die Spektralanalyse zeigt, auch auf der Sonne vorkommen, muß notwendigerweise die Temperatur der Sonne einige 100° niederer, als die des elektrischen Flammbogens sein.

Um 4 Uhr fand auf Einladung des Komitees ein Empfang auf dem Palatin statt. In den Farnesinischen Gärten versammelte man sich bei den Klängen einer Musikkapelle und Buffets mit allerhand Erfrischungen; dann besichtigte man die Reste der Bauten, die zum Teil bis in die sagenhafte Königszeit hineinragen. Leider wurde diese schöne Veranstaltung durch ein mächtiges, lang andauerndes Gewitter gestört. Diejenigen Teilnehmer aber, die in den unterirdischen Bauten der Kaiserpaläste Schutz gesucht und das Gewitter überdauert hatten, wurden durch einen herrlichen Sonnenuntergang belohnt.

Am Montag, den 30. April abends 9 Uhr, trafen sich eine große Anzahl Chemiker deutscher Zunge mit ihren Damen im Restaurant Le Venete, um deutsche Geselligkeit zu pflegen unter lebhafter Unterhaltung, italienischem Gesang mit Mandolinen- und Guitarrenbegleitung und deutschem Kommersliedergesang verlief der Abend sehr genußreich. Es wurde folgendes Telegramm an den Unterrichtsminister vorgeschlagen und abgesandt:

„Die in fröhlichem Kreise vereinten deutschen Mitglieder des Kongresses für angewandte Chemie gedenken mit Freuden des ebenso eigenartigen wie wohlgelungenen Festes in Tivoli und möchten nicht versäumen, Eurer Exzellenz verbindlichst für diese glänzende Darbietung zu danken".

Im Auftrag:
Dr. Gustav Keppeler.

Dienstag Vormittag brachten eine Anzahl deutscher Chemiker (u. a. die Herren Abegg, Bodenstein, Dennstedt, Knorr, Martins, Nernst, Ostwald, Rassow, Witt) dem Nestor der italienischen Chemie, Prof. Canizzaro, eine Ovation dadurch dar, daß sie in seine Vorlesung im chemischen Laboratorium gingen. Mit geradezu erstaunlicher Frische trug der achtzigjährige Meister, dem wir die Erneuerung und Ausgestaltung der Atom- und Molekulartheorie verdanken, über monocarbonidische Verbindungen (CCl_4, CCl_3H, CH_2Cl_2, CH_3Cl und $CH_3.OH$) vor. Die Ehrung durch die ausländischen Kollegen machte ihm sichtlich große Freude.

Nachmittag $^1/_2$3 Uhr sprach:

Prof. Dr. Adolph Frank-Charlottenburg: *„Über die direkte Verwertung des Stickstoffes der Atmosphäre für Gewinnung von Düngemitteln und anderen chemischen Produkten."*

Die durch Liebig geschaffene Anwendung präziser wissenschaftlicher Forschungen auf den Betrieb der Landwirtschaft datiert erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts, so daß, ebenso wie mir, noch manchem der jetzt Lebenden das Glück zuteil geworden ist, die Entwicklung dieses für die Volkswohlfahrt wichtigsten Zweiges der Naturwissenschaft mit zu durchleben. Bevor Liebigs Lehren aber als Gemeingut auch zu voller Nutzung gelangt sind, hatten sie nicht nur mannigfachen Widerspruch der Anhänger der alten Theorien zu überwinden, sondern in sich selbst auch noch einen Läuterungsprozeß durchzumachen. Mit dem Schlachtruf: „hie Mineralstöffler, hie Stickstöffler" wurden heftige Kämpfe geführt, für welche jedoch, da sie zunächst nur akademischer Natur waren, die Landwirtschaft glücklicherweise die Kriegskosten nicht zu zahlen brauchte, denn die neben dem Stallmist derzeit fast allein zur Anwendung kommenden Hilfsdünger, Knochenmehl und Guano, enthielten sowohl Mineralsubstanzen wie Stickstoff, so daß der damit erzielte Effekt von beiden Parteien für ihre Anschauungen geltend gemacht werden konnte. Eine Ausgleichung der extremen Ansichten trat erst anfangs der sechziger Jahre dadurch ein, daß die beginnende Erschöpfung der Guanolager bei gleichzeitiger Zunahme des Bedarfes die Landwirte zwang, auch den rein mineralischen Düngemitteln ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden. Zunächst wurden die großen, bereits erschlossenen, aber bis dahin wegen ihres geringen Stickstoffgehaltes wenig beachteten Lager von ausgewaschenem und verwittertem Guano, wie Baker, Mezillones — Malden — Guano herangezogen und behufs Erhöhung ihrer Wirksamkeit durch Aufschließen mit Säuren in leichtlösliches Superphosphat verwandelt, und in gleicher Weise schaffte man mit dem bis dahin wenig geschätzten Knochenkohlenabfall der Zuckerfabriken einen Ersatz für das nur in beschränkter Menge erhältliche Knochenmehl. Eine dringend benötigte Hilfe für die durch forcierten Rübenbau deutlich auftretende Verarmung der Äcker an Kalisalzen brachte die Erschließung der Staßfurter Kalilager, deren Nutzbarmachung für die Landwirtschaft mir anfangs der sechziger Jahre gelang.

Für die Vertreter der reinen Mineraltheorie war damit alles geboten, was sie neben der Einwirkung der Atmosphäre für Ernährung und Gedeihen der Pflanzen nötig hielten. Aber nun zeigte es sich doch sehr bald, daß auch die von den Geg-

Digitized by Google

nern ebenso einseitig überschätzte Stickstoffzufuhr nicht ganz zu entbehren war, und auf Grund dieser Erkenntnis kamen beide Parteien zu einem ehrenvollen und für die Landwirtschaft förderlichen Friedensschluß. An die Technik trat aber nun die Aufgabe heran, stickstoffreiche Verbindungen, welche als Zusatz zu den Superphosphaten, wie auch als Beigabe zu anderen mineralischen Düngern brauchbar waren, zu schaffen, und da animalische Stoffe, wie Fleischmehl, Blut, Fischguano, den Bedarf nicht decken konnten, so wandte man von den einfachen chemischen Verbindungen zunächst das Ammoniak an, mit dessen Darstellung aus den Nebenprodukten der Steinkohlengasfabriken gerade Ende der fünfziger Jahre in England in großem Maßstabe begonnen war. 1860 betrug die englische Produktion von schwefelsaurem Ammoniak 9700 t. Im Jahre 1900 war die inzwischen auch von anderen Industrieländern und namentlich von Deutschland aufgenommene Gewinnung von Ammoniaksalzen bei der Steinkohlenvergasung und -verkokung auf rund 500 000 t zum Werte von 100 Millionen Mark gestiegen, und man kann die durchschnittliche jährliche Erhöhung der Weltproduktion etwa mit 25 000 t annehmen.

Da jedoch der Bedarf der Landwirtschaft rascher stieg, als die nur aus Nebenprodukten anderer Industrien mögliche Gewinnung von Ammoniaksalzen, so suchte man weiter Aushilfe in den mächtigen Ablagerungen von Natronsalpeter, welche etwa um das Jahr 1830 an der Westküste von Südamerika auf der chilenischen Hochebene erschlossen waren. Die gesamte Ausfuhr von Chilisalpeter, zunächst für Zwecke der chemischen Industrie, betrug im Jahre 1830 nur 935 t. 1840 kamen 11 300 t nach Europa und 1860 stieg die meist für chemische Zwecke dienende Ausfuhr auf 68 000 t. Von dieser Zeit trat nun auch die Landwirtschaft als Konsumentin von Chilisalpeter auf. Das Quantum von 182 000 t, welches im Jahre 1870 zur Ausfuhr gelangte, stieg bis zum Jahre 1890 auf 1 025 000 t und hat jetzt 1 500 000 t im Werte von etwa 300 Mill. Mark erreicht. Etwa 20% des Chilisalpeters werden von der Industrie für Herstellung chemischer Produkte, Explosivstoffe usw. verbraucht, während 80%, also rund 1 200 000 t in der Bodenkultur Verwendung finden.

Die Einfuhr nach europäischen Ländern beträgt etwa 1 150 000 t und davon nimmt Deutschland allein ca. 43% = 500 000 t im Werte von 100 Millionen Mark = 125 Millionen Lires auf, wovon rund 200 000 t für den Zuckerrübenbau, die gleiche Menge bei anderen Kulturen, Getreide und Hackfrüchte und der Rest in der Industrie Verwendung finden. Nächst Deutschland ist Frankreich mit etwa 19% der Gesamteinfuhr der größte Konsument, dann folgen England und Belgien mit rund 10%. An dem Rest, welcher sich auf die anderen Länder verteilt, partizipiert Italien mit 3—4%. Unter den außereuropäischen Ländern, welche insgesamt etwa 350 000 t Chilisalpeter importieren, stehen in erster Reihe die Vereinigten Staaten, deren Konsum 1900 nur 205 000 t betrug und 1904 bereits auf 315 000 t gestiegen war. In ähnlichem Verhältnis gestaltet sich der Konsum Deutschlands an den nächst bedeutsamen stickstoffhaltigen Düngemittel, dem schwefelsauren Ammoniak. Aus der Weltproduktion von rund 500 000 t nimmt die deutsche Landwirtschaft etwa 200 000 t gleich 40% in Anspruch. Wenn Deutschland bei Verwendung dieser und anderer künstlicher Düngemittel, wie Phosphate und Kalisalze an erster Stelle steht, so ergibt sich als Grund hierfür nicht nur die Intelligenz seiner Landwirte, sondern auch die besonders ungünstigen klimatischen Verhältnisse, unter denen in einem großen Teil des Landes der Ackerbau betrieben werden muß. Die Erfolge lohnen aber auch die gemachten Aufwendungen, denn während noch in 1886 der Durchschnittsertrag pro Hektar für Roggen 10,9 hl betrug, stieg er in 1903 auf 16,5 hl; für Weizen trat in gleichem Zeitabstand eine Steigerung von 14,7 auf 19,7 hl und für Kartoffeln von 86,6 auf 132,5 hl pro Hektar ein. So bedeutend der Verbrauch stickstoffhaltiger Düngemittel nun in der europäischen Landwirtschaft bereits ist, so wissen wir doch jetzt sehr wohl, und Autoritäten wie Grookes und André haben seit lange darauf hingewiesen, daß der durch die Zunahme der Bevölkerung gesteigerte Bedarf an Nahrungsmitteln eine weitere Erhöhung des Ertrages der Äcker und damit die verstärkte Zufuhr von Düngemitteln dringend erheischt. Aber gerade für Stickstoffdünger ist die bisher mögliche Produktion eine begrenzte. Die Gründe hierfür sind beim schwefelsauren Ammoniak schon angeführt und bei dem Chilisalpeter ist ebenso, wie vormals für den Guano, schon jetzt der Zeitpunkt abzusehen, wo die bauwürdigen Lager erschöpft sein merden, und die Hoffnung der Erschließung neuer, gleich ausgiebiger Fundpunkte von Nitraten hat sich bisher noch nirgends erfüllt. Wohl bietet unsere Atmosphäre, das unerschöpfliche Reservoir von Stickstoff, für Ernährung der Pflanzen noch immer die wichtigste und meistens sogar die einzige Quelle. Aber für die Hauptaufgabe der Bodenkultur, d. h. für die von äußeren Einflüssen möglichst unabhängige Erzeugung größter Massen von Nähr- und Nutzpflanzen auf beschränktem Raum, konnten wir bisher mit dem Luftstickstoff nur sehr wenig anfangen, obwohl eine sehr einfache Rechnung zeigt, daß in der Luftsäule, welche 1 ha des Erdbodens bedeckt, eine Menge von 79 000 t Stickstoff, d. h. genau ebensoviel wie in den jetzt von Deutschland eingeführten 500 000 t Chilisalpeter enthalten ist. Die großen Hoffnungen, welche sich seinerzeit an die durch Hellriegel und Winogradzkys Forschungen über die unter Mitwirkung von Bakterien erfolgende Bindung des atmosphärischen Stickstoffes knüpften, haben sich in der landwirtschaftlichen Praxis bisher nicht erfüllt.

Ich brauche aber wohl nicht zu sagen, daß schon lange vorher die Chemie es stets als eine ihrer wichtigsten Aufgaben betrachtet hat, aus dem uns in unbeschränkter Menge zur Verfügung stehenden Vorrat der Atmosphäre die für Zwecke der Industrie und der Landwirtschaft unentbehrlichen Stickstoffverbindungen direkt herzustellen. Von den bezüglichen zahlreichen Arbeiten können hier nur die wichtigsten aufgeführt werden. Bereits 1785 hatte Priestley gefunden, daß sich der Luftstickstoff unter dem Einfluß des elektrischen Funkens mit Sauerstoff zu Salpetersäure vereinigt und ebenso war ein Salpetersäuregehalt der Atmosphäre nach Gewittern festgestellt. Die infolge Einwirkung des

Digitized by Google

elektrischen Funkens auf ein Gemisch von Azetylengas und Stickstoff stattfindende Bildung von Cyanwasserstoffsäure wurde 1869 durch Berthelot nachgewiesen. Fownes und Young, sowie Bunsen und Playfair konstatierten dann die Bildung von Cyan und Ammoniak beim Überleiten von Stickstoff über eine hocherhitzte Mischung von Kohle und Alkalien, und Marguerite und Sourdeval, sowie später Ludwig Mond und Solvay machten ausgedehnte Versuche zur technischen Verwertung dieser Reaktion, indem sie Stickstoff über Gemische von Ätzbaryt und Kohle führten, aber die Unmöglichkeit, Apparate zu konstruieren, welche den hierbei erforderlichen hohen Temperaturen genügenden Widerstand boten, brachte die Sache zum Scheitern. Erst die großen Errungenschaften der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiete der Elektrizität haben auch die Lösung dieses Problems herbeigeführt. Werner Siemens war es, welcher durch die Erfindung der Dynamomaschine das Mittel gab, elektrische Ströme zu erzeugen, welche in ihrer Wirkung den elektrischen Entladungen der Atmosphäre nahe kamen, wie er auch in Gemeinschaft mit William Siemens den elektrischen Ofen konstruierte und damit die Möglichkeit bot, Hitzegrade und Schmelzwirkungen zu erzielen, die bis dahin unerreichbar waren. Das so geschaffene neue Hilfsmittel wurde von der Wissenschaft und Technik rasch aufgenommen. Von der vielseitigen, unser ganzes Leben umgestaltenden Benutzung der Elektrizität, welche durch die Dynamomaschine herbeigeführt wurde, soll im Rahmen meines Vortrages nur die so lang erstrebte Bindung des atmosphärischen Stickstoffes erörtert werden. Es lag nahe, daß man, in dieser Richtung zunächst die längst beobachtete Reaktion aufnehmend, den Versuch machte, die in der Luft enthaltenen Elemente Sauerstoff und Stickstoff durch in allen Formen variierende elektrische Entladung direkt zu Salpetersäure zu vereinigen, aber die Erwartungen, welche an das Gelingen der am Niagara von der Atmospheric Produkts Co. und an anderen Orten angestellten Versuche geknüpft wurden, blieben zunächst unerfüllt. Erst das in allerletzter Zeit durch Birkeland und Eyde im Anschlusse an frühere Arbeiten von Siemens & Halske gefundene Verfahren der elektrischen Salpetersäuregewinnung scheint hierfür einen praktischen Weg erschlossen zu haben, dessen Wirtschaftlichkeit jedoch auch erst noch erprobt werden muß. Wie so oft in der Industrie, hat sich aber ein anscheinend längerer und mühsamerer Weg als gangbar und rascher zum Ziele führend erwiesen. Vor etwa 12 Jahren wurde die Welt durch die von Moissan und von Willson gemachte Erfindung der Massenherstellung von Calciumkarbid im elektrischen Ofen in Erstaunen gesetzt. Das so erzeugte Produkt fand zunächst Verwendung zur Herstellung von Azetylengas. Eingehende Studien, welche ich gleich nach dem Bekanntwerden des Calciumcarbides und des ihm gleichartigen Baryumcarbides über diese Körper aufnahm, ließen mich aber erkennen, daß sie dieselben Eigenschaften hatten, welche sie noch für andere Zwecke als zur Gewinnung von Azetylen geeignet machten. Unter Hinblick auf die früheren Versuche von Marguerite und Sourdeval, und namentlich auf die von Ludwig Mond, gelangte ich zu der Erwägung, ob bei denselben der Bindung des Stickstoffes und der Entstehung von Cyan und anderen Stickstoffverbindungen nicht vielleicht auch eine vorherige Bildung von Carbiden zugrunde liegen könne. Im Verein mit einem jüngeren Mitarbeiter Dr. N. Caro ging ich daran, diese Versuche unter Anwendung der für die Technik neu gefundenen Carbide wieder aufzunehmen und erzielten wir dabei sowohl mit Calciumcarbid, noch mehr aber mit Baryumcarbid so günstige Erfolge, daß wir bereits im Jahre 1895 Patente für die Bindung von Luftstickstoff durch Carbide der Alkalien und Erden anmelden konnten.

So rasch und befriedigend jedoch dieser erste Erfolg gewonnen war, so mühsam gestaltete sich der weitere Ausbau der Sache. Behufs der erforderlichen Durchführung der Arbeit in großem technischen Maßstabe traten wir mit der Firma Siemens & Halske in Verbindung, welche auch bereits seit langer Zeit dem Problem der Stickstoffgewinnung ihre Aufmerksamkeit zugewendet hatte und unsere Sache durch ihre großen technischen Hilfsmittel, wie durch ihre wissenschaftlichen Mitarbeiter, unter denen ich namentlich den Chefchemiker Dr. Erlwein, sowie den Chemiker Voigt dankend nenne, bestens förderte. Unter Beteiligung Dritter wurde für die große Mittel erfordernde weitere Durchführung der Arbeiten dann eine Gesellschaft errichtet, welche die Firma „Cyanid“ führte und auf die auch alle bis dahin wie die später genommenen Patente übergingen.

In der Mitte der neunziger Jahre war durch den neu eingeführten Mac Arthur Forrest schen Prozeß, der Goldextraktion mittels Cyanidlösung Nachfrage und Preis für Cyankalium sehr gestiegen, und wir wandten deshalb unsere Aufmerksamkeit zunächts der Darstellung von Cyanverbindungen zu, für welche damals das Baryumcarbid als vorteilhaftestes Ausgangsmaterial erschien. Der große Preissturz des Cyankalium, welcher infolge des Transvaalkrieges und der Hemmung des Goldbergbaues in Südafrika eintrat, bot dann aber Veranlassung, unsere Forschung auf Verbilligung und weitere Ausnutzung der Fabrikationsprozesse zu richten, und nahmen wir trotz unserer früheren weniger günstigen Ergebnisse bei Verwendung von Calciumcarbid die Versuche mit diesem im großen Maßstabe wieder auf, da es in bezug auf Kostenpreise wie auf Atomgewicht mannigfache Vorzüge bot. Als Ergebnis dieser unter Mitwirkung des Herrn Pfleger gemachten Versuche zeigte es sich nunmehr, daß bei entsprechend hohen Temperaturen auch durch Calciumcarbid der Stickstoff in befriedigender Weise fixiert werden konnte, daß aber hierbei die Bildung von Cyanid CaC_2N_2 gegenüber der unter Ausscheidung von 1 Atom Kohlenstoff erfolgenden Bildung von Calciumcyanamid $CaCN_2$ zurücktrat. Das so neben Calciumcyanid entstehende Cyanamid nimmt aber beim Schmelzen mit Alkalisalzen das vorher ausgeschiedene zweite Atom Kohlenstoff wieder auf, so daß es mit Erfolg für Herstellung reiner Cyanverbindungen verwendet werden kann. Noch wichtiger war es aber, daß sich infolge der Anwendbarkeit des billigen Calciumcarbides für Bindung des Stickstoffes nunmehr auch die Möglichkeit bot, mit Hilfe unseres Verfahrens nicht nur Amide wie Cyanamid und Dicyandiamid, sondern auch solche

Digitized by Google

Stickstoffverbindungen herzustellen, in welchen der Stickstoff kommerziell niedriger bewertet wird, wie in Form von Cyan, also namentlich Ammoniak und Ammoniakverbindungen. Versuche zeigten uns nämlich, daß beim Erhitzen des rohen Calciumcyanamids mit Wasser unter hohem Druck der gesamte Stickstoff des Calciumcyanamids glatt in Ammoniak umgesetzt wurde.

$$CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3 .$$

Damit war nun der lang gesuchte Weg zur Massendarstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus atmosphärischem Stickstoff erschlossen. Die Inbetrachtnahme dieser einfachen Reaktion führte dann aber meinen Sohn und Mitarbeiter Dr. Albert Frank zu der Schlußfolgerung, daß vielleicht auch das rohe Calciumcyanamid unter geeigneten Umständen als ein für die Pflanzenernährung direkt brauchbares Düngemittel verwendbar sein könne. Da sich diese Anregung zunächst nur auf theoretische Annahmen stützte, konnte der Beweis für ihren praktischen Wert nur durch Vegetationsversuche festgestellt werden. Diese in den Jahren 1901 und 1902 von Geh. Rat Wagner-Darmstadt und Prof. Gerlach-Posen in großer Anzahl und unter mannigfachsten Variationen sowohl in Vegetationsgefäßen wie auf dem Acker ausgeführten Versuche lieferten nun das erfreuliche Resultat, daß rohes Calciumcyanamid mit einem Gehalt von 20% Stickstoff dem schwefelsauren Ammoniak mit gleichem Stickstoffgehalt als gleichwertig zu erachten sei und ersteres mithin bei entsprechender Anwendung als ein für die Pflanzenkultur brauchbares Stickstoffdüngemittel gelten könne.

Diese ersten grundlegenden Versuche sind dann in den letzten Jahren in zahlreichen landwirtschaftlichen Versuchs- und Lehranstalten mit gleich günstigen Resultaten wiederholt und kontrolliert, so daß uns nunmehr die technisch und wirtschaftlich ebenso wichtige Aufgabe zufiel, die Fabrikation des von uns als Kalkstickstoff bezeichneten Produktes so auszubilden, daß es als gleichmäßige und marktfähige Ware auch im Preise mit schwefelsaurem Ammoniak und Chilisalpeter konkurrieren konnte.

Die nötigen Rohmaterialien, Kalk, Kohle und der atmosphärische Stickstoff, sind zwar überall leicht zugänglich, aber die Gewinnung des reinen Stickstoffes in so großen Massen erfordert neue Studien. Das zuerst von uns angewandte Verfahren der Trennung von Sauerstoff und Stickstoff mittels Überleiten über besonders präparierte Kupfergranalien bot bezüglich des Großbetriebes manche Unzuträglichkeit und wandten wir uns deshalb der von Linde durchgeführten Trennungsmethode beider Gase durch Verflüssigung der Luft und fraktionierte Destillation zu, mit welcher wir nach Beseitigung einiger Schwierigkeiten sowohl bezüglich der Massenproduktion als der Kosten zu befriedigenden Ergebnissen gelangt sind. Über eine Verwendung des hierbei als Nebenprodukt gewonnenen Sauerstoffes werde ich noch berichten. Neben der Beschaffung der chemischen Grundstoffe kommt aber für den Prozeß als zweiter und nahezu wichtigster Faktor der starke Bedarf an elektrischer Energie in Frage. Da in Deutschland große Wasserkräfte für Gewinnung elektrischer Kraft nur in beschränktem Maße und zu hohen Preisen erhältlich sind, so war es für unsere Sache ein besonders glücklicher Umstand, daß Prof. Angelo Menozzi in Mailand, der nicht nur ein hervorragender Agrikulturchemiker, sondern auch ein weitsichtiger Volkswirt ist, die Bedeutung, welche dieser neue elektrochemische Prozeß gerade für Italien gewinnen mußte, rasch erkannte und durch sein Urteil auch bedeutende Ingenieure und Industrielle dafür interessierte. Unter Mitwirkung berufener Persönlichkeiten der Industrie hat sich infolgedessen in Rom die Società Generale per la Cianamide gebildet, welche sämtliche Patente und Verfahren zur Herstellung des Calciumcyanamids und dessen Derivaten erwarb. Diese Gesellschaft hat dann ihre Patente für Italien und Österreich-Ungarn an die Società Italiana per la Fabbricazione dei Prodotti Azotati abgetreten, welch letztere bereits eine große Fabrik in Piano d'Orte in Betrieb gesetzt hat, und nachdem sich dort das Verfahren in allen Punkten bewährte, beschloß, eine weitere bedeutende Vergrößerung dieses Betriebes, unter Ausnutzung der Stammfirma: Società Italiana di Elettrochimica angehörenden, großen Wasserkräfte der Pescara, vorzunehmen, sowie auch eine große Fabrik in Fiume anzulegen. Die Società Generale per la Cianamide hat ihrerseits die Anlage einer Anzahl Fabriken an anderen mit billiger Wasserkraft versehenen Plätzen in Frankreich, Spanien, in der Schweiz und in Norwegen vorbereitet resp. gesichert. Auch wir in Deutschland werden hoffentlich bald dazu gelangen, durch Erschließung der in unseren ausgedehnten Torflagern bisher unbenutzt ruhenden Energiequellen einen billigen Ersatz für die uns fehlenden Wasserkräfte zu schaffen, ebenso wird bei manchen unserer großen Elektrizitätswerke, welche für ihre volle Kraftleistung jetzt nur 20—25% der Tagesstunden in Anspruch genommen sind, die Aufnahme der Carbidfabrikation für die dazwischen liegende Ruhezeit sich später als gewinnbringend erweisen, denn, abgesehen von seinen chemischen Eigenschaften, ist Calciumcarbid auch einer der besten Kraftakkumulatoren. Was speziell die Bindung von Stickstoff durch Carbid betrifft, so können nach theoretischer Berechnung mit einer elektrischen Jahrespferdekraft die für Bindung von 772 kg Stickstoff — entsprechend rund 5000 kg Chilisalpeter — nötigen Mengen von Calciumcarbid erzeugt werden. Das praktische Resultat bleibt freilich mit der bisher in maximo erzielten Bindung von 300 bis 330 kg Stickstoff noch weit zurück; immerhin repräsentiert aber auch diese Ausbeute schon das Stickstoffäquivalent von 2 t = 2000 kg Chilisalpeter oder 1600 kg schwefelsaurem Ammoniak. Wie schon vorher erwähnt, liefert das Calciumcarbid bei seiner Zersetzung mit hochgespanntem Wasserdampf seinen Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak, und diese Ausbeute beträgt auch im Großbetrieb 96—97%, ist also nahezu vollkommen.

Das in solcher Weise gewonnene Ammoniak läßt sich nun, wie wir und vor uns schon Ostwald und andere festgestellt haben, mit Sauerstoff, den wir ja bei der Verflüssigung resp. fraktionierten Destillation des Stickstoffes als Nebenprodukt erhalten, vorteilhaft zu Salpetersäure verbrennen, und scheint es mir nach den Versuchen, welche Dr. Caro und ich in dieser Richtung bisher anstellten, daß dieser Prozeß sowohl in bezug auf Kraftverbrauch

Digitized by Google

wie auf Ausbeute günstigere Resultate liefern kann als diejenigen sind, welche nach den bisher vorliegenden Publikationen bei der direkten Oxydation des Luftstickstoffes durch das Birkeland und Eydesche Verfahren erzielt wurden. Auf alle Fälle ist die Gewinnung von Salpetersäure für die chemische Industrie, so namentlich für die Herstellung der Explosivstoffe und der Farbstoffe, eine ebenso wichtige Aufgabe, wie die Beschaffung der Stickstoffdüngemittel für die Landwirtschaft, und in beiden Gebieten ist der Bedarf ein so großer, daß jeder erfinderischen Tätigkeit genügender Spielraum bleibt. Auch in der Landwirtschaft wird man die Nitrate in ihrer spezifischen Wirkung als Kopfdünger für bereits im Wachstum befindliche Pflanzen nicht entbehren wollen.

Betreffs der Wirkung des Calciumcyanamids als Düngemittel läßt sich als Resümee der zahlreichen seit dem Jahre 1901 darüber gemachten Versuche feststellen, daß nach Mischung des Präparates mit der Ackererde unter Einwirkung der Bodenfeuchtigkeit und der Kohlensäure zunächst ein Zerfall der Verbindung in kohlensauren Kalk und Cyanamid stattfindet, wahrscheinlich geht dann das Cyanamid durch Aufnahme von Wasser zunächst in Harnstoff über. Als Endprodukte der Zersetzung sind überall Ammoniak und durch dessen Nitrifikation Salpetersäurebildung nachgewiesen. Dr. Loehnis-Leipzig und Dr. Perotti-Rom haben auch durch direkte Versuche ermittelt, daß bei diesem Umwandlungsprozeß des Kalkstickstoffes eine Reihe von Bakterien mit tätig sind, welche sich in fast allen humosen Böden finden, und erklärt sich hieraus die auch von anderer Seite konstatierte Beobachtung, daß Kalkstickstoff auf sterilen Sandböden wie auf saurem Moorboden, in denen diese Bakterien nicht vorkommen, nur geringe oder doch langsame Wirkung zeigt. Perotti und andere haben deshalb empfohlen, den Kalkstickstoff vor dem Aufbringen und Unterpflügen mit etwas gutem Humusboden zu versetzen. Die in einzelnen Publikationen über Kalkstickstoff ausgesprochene Besorgnis, daß aus dem frei werdenden Cyanamid erst Dicyandiamid und daraus durch Wasseraufnahme das sehr ätzend wirkende Dicyandiamidin entstehen könne, ist, wie wir durch sorgfältige Versuche festgestellt haben, grundlos, da der Übergang resp. die Polymerisation des Cyanamids zu Dicyandiamid erst bei Temperaturen von 40 bis 50° Celsius stattfindet, die aber im Ackerboden nicht vorkommen.

Das verschiedene Verhalten von Cyanamid und Dicyandiamid gegen Reagenzien und Lösungsmittel ermöglicht hierbei eine sehr genaue Kontrolle. Ebenso grundlos sind die Befürchtungen, daß geringe Mengen von Azetylen und dessen Kondensationsprodukten, welche sich aus im Kalkstickstoff manchmal noch verbleibenden kleinen Resten von Carbid entwickeln, dem Pflanzenwachstum schädlich seien. Ganz abgesehen davon, daß Acetylen für den tierischen und pflanzlichen Organismus nicht giftig ist, haben direkte Versuche bei den empfindlichsten Garten- und Gemüsepflanzen diese Unschädlichkeit sicher erwiesen. Wie bei allen anderen künstlichen Düngemitteln muß erst durch die Praxis die günstigte Art der Benutzung ermittelt werden. Als ich vor nunmehr nahe 50 Jahren die Anwendung der Staßfurter Kalisalze in der Landwirtschaft einführte, wurden auch die Chlorverbindungen des Kalis für bedenklich, sogar direkt für schädlich bezeichnet, und heute werden von diesen selben Salzen in Form von Kainit und konz. Chlorkalium jährlich 28 Mill. Meterzentner für die Landwirtschaft der ganzen Welt geliefert. Auch für den jetzt als unfehlbar und gerade für die Kultur der Zuckerrüben als unentbehrlich betrachteten Chilisalpeter gab es eine Zeit, wo seine Anwendung in den Kontrakten der Rübenlieferanten direkt untersagt war. Ich könnte in dieser Beziehung noch weitere Beweisstücke und ebenso Belege für die schon jetzt durch zahlreiche Versuche festgestellte günstige Wirkung des Calciumcyanamides vorführen, verweise dafür aber auf die Verhandlungen in der Sektion für Agrikulturchemie und möchte den hier vereinigten Kollegen, welche anderen Zweigen der technischen Chemie angehören, nur noch mit wenigen Worten über die sonstige Anwendung berichten, welche aus dem Prozeß der Stickstoffbindung durch Carbide bisher hervorgegangen sind.

Betreffs der schon erwähnten Darstellung von Ammoniak will ich noch anführen, daß dasselbe vollkommen rein und frei von Empyreuma ist, so daß damit sowohl die Gewinnung von reinem komprimierten Ammoniumgas wie von Ammoniumflüssigkeit und den diversen Ammoniumsalzen direkt erfolgen kann. Als weitere interessante und bereits im Großbetriebe dargestellte Produkte nenne ich noch Cyanamid und daraus gewonnenen Harnstoff, ferner Dicyandiamid und seine verschiedenen Salze wie auch die des Dicyandiamidins und des Guanidins. Unter den mannigfachen und noch großer Ausdehnung fähiger Verwendungen dieser Verbindungen bei Herstellung organischer Präparate erwähne ich das von Caro gefundene und in Italien bereits patentierte Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo durch Einwirkung von Dialkaliumcyanamid auf Phenylglycin und dessen Derivate. Neuerdings hat auch die Benutzung des Dicyandiamids und seiner Salze als kühlender, d. h. die Verbrennungstemperatur herabmindern der Zusatz bei Explosivstoffen und Schießpulver Beachtung gefunden. Infolge des hohen 66,6% betragenden Gehaltes des Dicyandiamids an inertem Stickstoff gibt es bei der Verbrennung im Geschütz starke Drucke, während es abweichend von den mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden anderen Bestandteilen der Explosivstoffe bei seiner Zerlegung nur geringe Wärme erzeugt. Es ist dies namentlich bei Geschützpulver wie z. B. Cordit und Filit, die durch ihre hohe Verbrennungstemperatur die Züge des Rohres rasch zerstören, von großer Bedeutung. Bei manchen Pulvermischungen zeigt sich die kühlende Wirkung des Dicyandiamids durch das Verschwinden des Mündungsfeuers, so daß also beim Schuß mit dem Pulverrauch auch der Pulverblitz beseitigt ist. Vom Geschütz zum Stahl ist nur ein kleiner Schritt. Die seit lange bei Schlossern und Schmieden übliche Anwendung des gelben Blutlaugensalzes zum Härten und Verstählen von Eisen, brachte uns und gleichzeitig auch den Chemiker der bekannten Waffen- und Maschinenfabrik von Ludwig Löwe & Co. in Berlin auf den Gedanken, die Brauchbarkeit

Digitized by Google

des rohen Calciumcyanamids, welches ja ebenfalls eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff enthält, für den gleichen Zweck zu versuchen. Mehrfache Proben, die daraufhin gemacht wurden, lieferten sowohl für Werkzeugsstahle und Gesteinbohrer wie für Maschinenteile und Panzerplatten so vorzügliche Resultate, daß dieses neue von uns unter dem Namen „Ferrodur" in den Verkehr gebrachte Härtemittel sowohl für die Feinmechanik wie für die große Maschinenindustrie bereits eine ausgedehnte Verwendung gefunden hat. Über den Erfolg anderer noch nicht abgeschlossener Arbeiten hoffe ich später berichten zu können. Sie sehen aber, daß wir die in meiner ersten Mitteilung auf dem Berliner Internationalen Kongreß von 1903 ausgesprochene Absicht, den nach langem Widerstande gefesselten atmosphärischen Stickstoff für den Dienst der Technik weiter nutzbar zu machen, mit Ausdauer verfolgt haben.

Ich könnte hier schließen, möchte mir aber von Ihnen noch das Recht erbitten, den Dank, welchen ich dem Vaterlande von Volta und Galvani dafür schulde, daß es mir die erste Stätte zur praktischen Durchführung der Forschungen bot, welche mich und meine Mitarbeiter länger als ein Jahrzent beschäftigt haben, hier noch durch einige kurze wirtschaftlichen Betrachtungen Worte zu verleihen. Wer wie ich seit einer langen Reihe von Jahren Italien besucht, wird noch mehr als der Neuankommende mit Staunen und Freude die großen Fortschritte erkennen, welche dieses herrliche Land seit seiner politischen Einigung in wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Beziehung gemacht hat. Wohl bleibt nach letzter Richtung, namentlich in Mittel- und Süditalien, noch vieles zu tun, um die reichen Schätze, welche Boden und Klima bieten, zu heben und damit auch für die wertvollen Menschenkräfte, die jetzt dem Lande durch Auswanderung entzogen werden, in der Heimat selbst lohnende Arbeitsstätten zu schaffen, aber Regierung und Volk sind, wie das gerade jetzt zur Beratung stehende Gesetz über die innere Kolonisation zeigt, hierfür eifrigst bemüht, und bei allen ist die Überzeugung gemeinsam, daß die Pflege der Naturwissenschaften und ihre Verwendung für das Leben hierfür das beste Förderungsmittel bietet.

Das gilt vor allem bei der Landwirtschaft, deren Betrieb ja schon seit der Römerzeit durch schwierige Besitzverhältnisse gehemmt ist. Überall im Lande sind jetzt tüchtige Agrikulturchemiker in Versuchsstationen wie als Wanderlehrer tätig, um Kenntnis und Benutzung der durch Wissenschaft und Technik gebotenen Fortschritte der Bodenkultur auszubreiten. Mit welchem Erfolg das geschieht, zeigt nicht nur die Zunahme des Exports landwirtschaftlicher und gärtnerischer Produkte, welcher bereits im Jahre 1900 den Wert von 500 Mill. Fcs. erreichte, in welcher Summe Wein mit 35 Mill. Fcs., Südfrüchte, Orangen, Zitronen und Mandeln mit 70 Mill. und andere Früchte und Gartenerzeugnisse, namentlich frische Gemüse, mit 40 Mill. Fcs. mitzählen, sondern für uns beinahe noch deutlicher in der rasch steigenden Benutzung künstlicher Düngemittel. Die Superphosphatfabrikation Italiens, welche 1894 nur 85 700 tons im Werte von 3,6 Mill. Lire betrug, ist 1904 auf 459 000 tons im Werte von 30,6 Mill. Lire und im letzten Jahre 1905 auf 650 000 tons im Werte von 40 Mill. gestiegen und in entsprechendem Verhältnis hat sich die Schwefelsäurefabrikation von 71 500 tons in 1894 auf 271 800 tons 1904 erhöht. Der Umstand, daß in Italien, namentlich im Süden die Viehhaltung und damit die Produktion von animalischem Dünger für eine gegebene Bodenfläche eine wesentlich geringere ist, als in vielen anderen Kulturländern, läßt die Anwendung von chemischen Düngemitteln besonders notwendig erscheinen. Die unter solchen Verhältnissen auffallend geringe Benutzung stickstoffhaltiger Düngemittel, welche sich bisher für Salpeter im Durchschnitt der letzten Jahre auf etwa 40 000 tons, für schwefelsaures Ammoniak auf etwa 6000 tons beschränkte, erklärt sich wohl einfach daraus, daß diese Stoffe sämtlich vom Ausland gegen bar bezogen werden müssen und man daneben noch immer gezwungen ist, für die nach Zahl und Konsumfähigkeit rasch steigende Bevölkerung auch große Massen Getreide zu importieren und auch dafür dem Auslande entsprechende Rimessen zu machen. Die Möglichkeit, den eigenen Bedarf an Stickstoffdüngemitteln unter gleichzeitiger Ausnutzung bisher brachliegender Naturkräfte nicht nur im eigenen Lande zu produzieren, sondern auf diese Weise noch große Werte für den Export zu schaffen, wird der Landwirtschaft wie der Handelsbilanz Italiens in gleicher Weise Vorteil bringen. Sind doch die allein bei der neuen Fabrikanlage von Piano d'Orta vorhandenen 25000 Pferdekräfte ausreichend, um für einen großen Teil des bisherigen Imports Italiens an Ammoniak und Salpeter Ersatz zu schaffen, und die bisher in den nicht industriellen Gebieten Italiens noch ganz unbenutzt liegenden großen Wasserkräfte repräsentieren nach amtlicher Schätzung eine mittlere Jahresleistung von etwa 2—3 Mill. Pferden, deren Benutzung zumeist der chemischen und besonders der elektrochemischen Großindustrie zufallen wird, für welche Italien durch die Intelligenz seiner Chemiker und Ingenieure, wie durch die Vorzüge seiner geographischen Lage für Versorgung der Mittelmeerländer und des Orients das Zukunftsland ist. Mögen diese Aussichten und die Wünsche, die wir als Gäste des schönen Landes, welches uns alle so freundlich aufgenommen hat, hegen, baldige Erfüllung finden.

Ein äußerst gelungenes Fest veranstaltete am Dienstag Abend die internationale Künstlervereinigung in ihrem ausgedehnten und mit feinstem Geschmack ausgestatteten Räumlichkeiten für die Kongreßteilnehmer. Die Gastgeber wußten die Festgenossen auf das reizendste zu unterhalten. Gesang und Tanz von kostümierten Künstlern und Künstlerinnen erregte allgemeine Begeisterung, und eine ausgedehnte Schlußkneipe hielt die Erschienenen bei Pilsener Bier bis lange nach Mitternacht zusammen.

Am Mittwoch nachmittag $^1/_2$3 Uhr hielt Herr Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Otto N. Witt, in der allgemeinen Sitzung einen Vortrag: „*Über die Grenzen der angewandten Chemie und die Aufgaben unserer Kongresse*".

In der glücklichen Organisation, welche unseren Kongressen seit ihrem Beginn gegeben worden ist

Digitized by Google

sind die Plenarversammlungen für die Abhaltung solcher Vorträge bestimmt worden, welche für alle Chemiker ein gewisses Interesse beanspruchen und sogar über den Kreis der Fachgenossen hinaus auf Teilnahme und Verständnis rechnen können.

Aber nicht immer sind diejenigen, welche zu solchen Vorträgen aufgefordert werden, in der Lage, aus ihrem eigenen Forschungsgebiet Resultate mitzuteilen, welche neu und dabei allgemein interessant sind. In diesem Falle befinde ich mich leider heute. Wohl habe auch ich mich mit Untersuchungen beschäftigt, von denen ich solche Ansichten erhoffen durfte. Aber die Zeit der Reife läßt sich denselben nicht vorschreiben. Sie haben zum Teil schon geerntet werden müssen, zum Teil bedürfen sie noch weiterer Pflege bis zu ihrer vollständigen Entwicklung. So muß ich denn, sehr gegen meinen Wunsch, den Boden der experimentellen Forschung, den ich stets für den sichersten gehalten habe, verlassen und Sie bitten, mir kurze Zeit ihr Gehör für Erwägungen und Betrachtungen zu schenken, welche Sie sicher ebenso gut anstellen könnten wie ich, für deren Formulierung aber doch eine gewisse Notwendigkeit vorliegt.

Wie alle großen und bedeutsamen Errungenschaften der Menschheit, so sind auch unsere Kongresse aus kleinen Anfängen erwachsen. Sie haben dann eine überraschende Größe und Bedeutung erlangt. Sie sind heute zur Institution geworden, auf welche die gesamte gebildete Welt mit Interesse hinblickt, von denen man tief einschneidende Wirkungen für die Entwicklung von Wohlstand, Handel und Verkehr erwartet. Die Hauptstädte der Welt streiten sich um die Ehre, unsere Kongresse in ihren Mauern zu sehen und die Herrscher der Erde wenden uns ihr Wohlwollen zu.

Unter solchen Umständen ist es wohl an der Zeit, daß wir uns selber zurufen: Quo vadis? Wie wollen wir weiter gehen, welchem Ziele wollen wir zusteuern, damit das schon erreichte mehr und mehr zur Geltung komme, und weiterem nützlichen Schaffen der Boden vorbereitet werde.

Das Ziel unserer Kongresse besteht offenbar nicht allein darin, die Chemiker verschiedener Länder zu persönlicher Bekanntschaft und zum Meinungsaustausch anzuregen. Gewiß ist auch diese Wirkung unserer Zusammenkünfte wichtig und wertvoll. Aber wir wollen mehr. Wir wollen der gesamten gebildeten Welt zeigen und lehren, wie tief die Chemie ins ganze menschliche Leben eingreift.

Unser ganzes modernes Fühlen und Denken ist durchdrungen von dem Verständnis intramolekularer Vorgänge, wie es uns die großen Chemiker des 19. Jahrhunderts, ein Berzelius, ein Gay-Lussac und Dumas, ein Davy, Faraday, Liebig und Wöhler, ein Kekulé, Cannizzaro, Berthelot, Hofmann, Würtz und viele andere in mühevollen Arbeiten erschlossen haben.

Hier in Rom ist einst das kühne Wort gesprochen worden: „Ohne Phosphor kein Gedanke!" Wir können einen Schritt weitergehen und sagen: „Ohne Chemie keine Zivilisation!".

Wir Chemiker, die wir unser Leben der Chemie gewidmet haben, wir fühlen das genau genug. Aber die übrige gebildete Welt ist sich dieser großen Wahrheit noch nicht bewußt. In ihr ist die Logik der chemischen Erkenntnis gewissermaßen latent geworden. Sie fühlt und denkt modern im Sinne der heutigen Naturerkenntnis, aber sie glaubt, dieselbe Wissenschaft, der sie diese Möglichkeit verdankt, häufig genug in das Gebiet der Abstraktion verweisen zu dürfen, mit der man sich abgibt, wenn man Lust und Zeit dazu hat, die man aber ebenso gut auch entbehren kann.

Diesen Irrtum zu beseitigen, das ist die größte und schönste Aufgabe unserer Kongresse. Darum nennen wir sie Kongresse für „angewandte" Chemie. Und diese Bezeichnung, die wir als einen besonderen Ehrentitel ansehen, wollen wir niemals fallen lassen. Wir legen Wert darauf, den Segen zu verkünden, den unsere Wissenschaft stiftet, das allgemein Menschliche zu betonen, das als letzte und schönste Folge aus unserer streng wissenschaftlichen Arbeit erblüht!

So freilich ist das Wesen der „angewandten Chemie" nicht von Anfang an aufgefaßt und definiert worden. Die Zucker- und Nahrungsmittelchemiker, die wir gern als die Begründer dieser Kongresse anerkennen, wollten mit dem gewählten Namen wohl nur zum Ausdruck bringen, daß die analytische Chemie in ihren Anwendungen auf Handel und Wandel durch sie gefördert werden sollte. Aber das Werk ist über seine Gründer hinausgewachsen. Auch Rom wurde einst nur als Hauptstadt von Latium gegründet und wuchs doch heran zur Königin der Welt. So dürfen auch wir uns immer höhere Ziele stecken, je mehr wir die Kraft in uns fühlen, sie zu erreichen.

Daß wir uns der „angewandten" Chemie widmen wollen, bedeutet keine Beschränkung für uns Chemiker. Noch vor wenigen Jahren wäre man geneigt gewesen, der „angewandten" die „reine" oder „theoretische" Chemie gegenüber zu stellen, und diesen Zweig als ausgeschlossen von einer Institution zu betrachten, welchen die angewandte Chemie pflegen will. Im Jahre 1900 wurde in Paris neben unserem Kongreß noch ein solcher für reine Chemie veranstaltet, der allerdings ziemlich resultatlos verlief und nicht wiederholt worden ist. Heute bin ich der allgemeinsten Zustimmung sicher, wenn ich sage: „Es gibt überhaupt keine andere als angewandte Chemie, die aber auch die höchste Wissenschaftlichkeit für sich in Anspruch nimmt".

Eine Absonderung der reinen theoretischen Forschung von der Chemie des täglichen und gewerblichen Lebens hatte bloß eine Berechtigung, solange diese letztere nichts anderes war, als der falsche wissenschaftliche Glorienschein der industriellen Stümper und Arkanisten. Aber die letzten Jahrzehnte haben in unsern Reihen gottlob einen gesunden Ikonoklasmus zur Geltung gebracht. Das Rezepten- und Geheimniswesen ist gestürzt, und mit ihm sind seine Vertreter verschwunden. Im breiten Sonnenlichte eines neuen wissenschaftlichen Tages kennen wir Chemiker alle heute kein größeres Glück, als wenn das, was wir mit Aufwendung aller Hilfsmittel der Wissenschaft erforscht haben, auch seine Anwendung zum Nutzen der Gesamtheit findet.

Zahllos sind die Beispiele, welche die Richtigkeit dieser Behauptung beweisen. Ist nicht aus den

Digitized by Google

als absolut theoretisch und unverwertbar betrachteten mühevollen Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erdmetalle das Gasglühlicht hervorgegangen, eine der nützlichsten Errungenschaften der Neuzeit? Haben nicht die glänzenden, aber zunächst rein theoretischen Forschungen über den Acetessigester und seine Umsetzungen zur Synthese des Antipyrins und verwandter Heilmittel geführt! Und als dann die organische Chemie im Anschluß an die Studien über den Acetessigester die Malonsäure und ihre Ester als ähnlich reaktionsfähig erkannte, da haben auch diese Forschungen in der Fabrikation des Veronals ihre praktischen Früchte getragen. Die Claisensche Reaktion führte zur Darstellung der Jonone und die theoretische Durchforschung der Terpenreihe zur Fabrikation des Kampfers, des Terpineols und anderer nützlicher Substanzen.

Nicht immer folgt die nützliche Anwendung den wissenschaftlichen Errungenschaften so prompt nach, wie in den angeführten Beispielen. Es hat über 100 Jahre gedauert, ehe die Beobachtungen von Cavendish, der gewiß ein Theoretiker vom alten Schlage war, ihre technische Anwendung fanden, aber gefunden haben sie sich doch, und unsere modernen Chemiker sorgen schon dafür, daß ihre Entdeckungen noch bei ihren Lebzeiten auch technisch zu Ehren kommen. Die Röntgenstrahlen und das Radium und alles, was mit ihnen zusammenhängt, stehen heute nicht nur im Brennpunkte des theoretischen Interesses, sondern haben auch ihre praktische Anwendung schon gefunden, und wenn uns Herr Moissan bei Gelegenheit des Berliner Kongresses das Natriumhydrür als neuestes Ergebnis seiner wissenschaftlichen Forschungen vorführen konnte, so wissen wir heute schon, daß die Metallhydrüre dazu berufen sind, auch technisch ebenso wichtig zu werden, wie es eine frühere Entdeckung unseres berühmten französischen Fachgenossen, das Calciumcarbid, bereits geworden ist.

Es wäre kaum notwendig gewesen, alles dies auszuführen, und zu beweisen, daß die Bezeichnung dieser Kongresse als solche für „angewandte Chemie" keine Beschränkung bedeutet. Weit davon entfernt, eine solche zu befürworten, glaube ich vielmehr, daß wir bezüglich der Arbeit, die wir leisten wollen, uns sehr wohl eine immer zunehmende Erweiterung erlauben dürfen.

Der Arbeitsplan unserer Sektionen beruht im wesentlichen auf der organisatorischen Tätigkeit des IV. Internationalen Kongresses zu Paris 1900. Mit Recht hat das damalige Komitee uns ans Herz gelegt, die Sektionen so, wie sie damals geschaffen worden sind, beizubehalten, wie es ja auch in den folgenden Kongressen geschehen ist. Ich möchte sogar befürworten, daß in Zukunft die Zerlegung einzelner Sektionen in Subsektionen, wie sie in einzelnen Fällen notwendig geworden ist, nicht zu weit getrieben wird. Wir dürfen nicht in einen krassen Spezialismus verfallen, der nur zu leicht zur wissenschaftlichen Atrophie führt.

Wohl aber dürfen wir unseren Kongressen von Schritt zu Schritt neue Sektionen angliedern, welche Wissensgebieten gewidmet sind, in denen die chemische Erkenntnis eine Rolle spielt und zur Geltung gebracht werden muß, Sektionen, die als Pioniere tätig sein sollen, um der Chemie immer neue Geltungsbereiche, immer neue Arbeitsgebiete zu erobern.

In glücklichster Weise ist dieser Gedanke auf dem Berliner Kongreß durch Angliederung der Sektion XI verwirklicht worden, welche gewerbliche und rechtliche, mit der chemischen Arbeit zusammenhängende Fragen klären und sichten sollen und sich sowohl in Berlin als auch hier in Rom durch besonders eifrige Arbeit ausgezeichnet hat.

Lassen Sie uns den Gedanken weiterführen, indem wir, noch ehe dieser Kongreß zu Ende geht, eine weitere neue Sektion gründen, welche hoffentlich beim nächsten Kongreß ins Leben treten und ersprießliche Arbeit leisten wird. Sie haben gewiß schon erraten, welchem Zweige des Wissens diese zukünftige Sektion XII gewidmet sein soll: „Der Geschichte der Chemie und der chemischen Technik".

Hier in Rom, wo vergangene Jahrtausende lebendig werden und uns sichtbar umschweben, ist der Platz, uns zu erinnern, daß wir viel zu wenig von alledem wissen, woraus schließlich unsere Chemie entstanden ist.

Gerade so, wie die allgemeine Weltgeschichte bis vor kurzem nur eine Geschichte der Könige und ihrer Kriege war, und erst jetzt mühsam zu einer Geschichte der Menschen und ihrer Zivilisation ausgestaltet wird, gerade so ist unsere bisherige Geschichte der Chemie nur eine Geschichte mehr oder weniger glücklicher philosophischer Systeme und nicht eine Geschichte der angewandten Chemie. Und doch bin ich der Ansicht, daß für uns, die wir in unserer Wissenschaft leben und weben, die mumifizierten Theoreme der Phlogistiker und Jatrochemiker weit weniger Bedeutung haben, als die Frage, wie die alten Ägypter, Griechen und Römer wie das Cinquecento und das Nürnberger Handwerk, wie Ostasien und Peru ihre Ziegel und Töpfe geformt und gebrannt, ihre Fasern gesponnen und gefärbt, ihre Felder gebaut und ihre Nahrungsmittel zubereitet haben.

Nicht nur die göttlichen Werke einer entschwundenen Kunst, nein, auch diese bescheideneren Reliquien der Menschen, die vor uns waren und in ihrer Weise Chemie getrieben haben, sind noch auf den klassischen Böden alter Kulturen auszugraben.

Der Beruf chemischer Archäologen und Etnographen ist noch zu schaffen, sorgen Sie dafür, daß sie aus unseren Kongressen hervorgehen!

An Sie, unsere italienischen Kongreßmitglieder und gastlichen Wirte, richte ich die Bitte, für den nächsten Kongreß ein reiches Material vorzubereiten, welches Sie der neuen XII. Sektion als Erstlingsfrucht ihrer Arbeit überweisen. Sie leben auf dem klassischen Boden einer tausendjährigen Industrie. Bei Ihnen wurde die Orseille erfunden, bei Ihnen schuf ein Della Robbia die Meisterwerke der Fayence. In Ihrer Lagunenstadt Venedig fanden die Künste von Byzanz ihre Zuflucht, als die goldene Stadt am Bosporus in Flammen aufging. Bei Ihnen lebte Plictho, in Ihrem Lande ruht der heilige Ambrosius, dessen Gewand uns die erste Kunde gibt von der Verwendung des Indigos im Abendlande. Ihre Tempel und Ihre toten Städte, Ihre Chroniken, Archive und Museen müssen noch zahlloses Material enthalten, das zu wissen uns not tut.

Digitized by Google

In den Thermen des Caracalla, jener wunderbaren Trümmerstädte, die uns Kunde gibt von einer längst entschwundenen unerhörten künstlerischen Pracht und technischen Leistungsfähigkeit, ranken sich heute die blühenden Rosen empor an den gigantischen Resten dieses Riesenbaues und überschütten uns mit dem Duft und Liebreiz ihrer holden Blütenpracht.

So soll sich auch die junge, kraftvolle Pflanze unserer Kongresse emporranken an dem Riesenbau der ganzen menschlichen Kultur der Gegenwart und Vergangenheit. Für jeden Zweig der geistigen Tätigkeit des Menschen sollen diese Kongresse das Eingreifen chemischer Erkenntnis nachweisen, hervorheben und zum Bewußtsein bringen. Sie sollen das Bindeglied bilden zwischen dem stillen Laboratorium des Forschers und dem rastlosen Getriebe der Gesamtarbeit der ganzen Welt.

Wenn es mir gelungen ist, Sie davon zu überzeugen, daß dies, und nichts geringeres, die Aufgabe und das Ziel unserer Kongresse ist, dann brauche ich nicht zu bedauern, daß es mir nicht vergönnt war, Ihnen heute ein bescheidenes Ergebnis meiner eigenen experimentellen Arbeit zur Kenntnisnahme vorzulegen.

Das Festessen am Abend des 2. Mai verlief in sehr glänzender Weise. Den Vorsitz führte Prof. Paternò, zu dessen einer Seite der Präsident des Senats, Canonico, und Geheimrat Witt, zur anderen Seite Prof. Blaserna und Prof. Moissan saßen. Beim Dessert brachte Prof. Paternò, das Hoch auf den König von Italien und auf die Herrscher und Präsidenten der auf dem Kongreß vertretenen Länder aus. Sodann sprach Prof. Moissan auf die Hauptstadt aller Hauptstädte: Rom, Geheimrat Witt auf das Blühen und Gedeihen der Wissenschaft an den italienischen Universitäten, Prof. Roscoe beglückwünschte Rom zu dem guten Verlauf des Kongresses und hoffte, daß der nächste in London den gleichen Verlauf haben werde. Nach einer großen Zahl weiterer Toaste pries Prof. Piutti die völkereinigende Macht der Chemie, und Witt brachte den scheidenden Teilnehmern den Abschiedsgruß.

Schlußsitzung vom 3. Mai 1906.

Vormittag $^1/_2$10 Uhr.

Vorsitzender Prof. Paternò.

Die vorgeschlagenen Resolutionen werden ohne Widerspruch angenommen. Soweit sie nicht bereits in den Berichten der Abteilungssitzungen enthalten sind, lauten sie:

Sektion IV B.

Farbstoffe und ihre Anwendungen.

„Die Sektion ersucht den Kongreß, sich über die Zweckmäßigkeit oder Notwendigkeit äußern zu wollen, durch ein Gesetz die Anwendung unveränderlicher Tinten für alle notariellen und kommerziellen Akten, Register usw. vorzuschreiben."

Sektion V.

Industrie und Chemie des Zuckers.

1. „Die einzige praktische Methode für die direkte Bestimmung des Zuckers in der Rübe ist die kalte oder warme Wassermethode des Herrn Pellet, wie nach seinen Prinzipien hervorgeht.
2. Daß die Alkoholmethode vollständig abgeschafft werden muß.
3. Daß die Methode durch alkoholische Extraktionen nur in speziellen Fällen angewandt werden, und durch die kalte oder warme Wassermethode kontrolliert werden muß; natürlich muß man auch hier die meisten Vorsichten anwenden, welche für die genauen Resultate dieser Methode wichtig sind.
4. Für alle Rübenanalysen, welche während des Pflanzenwuchses gemacht werden, muß die Wassermethode in allen Ländern angewandt werden.
5. Die warme Wassermethode (oder kalte) wird die einzige Methode sein zur Bestimmung des Zuckers in den Wurzeln, in den frischen Schnitzeln und in der Pulpe, und zwar durch Anwendung der verschiedenen schon bekannten Apparate für die Ausscheidung dieser letzten, d. h. die Presse „Sans Pareille" unter Ausschluß anderer ähnlicher Apparate, welche nach in Deutschland gemachten Erfahrungen nicht die gewünschten Resultate geben."

„In allen Arbeiten der Zuckerchemie muß man die Alkalität mit neutralem Lackmuspapier prüfen, wie es von Herrn Pellet angegeben worden ist. Natürlich können die Zuckerfabrikanten nach Belieben für den gewöhnlichen Gebrauch Phenolphtalein benutzen; aber die Praxis zeigt, daß die Anwendung dieser Reagenzien zu unvermeidlichen Fehlern führt, und daß die Resultate durch Titrierung mit Lackmuspapier vervollständigt werden müssen."

„Der Kongreß spricht den Wunsch aus, daß die bis jetzt angewandten saccharometrischen Skalen durch eine einheitliche Skala mit dem Normalgewicht von 20 g ersetzt werde.

Daß nach der Abhaltung des VII. internationalen Kongresses für angewandte Chemie diese neue Skala die einzige sei, welche bei kommerziellen Analysen und Analysen der Steuerverwaltung zur Anwendung kommt.

Daß im Laufe dieses Jahres die internationale Kommission für Analysen, im Verband mit der internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Zuckeranalysenmethoden, die Verhältnisse der Gradierung, der Kontrollierung und der Benutzung dieser neuen Skala studiert und darüber einen Rapport abstatte, welcher im Generalbericht des Kongresses von Rom publiziert werden soll.

Daß diese Kommission beauftragt werden soll, im Generalbericht des Kongresses saccharometrische Tabellen und Verhältnistabellen zwischen der Dichtigkeit und den saccharometrischen sowie areometrischen Betriebsgraden zu veröffentlichen."

Digitized by Google

„Der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie spricht den Wunsch aus, daß die Finanz- und Zollverwaltungen der verschiedenen Staaten zu einer Verständigung kommen möchten, um die analytischen Methoden der Handelsprodukte und speziell der gezuckerten Produkte zu vereinheitlichen."

Sektion VI A.

Fabrikation der Stärke und ihrer Derivate.

„Eine internationale permanente Kommission zu wählen, welche sich mit der Vereinheitlichung der Methoden zur Analyse des Malzes und mit der Konstruktion von Areometern und Densimetern, die speziell in den Gärungsgewerben verwendet werden, befassen soll."

Sektion VII.

Agrikulturchemie.

„Daß das Handelsverzeichnis der verschiedenen Kondensationsprodukte des Schwefeldampfes festgestellt werde, und zwar mit Rücksicht auf die verschiedenen Anwendungen in der Landwirtschaft."

„Eine internationale ständige Kommission soll eingerichtet werden, aus Gelehrten, Chemikern, Physikern und Naturkundigen bestehend, um alle Bedingungen für die natürliche und künstliche Bodenerzeugung zu ermitteln und das Material zusammenfassen für eine gute, agronomische Karte."

„Daß bei den verschiedenen Ländern ständige experimentelle Felder gegründet werden, nach dem Muster von Rothamstedt, um die natürliche und künstliche Produktion des Weizens und von anderen Kulturen, und zwar bei verschiedenen klimatischen Bedingungen, zu bestimmen."

„In Anbetracht dessen, daß, wie allgemein bekannt, die südamerikanische Flora an Pflanzenspezies ungeheuer reich ist, welche in der Medizin und in der Industrie von Bedeutung sind, und daß das Aussterben derselben einen unersetzlichen Verlust für die Wissenschaft und die Menschheit bedeuten, und daß zweifellos die Spekulation nach kurzer Zeit solche Pflanzen vernichten würde, erscheint es wünschenswert, daß der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie die Regierungen der einzelnen Nationen veranlaßt, geeignete Schritte zu tun, welche bei der anerkannten Nützlichkeit dieser Pflanzenarten deren Erhaltung herbeizuführen geeignet sind.

1. Daß alle Substanzen, welche zur Bekämpfung der Krankheiten und Schmarotzer der Pflanzen angewendet werden, der chemischen Kontrolle zu unterwerfen sind.

2. Es ist wünschenswert, daß zur Analyse solcher Produkte die gleichen Methoden in allen Ländern angewendet werden.

3. Die internationale Analysenkommission wird beauftragt, ein Verzeichnis von geeigneten Methoden zusammenzustellen und deren Anwendung zu veranlassen."

Bestimmungen des 2. internationalen Milchkongresses.

1. Daß die verschiedenen Regierungen zu einem Einverständnis kommen sollen, um die Analysenmethoden festzustellen, welche bei den offiziellen Experimenten von Butter (bezüglich Nachweisung von Verfälschungen) gebraucht werden sollen.

2. Daß dieselben Methoden allein und in allen Ländern von den Experten gebraucht werden sollen unter Ausschluß von allen anderen.

3. Daß nach internationaler Vereinbarung zwischen allen Butter produzierenden Ländern und infolge von in jedem Lande und in jeder einzelnen Gegend durchzuführenden Untersuchungen Nummern bestimmt werden, um die Reinheit der zu untersuchenden Muster abzuschätzen.

4. Daß ein Maximum unicum für den Wassergehalt der Butter von allen Regierungen festgesetzt werden soll.

5. Daß es nötig ist, ein Minimum für die Mengenverhältnisse der verschiedenen Elemente (Fett und trockene Rückstände) für die zur menschlichen Nahrung bestimmten Milch festzustellen.

Sektion VIII C.

Nahrungsmittelchemie.

„Der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie spricht den Wunsch aus, daß sämtliche Nationen, bei denen der Unterricht der Nahrungsmittelchemie noch nicht anderswo festgestellt sei, derartige Untersuchungen denjenigen einzureihen sind, zu welchen der Pharmazeut ohnehin schon berufen ist durch die hohen Anforderungen, welche die heutigen Fortschritte der Hygiene und der modernen Therapeutik ihm stellen."

„Für nicht künstliche Nahrungsmittel sind nur jene Farbstoffe erlaubt, deren Unschädlichkeit für den Gebrauch erwiesen wurde." (Vgl. diese Z. **19**, 793 [1906]).

„Der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie spricht den Wunsch aus, daß die Mitglieder der internationalen Kommission für einheitliche Untersuchungsmethoden der Nahrungsmittel von ihren Regierungen beauftragt werden mögen zur Abfassung eines internationalen Kodex zur Vereinbarung über die Untersuchungsmethoden der Nahrungsmittel, welcher zu gleicher Zeit gesetzliche Kraft haben möchte in betreff auf Gutachten, auf Interpretation der analytischen Resultate und in Fällen von Kontraexpertiven."

„Die städtischen Chemiker drücken den Wunsch aus, daß die Regierungen, wenn örtliche Umstände nicht entgegenstehen, die Vereinba-

Digitized by Google

rung der Gesetzgebung, betreffend die Echtheit der Nahrungsmittel, herbeiführen wollen."

Zum Vorsitzenden der internationalen Analysenkommission wird Prof. Linde-Paris, zum Ehrenpräsidenten Prof. Lunge-Zürich gewählt, und dem letzteren auf Antrag von Moissan der Dank des Kongresses für seine erfolgreiche sechsjährige Tätigkeit als Vorsitzender der Kommission ausgesprochen.

An Frau Prof. Curie wird ein Beileidstelegramm abgesandt.

Als neue Sektion war gestern von Witt eine für Geschichte der Chemie vorgeschlagen worden (s. o.); Molinari-Mailand beantragt eine Abteilung für chemische Statistik und soziale Gesetzgebung. Moissan betont, daß dem neuen Organisationskomitee nicht vorgegriffen werden darf, und daß die sozialen Fragen somit am besten in den betreffenden Sektionen behandelt werden.

Als Ort des VII. Kongresses im Jahre 1909 schlägt L. Mond im Namen der englischen chemischen Gesellschaft London vor. Der Vorschlag wird von Prof. Tilden, Divers und Meldola unterstützt und einstimmig angenommen.

Als Vorsitzenden des geschäftsführenden Ausschusses schlägt Dr. Ludwig Mond Sir W. Ramsay und als Ehrenvorsitzenden H. Roscoe vor. Beide wurden einstimmig gewählt. Es wird sodann die Liste der Mitglieder des Ausschusses, die Mond verliest, gutgeheißen.

Die Aufrechterhaltung der Kommission für Untersuchung von Dünger- und Futtermittel wird beschlossen.

Die Exkursion nach Elba fällt wegen des italienischen Schifferausstandes aus.

Sir Henry Roscoe dankt für die Ernennung zum Ehrenpräsidenten und spricht Prof. Paternò und den anderen italienischen Organisationskommissionen den Dank des Kongresses aus.

Moissan dankt im Namen der Teilnehmer Italien für die freundliche Aufnahme des Kongresses.

Mit einem Dank an die in Rom erschienenen Chemiker schließt Prof. Paternò den VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie.

Abteilungssitzungen.

Sektion I.

Analytische Chemie, Apparate und Instrumente.

3. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Chesneau.

Prof. Denigès-Paris berichtet zusammenfassend über seine Arbeiten: „*Über die Verwendung chronometrischer Methoden in der quantitativen Analyse*".

Es sprachen hierzu die HH. Spica, Denigès, Chesneau und Riegler.

Prof. Dr. E. Riegler-Jassy: „*Ammoniumtrijodat als Urtitersubstanz*".

Die Frage über einheitliche Titersubstanzen veranlaßte mich, das Ammoniumtrijodat nach dieser Richtung zu untersuchen. In der Tat erfüllt das Ammoniumtrijodat die Hauptbedingungen einer Titersubstanz. Seine Molekularformel ist $(NH_4)H_2(JO_3)_3$, es kristallisiert in schönen, glänzenden, wasserfreien, triklinen Prismen und kann beim Trocknen über Schwefelsäure absolut wasserfrei erhalten werden. Es ist sehr leicht aus heißer Lösung umzukristallisieren und kann, namentlich bei Lichtabschluß, unbegrenzt lange Zeit aufbewahrt werden. — Das Ammoniumtrijodat wird dargestellt, indem man 100 g chemisch reine Jodsäure mit 200 ccm Wasser in ein Becherglas über einer Flamme bis zur Auflösung erhitzt; sollte die Lösung trübe ausfallen so muß dieselbe filtriert werden; in die noch heiße Lösung gießt man eine Lösung von 10 g chemisch reinem Ammoniumchlorid, mischt gut durch und läßt 24 Stunden stehen. An Stelle von 10 g Ammoniumchlorid kann man 3 g NH_3 in Form von konz. Ammoniaklösung anwenden. Das so erhaltene Ammoniumtrijodat, obwohl schon rein, kann noch einmal umkristallisiert werden, indem man 100 g davon mit 400 ccm Wasser sieden läßt bis zur Lösung, rasch filtriert und in einer Kristallisierschale 24 Stunden auskristallisieren läßt.

I. Titerstellung einer Natriumthiosulfatlösung mittels Ammoniumtrijodat. — Das Prinzip beruht auf der Eigenschaft des Ammoniumtrijodats, in Gegenwart von Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure elementares Jod in Freiheit zu setzen:

$$(NH_4)H_2(JO_3)_3 + 16HCl + 15KJ = 15KCl + NH_4Cl + 9H_2O + 9J_2.$$

Aus dieser Reaktionsgleichung folgt, daß 1 Mol. Ammoniumtrijodat in Gegenwart von Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure im Überschuß, 9 Mol. Jod frei macht oder 30,25 g Ammoniumtrijodat setzen unter obigen Bedingungen 1 Äquivalent = 126,85 Jod in Freiheit. Löst man demnach 3,025 g über Schwefelsäure getrocknetes Ammoniumtrijodat zu genau 1000 ccm Wasser auf, so werden n ccm dieser Lösung beim Versetzen mit Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure genau soviel elementares Jod ausscheiden, als in n ccm einer $^1/_{10}$-n. Jodlösung vorhanden ist. Diese Ammoniumtrijodatlösung läßt sich unveränderlich unbegrenzt lange Zeit aufbewahren. — Um eine $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlösung darzustellen, gibt man in ein Kölbchen etwa 40 ccm Wasser, etwa 1 g Jodkalium; nach erfolgter Lösung 1 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,2) und fügt hierzu genau 10 ccm obiger Ammoniumtrijodatlösung. Andererseits läßt man aus einer Bürette in ganz kleinen Portionen die betreffenden Natriumthiosulfatlösung einfließen bis die Mischung eine gelbe Farbe annimmt, setzt 2—3 ccm Stärkelösung hinzu und titriert, bis die blaue Farbe verschwindet. Nach dem Ergebnisse dieser Titrierung wird der erforderliche Wasserzusatz berechnet,

Digitized by Google

um eine $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlösung zu erhalten.

Zweite Methode zur Titerstellung einer Natriumthiosulfatlösung mittels Ammoniumtrijodat.

Das Prinzip dieser Methode beruht auf folgender Gleichung:

$$3[(NH_4)H_2(JO_3)_3] + 6Na_2S_2O_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3(NH_4)JO_3 + 3H_2O.$$

Daraus folgt, daß n ccm einer $^1/_{10}$-n. Säurelösung in Form von Ammoniumtrijodat mit n ccm einer $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlösung, korrespondieren werden. Nun ist aber das Ammoniumtrijodat, dessen Molekularformel $(NH_4)H_2(JO_3)_3 = 544,68$ ist, als zweibasische Säure aufzufassen, demnach das Säureäquivalent $= \frac{544,68}{2} = 272,34$. Löst man demnach 27,234 g dieses Körpers auf 1 l, so entspricht diese Lösung einer $^1/_{10}$-n. Säurelösung. (Man läßt 27,234 g mit 200 ccm Wasser sieden und ergänzt mit Wasser bis genau auf 1 l). Von dieser Lösung bringt man genau 10 ccm in ein Kölbchen, fügt 2—3 ccm Stärkelösung hinzu und läßt aus einer Bürette die Natriumthiosulfatlösung einfließen, bis die anfangs auftretende blaue Farbe verschwindet.

II. Ammoniumtrijodat als Ursubstanz in der Alkalimetrie. Wie schon früher erwähnt, kann das Ammoniumtrijodat als zweibasische Säure aufgefaßt werden, und es ist das Säureäquivalent demnach $\frac{544,68}{2} = 272,34$. Eine $^1/_{10}$-n. Säurelösung erhält man demnach durch Auflösen von 27,234 g $(NH_4)H_2(JO_3)_3$ in Wasser auf genau 1 l[1]). Als Indikatoren, welche die besten Resultate geben, sind: Luteol (0,20 g in 100 ccm Alkohol), Kongo (0,10 g in 90 ccm Wasser + 10 ccm Alkohol), Alizarinrot (0,10 g in 100 ccm Wasser) angewandt. Ein sehr empfindlicher Indikator ist das von mir dargestellte Diazonitranilin. Guajakol (0,05 g in 100 ccm Alkohol); dieser Indikator ist beschrieben in Glaser: Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. — Eine $^1/_5$-n. Säurelösung wird dargestellt, indem man 54,468 g Ammoniumtrijodat mit Wasser genau auf 1 l löst[2]). Normale oder $^1/_2$-n. Lösungen sind wegen der begrenzten Löslichkeit des Ammoniumtrijodats nicht herstellbar.

III. Alkalimetrie auf jodometrischem Wege. Ich habe gezeigt, daß man mittels der $^1/_{10}$-n. Säurelösung eine $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlösung herstellen kann, so daß gleiche Volumina dieser Lösungen immer korrespondieren müssen. Bringt man aber zu einem bestimmten Volumen $^1/_{10}$-n. Säurelösung eine Base, so wird dieselbe einen Teil Ammoniumtrijodat neutralisieren, und auf diesen neutralisierten Teil hat das Natriumthiosulfat keinen Einfluß mehr. — Man kann demnach aus der Differenz der Volumina die Basenmenge berechn e u·—

IV. Darstellung einer $^1/_{10}$-n. Säurelösung mittels Ammoniumtrijodat auf gasometrischem Wege. — Das Prinzip beruht auf der Oxydation des Hydrazinsulfats mittels Ammoniumtrijodat, wobei Stickstoff frei wird nach der Gleichung:

$$2[(NH_4)H_2(JO_3)_3] + 9(N_2H_4H_2SO_4) = (NH_4)_2SO_4 + 8H_2SO_4 + 6HJ + 18H_2O + 9N_2$$

Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Gasmeßröhre aufgesammelten Stickstoffs das entsprechende Gewicht Ammoniumtrijodat berechnen. Eine einfache Rechnung ergibt, daß 10 ccm einer $^1/_{10}$-n. Säurelösung (als Ammoniumtrijodat) in Gegenwart von Hydrazinsulfat genau 63,5 g Stickstoff in Freiheit setzt. Auf Grundlage obiger Verhältnisse ist es demnach sehr leicht, eine $^1/_{10}$-n. Säurelösung aus Ammoniumtrijodat herzustellen. Man löst etwa 28 g Ammoniumtrijodat in 1000 ccm Wasser auf, bestimmt die Gewichtsmenge Stickstoff, welche 10 ccm dieser Lösung aus Hydrazinsulfat frei machen, und berechnet daraus die Menge Wasser, welche zu einem Volumen (V) zugesetzt werden müssen, um eine $^1/_{10}$-n. Säurelösung zu bekommen:

$$X = V\frac{(p - 63,5)}{63,5},$$

in welcher Formel p das erhaltene Gewicht Stickstoff, X die Wassermenge, welche dem Volumen (V) zugesetzt werden muß, bedeuten.

Prof. Christomanos-Athen beschreibt einen neuen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure und eine „*Neue Reaktion auf Kohlensäure*" (bereits vorgetragen auf der Naturforscherversammlung zu Meran; s. diese Z. **18**, 1594 [1905]). Das Wort nimmt dazu Herr Riegler.

M. Milone: „*Die Bestimmung der Phosphorsäure*".

Prof. Graftiau: „*Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat*".

Hierzu nehmen das Wort die HH. Riegler, Chesneau, Spica und der Vortragende.

M. Dennstedt-Hamburg: „*Über die Bestimmung des Schwefels im Pyrit durch Verbrennung*".

Gegenüber der Methode von Lunge, die nur unter gewissen Kautelen und nicht bei allen Pyriten zu sicheren Resultaten führt, kann man durch Verbrennung mit Hilfe der doppelten Sauerstoffzuführung, wie sie bei der Schnellmethode der vereinfachten Elementaranalyse angewendet wird, in allen Pyriten beliebiger Art den Schwefel mit absoluter Genauigkeit bestimmen. Die Absorption der gebildeten schwefligen und Schwefelsäure geschieht durch Bleisuperoxyd oder calcinierte Soda in vorgelegten Schiffchen. Der Rückstand wird mit Sodalösung extrahiert und diese Lösung zu der der vorgelegten Soda hinzugegeben. Die ganze Analyse bedarf nur etwa der Hälfte der Zeit, die für die Lungesche Methode nötig ist.

Piñerua-Madrid: „*Farbreaktion einiger organischer Substanzen und Verwendung von Kobaltsalzen in der Analyse*".

---

[1]) Mann muß das $(NH_4)H_2(JO_3)_3$ erst in 200 ccm Wasser in einem Becherglas sieden lassen und mit Wasser auf 1 l bringen.

[2]) 54,468 g $(NH_4)H_2(SO_3)_3$ läßt man in ein Becherglas mit 300 ccm Wasser sieden bis zur Lösung und nachher Wasser bis zum Volumen von 1 l.

Digitized by Google

Sitzung der internationalen Kommission für die Untersuchung der Dünge- und Futtermittel

gemeinschaftlich mit Sektion I und VII

Vorsitzender Prof. G. Lunge-Zürich.

G. Lunge erachtet es für überflüssig, nochmals über die einheitliche Bestimmung des Schwefels zu sprechen, da er über diesen Gegenstand bereits in Atb. 1 berichtet hat (s. diese Z. **19**, 790 [1906].)

Prof. Menozzi verliest einen Bericht „*Über die Bestimmung der Zellulose nach König*".

Die übrigen angekündigten Berichte fallen wegen Abwesenheit der Referenten aus.

Sektion II.

Anorganische Chemie und die entsprechenden Industrien.

3. Sitzung.

Vorsitzender Vizepräsident Donath.

Prof. Pollacci berichtet: „*Versuche über Oxydation des Schwefels und der Sulfide*".

Vortragender hat beobachtet, daß alle Sulfide der Metalle und Nichtmetalle imstande sind, an der Luft sich unter Bildung von Schwefel und dem entsprechenden Oxyd zu oxydieren. Er sagt, daß eine industrielle Gewinnung des Schwefels hierauf begründet werden könnte.

Prof. Reinitzer: „*Über die Bildung der natürlichen Schwefellager*".

Vortragender spricht darüber, daß die bisherigen Theorien über den Ursprung des Schwefels in den natürlichen S-Lagern unbefriedigend sind. Er berichtet über die von ihm beobachtete Flüchtigkeit des Schwefels mit Wasserdämpfen und schließt aus ihr und den geologischen Verhältnissen, daß die kristallisierten und kristallinischen Schwefelablagerungen in der Natur auf diesen Vorgang zurückzuführen sind.

Ebenso dürfte sich die Bildung der Zinnober- und Quecksilberlager und vielleicht auch des Schwefelarsenvorkommens erklären.

4. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Gabba.

Prof. Gianoli berichtet: „*Über die Schwefelsäureindustrie in Italien*".

Indem vor 10 Jahren nur 10 Fabriken existierten, sind heute 67 in Betrieb, welche einer Produktion von 300 000 t fähig sind. Das Kontaktverfahren wird in 2 Fabriken ausgeübt. Die mechanischen Öfen konnten jetzt eine allgemeine Verwendung in der italienischen Schwefelsäureindustrie finden; übrigens sind die italienischen Schwefelsäurefabriken ganz modern eingerichtet und also imstande, den Wettbewerb mit der ausländischen Konkurrenz erfolgreich zu führen.

Herr Basevi macht die Bemerkung, daß die Herreshoffschen mechanischen Öfen jetzt eine gute Verbreitung in Italien finden. Es sind deren fünf in Betrieb.

Sektion III A.

Metallurgie und Bergbau.

2. Sitzung.

(Nachtrag zu Seite 799.)

Ingenieur Gasparini: „*Die Industrie der Kupfergewinnung in Italien*".

Die Hauptfundstätten der Mineralien befinden sich in Toscana und Ligurien. Von 27 000 t ist die Produktion auf 155 000 t Mineral im Jahre 1905 gestiegen, und ist diese Industrie noch weiter in fortwährender Steigerung begriffen, indem die Ausfuhr dieser Erze nicht nur aufhörte, sondern nunmehr auch noch Einfuhr kupferhaltiger Mineralien erfolgt. Die Verhüttung der Erze erfolgt nach dem Prozeß Manhes auf trockenem Wege und ergibt einen Stein, der im Bessemerschen Konverter verschmolzen wird und durch das Verschlacken des Eisens ein durchschnittlich 98%iges Kupfer ergibt.

Außer den Trockenprozessen werden auch nasse angewendet, von denen der eine von Couedera herrührt. Das gewonnene Mineral wird zerkleinert und auf der Stelle gleich geröstet und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, die resultierende Lösung mit Gußeisenabfällen zementiert. Es werden hier ca. 2000 t Kupfer aus sehr armen Erzen gewonnen.

Die Raffination des Kupfers geschieht entweder in Flammöfen oder durch Elektrolyse. Der Flammofen hat saures Futter und wird mit Gas geheizt, das resultierende Kupfer in Kuchen gegossen und in Tiegeln umgeschmolzen. Jetzt wird jedoch die elektrolytische Raffination vorgezogen und Stromstärken von 1 Amp. pro qdm gebraucht. Die Darstellung von Legierungen erfolgt in Graphittiegeln.

Die Produktion von reinem Kupfer hat sich in Italien so entwickelt, daß z. B. der ganze Bedarf der Regierung an Phosphorkupferdraht u. a. gedeckt wird.

3. Sitzung.

Ugo Rossi-Varese berichtet über: *Ein neues, von ihm ausgearbeitetes Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Schwefel aus der sizilianischen Schwefelgangmasse*".

Die jetzt unbenutzt liegen bleibende Gangart der sizilianischen Schwefelgruben hat noch durchschnittlich etwa 30% Schwefel, ist aber bislang unverwertbar geblieben. Rossi will diese jedoch verwerten durch eine kontinuierliche Extraktion des Schwefels mittels Schwefelkohlenstoff. Er beabsichtigt, einen kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparat zu konstruieren, an dessen einem Ende die gemahlene Masse durch Schnecke kontinuierlich zugeführt wird und einen treppenartig aufgestellten aus mehreren Schalen mit Rührwerk bestehenden Extraktor passieren muß, während in entgegengesetzter Richtung der Schwefelkohlenstoff resp. die Schwefellösung entgegenfließt. In die oberste Schale fließt kontinuierlich Schwefelkohlenstoff, während aus der untersten Schale ebenso die gesättigte S-Lösung abfließt. Die extrahierte Masse fällt in einen Schacht, dessen Boden als Filter ausgebildet ist, während sie von hier wiederum durch Schnecke auf langem Wege ausgeführt wird, um vorher noch durch Erhitzen mit Dampf schwefelkohlenstofffrei gemacht zu werden. Der ganze Ap-

Digitized by Google

parat ist in sich völlig geschlossen, und sollen kleine Versuche ungemein günstige Resultate ergeben haben.

Die Schwefellösung wird im geschlossenen Gefäß abgedampft, der Schwefelkohlenstoff und der Schwefel als Kristall in chemischer Reinheit gewonnen. Die Extraktionslösung kommt bis auf 35% S, die zur Kristallisation gelangende auf 150% S. Schwefelkohlenstoffverlust erfolgt nicht, und folglich sollen auch die Gewinnungskosten gering, auf etwa 30 Lire pro Tonne Schwefel berechnet sein. Die Anlagekosten für eine tägliche Verarbeitung von etwa 12—15 Tonnen Schwefelerde sollen ca. 100 000 Lire betragen, und ergibt die Anlage 3000 kg Schwefel.

Der Präsident, Bennet-Brough-London, bemerkt, daß das Verfahren für Italien von großem Interesse sei. Bauerman findet den schwachen Punkt in den unvermeidlichen, von Rossi als zu niedrig angegebenen Schwefelkohlenstoffverlusten. Taylor hält die sizilianische Methode für sehr verbesserungsbedürftig, glaubt aber, daß der von Rossi angegebene Verlust an Schwefelkohlenstoff den Erfahrungen in der Olivenölextraktion entsprechen dürfte.

O. Gasparini verliest seine Abhandlung: „*Über elektrolytische Oxydation*".

Er beschreibt einen Apparat zur Elektrolyse von HNO_3, womit es ihm gelänge, den freien wie gebundenen Schwefel zu oxydieren. Er hebt die Vorteile hervor, welche bei alleiniger Behandlung von Erzen mit Salpetersäure entstehen, indem man die zu Unregelmäßigkeiten Veranlassung gebende Salzsäure vermeidet.

E. Vigoroux-Bordeaux spricht über seine: „*Studien der Legierungen von Eisen mit anderen Metallen*".

Er zeigt die Darstellung der Legierungen, dabei von reinen Oxyden ausgehend, welche durch Schmelzen oder durch die Aluminiumthermie erhalten werden. Er beschreibt speziell die Eigenschaften der Eisen-Molybdänlegierungen, die auf diese Art dargestellt wurden, von welchen besonders vier nicht magnetisch sind und weder im Überschuß von Zinn oder Eisen auflösbar sind. Er legt ferner noch eine Arbeit seines Assistenten Arrivant vor, welche über die Zusammensetzung gewisser Legierungen handelt, insbesondere die Legierungen des Mangans mit Silber, Chrom u. a. und legt dar, daß sie in ihren Verhältnissen definierte, im Überschuß von Mangan gelöste Kombinationen sind, welche chemisch isoliert werden können, und die dichter sind, als die entsprechenden theoretischen Dichten.

Guillet bespricht Eisenlegierungen und hebt die Wichtigkeit der Erfindung Hathfields über Eisenmangan hervor und behandelt die Legierungen nicht magnetischer Metalle, besonders des Aluminiums mit Mangan. Er erwähnt eine Theorie dieser Erscheinungen, die sich auf die Relation zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Temperatur stützt. Ferner erörtert er noch seine physikalischen Studien der Legierungen und der Diagramme der Erstarrungspunkte und über die Einwirkung der Temperaturen.

Sektion III B.

Explosivstoffe.

2. Sitzung.

Zu dem Bericht über die 2. Sitzung ist nachzutragen, daß man sich über die Kommission (s. diese Z. **19**, 799 [1906]) dahin einigte, daß sie aus zwei Abteilungen bestehen sollte; die eine Abteilung sollte das Studium der mechanischen Widerstandsfähigkeit, die andere dasjenige der chemischen Widerstandsfähigkeit in Angriff nehmen.

Hierauf sprach:

A. Roever-Hamburg: „*Über ungefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe*".

3. Sitzung.

Vorsitzender Barthelémy.

Der mehrfach erwähnte Antrag zur Ernennung der Kommission wird nunmehr in folgender Form angenommen:

„Der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906 erkennt die Notwendigkeit an, die Methoden zur Untersuchung der mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit der Explosivstoffe zu vereinheitlichen, und beschließt die Ernennung einer besonderen Kommission, welche diese Frage studieren und ihre Ergebnisse dem nächsten Kongreß darlegen soll."

Als Mitglieder der Kommission waren schon in der zweiten Sitzung folgende Herren vorgeschlagen worden: Watteyne als Präsident, Spica, Bichel, Jaque, Lundholm, Barthelémy, Vitalin, Heise, Sapownikow, Pittius, Stassart, Reid, Will.

G. van Pittius, Direktor der niederländischen Pulverfabrik zu Hembrug: „*Untersuchungen über die Rückstände von rauchlosem Pulver und deren Einfluß auf die Rostbildung in Handfeuerwaffen*".

Die Annahme kleinkalibriger Gewehre und der zugehörigen Munition (Hartmantelgeschosse) ist die Veranlassung gewesen, daß die inneren Abmessungen des Gewehrlaufes kleiner geworden sind als früher. Die Abnutzung der Läufe wird keinesfalls oder fast gar nicht durch das Schießen selbst verursacht, sondern im Gegenteil durch die Reinigung. Daß dies der Fall ist, haben nachstehende Untersuchungen ergeben:

Sie wurden ausgeführt in einem 6,5 mm holländischen Gewehr und mit Patronen, welche einesteils mit reinem Nitrozellulosepulver, anderenteils mit Nitrozellulosenitroglycerinpulver laboriert waren. Nach dem Beschuß wurden die Rückstände im Inneren des Laufes untersucht.

Die Patronen waren geladen mit:

a) Nobelpulver in Form graphitierter Blättchen. Zusammensetzung: 40% Nitroglycerin, 60% Nitrozellulose; Geschoß 10 g Bleikern mit Stahlmantel überzogen mit einer Legierung aus Nickel (20%) und Kupfer (80%) bestehend; Zündhütchen geladen mit 30 mg Zündsatz bestehend aus 50% Kaliumchlorat, 35% Schwefelantimon, 15% Knallquecksilber. Ladung der Patrone 2,05 g, Maximalgasdruck 2500 Atmosphären, Vol. 25,700 m.

Digitized by Google

b) Nitrozellulosepulver in Form graphitierter Blättchen; Geschoß und Zündhütchen wie unter a), Pulverladung der Patrone 2,4 g, Maximalgasdruck 2800 Atmosphären, Vol. 25,700 m.

Für die Untersuchung der Rückstände wurde ein fast neues Gewehr genommen, dessen Lauf mit Werg und darauf mit Benzin gereinigt war, um die Vaseline zu entfernen, mit der er eingefettet war. Darauf wurden 5 Schuß abgegeben, der Lauf fest verstopft und mit lauwarmem, destilliertem Wasser gefüllt und dies Wasser das erste Mal nach 3 Minuten zurückgespült. Darauf wurde der Gewehrlauf in derselben Weise nach je 5 Schuß ausgewaschen und das Waschwasser von 60 Schüssen in einem Behälter aufgefangen.

A) Rückstände des Nobelpulvers.

Das Waschwasser war fast klar und farblos und schwach alkalisch. Die nicht löslichen Rückstände wogen ungefähr 5 g und enthielten Graphit, Eisen- und Kupferoxyd.

Die löslichen Rückstände wogen 230 mg, die etwa aus 0,2% unverbranntem Pulver bestanden.

Die Analyse ergab folgende Ergebnisse:

1. Säuren: Kohlensäure (57 mg), Salzsäure (42 mg).
2. Feste Stoffe: Kalium (120 mg), Antimon (6 mg) und Spuren von Eisen.

Hieraus berechnen sich:

130 mg oder 57% Pottasche,
88 „ „ 38% Chlorkalium,
11 „ „ 5% Kaliumbiantimoniat.
Spuren von Eisen und von Sulfaten.

Nicht vorhanden waren Nitrate, Nitrite, Chlorate, Cyanverbindungen, Schwefel, Ammon und Kupfer.

B) Rückstände des Nitrozellulosepulvers.

Das Waschwasser war fast klar und farblos und schwach alkalisch.

Die nicht löslichen Rückstände wogen ungefähr 15 mg und enthielten Graphit, Eisen- und Kupferoxyd und geringe Mengen Schwefelantimon.

Die löslichen Rückstände wogen ungefähr 150 mg, darunter 0,1% unverbranntes Pulver. Sie enthielten:

1. Cyanverbindungen (14 mg), Carbonate (35 mg), Chloride (20 mg), Sulfate (6 mg).
2. Feste Stoffe: Eisen (8 mg), Ammonium (9 mg), Kalium (45 mg), Antimon (5 mg), Kupfer (5 mg) und Spuren von Natrium.

Hieraus berechnen sich:

24 mg oder 17% Kaliumferrocyanür,
24 „ „ 17% Ammoniumcarbonat,
19 „ „ 13% Eisenchlorid,
45 „ „ 31% Pottasche,
15 „ „ 10% Chlorcalcium,
10 „ „ 7% Kupfersulfat,
8 „ „ 15% Kaliumbiantimoniat.

Nicht vorhanden waren Nitrate, Nitrite, Chlorate, Cyan- und Schwefelverbindungen.

Vergleicht man die Analysen der löslichen Rückstände, so ergibt sich, daß

1. die Rückstände keine rostbildenden Stoffe und diejenigen des Nobelpulvers weder Nitrate, Nitrite, noch Chlorate enthalten; es fehlt also ganz und gar an rostbildenden Substanzen, welche den Lauf angreifen könnten.;

2. die Rückstände unter B) rostverhindernd wirken, nämlich Ferrocyankalium, und daß sich sogar Produkte einer starken Reduktion, Ammoniumsalze, bilden;

3. sich in beiden Rückständen keine sauren Carbonate vorfinden, und daß die im Wasser löslichen Rückstände alkalisch sind. Es ist also nicht zweifelhaft, daß keine freien Säuren vorhanden sind, die eine Rostbildung im Lauf verursachen können;

4. Antimonverbindungen, Sulfate, Chloride und das Kalium dem Zündhütchen entstammen, das Eisen dem Lauf, das Kupfer dem Geschoßmantel, welcher 80% Kupfer (und 20% Nickel) enthält, das Calcium dem Pulver, welches Spuren von Calciumcarbonat enthält. Um zu sehen, welche Salze in den Rückständen besonders Rostbildung hervorrufen können, hat man Teile eines Gewehrlaufes in eine Lösung von 10% mehrerer dieser Salze eingetaucht. Die Teile stammten von einem alten und einem neuen Gewehr und waren vorher entfettet. Nach dem Eintauchen wurden sie an einer möglichst säurefreien Stelle aufgehängt.

Die Lösungen waren aus folgenden Salzen hergestellt:

Chlorcalcium,
Chlorkalium,
Kaliumsulfat,
Kaliumferrocyanid,
Kaliumbicarbonat

und einer Mischung von Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd.

Die Rostbildung wurde festgestellt im Vergleich zu Laufteilen, welche in diese Lösung nicht eingetaucht waren. Diese Untersuchung zeigte deutlich, daß in erster Linie das Chlorcalcium und dann das Chlorkalium die stärkste Rostbildung verursachte, dann kam Calciumsulfat und Ferrocyankalium. Das Kaliumbicarbonat und die Mischung von Carbonat und Kaliumhydroxyd bilden fast gar keinen Rost. Die Chloride sind also die schädlichsten Salze, und das Chlorcalcium noch schädlicher wie das Chlorkalium, wegen seines großen Wasseraufnahmevermögens.

Da man annimmt, daß die Rostbildung nicht unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft herbeigeführt wird, sondern durch den Sauerstoff des Wassers in Gegenwart von Kohlensäure, so ist es augenscheinlich, daß gelöstes Chlorcalcium und Chlorkalium in Berührung mit dem Eisen des Laufs, mit dem Wasser, dem Sauerstoff und der Kohlensäure der Luft, die Rostbildung verursachen.

Schlußfolgerungen.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß keiner der in den Rückständen enthaltenen Stoffe an und für sich für das Gewehr schädlich sind, daß sie aber durch Feuchtigkeitsaufnahme gefährlich werden können. Um das Gewehr vor Rostbildung zu

Digitized by Google

schützen, muß man die Rückstände daher baldmöglichst nach dem Schießen durch Waschen entfernen und, wenn dies nicht möglich ist, z. B. auf der Jagd, muß man einen gefetteten Wischstock durchstoßen, um zu verhindern, daß der im Lauf befindliche hygroskopische Rückstand Wasser aufnimmt.

S a p o w n i k o w stimmt vollkommen mit dem Redner überein und gibt an, daß die Rückstände durch ihre Alkalität schädlich sind. Er rät dazu, die Waffen sofort zu reinigen.

K a s t - Berlin: *„Über das Erstarren und Schmelzen des Nitroglycerins“.*

Nach Untersuchungen des Vortragenden hat das Nitroglycerin zwei Schmelzpunkte, bei 2,8 und bei 13,5°. Die labile Modifikation ist die tiefer schmelzende, und die beiden Formen sind monotrop.

L u c i a n o M o m m i: *„Kohlenzusatz zu dem Explosionsgemisch“.*

Die gewöhnlichen Explosionsgemische geben CO_2 und H_2O. Durch Zusatz von Kohle entstehen bei der Zersetzung nur die Gase: CO, H und N. Diese Änderung hat eine beträchtliche Herabsetzung der Temperatur zur Folge. Der Vortragende hat festgestellt, daß seine neue Mischung den Stahl weniger angreift als die herkömmlichen Pulversorten. An Kanonen und Flinten unternommene Versuche haben die Resultate vollkommen bestätigt.

Auf Anregung des Präsidenten B a r t h e l é m y wird folgende Resolution angenommen:

Der VI. internationale Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906, erkennt die Gefahren, welchen der Bergmann durch Mißverständnisse über den Ausdruck „Sicherheitssprengstoff“ ausgesetzt ist und schlägt vor:

Zur Bezeichnung von Wettersicherheitssprengstoffen und Transportsicherheitssprengstoffen sind international anerkannte verschiedenartige Ausdrücke einzuführen.

Unter dem Ausdruck „Sicherheitssprengstoffe“ sind nur Verkehrssicherheitssprengstoffe zu verstehen.

Sektion IV A.

Industrie der organischen Produkte.

3. S i t z u n g.

Vorsitzender Prof. N o e l t i n g.

L. B o u v e a u l t - Parigi: *„Einwirkung des Natriums auf Ester“.*

A. P i u t t i - Neapel: *„Einwirkung von Ätzalkali und Alkoholaten auf ungesättigte Imide“.*

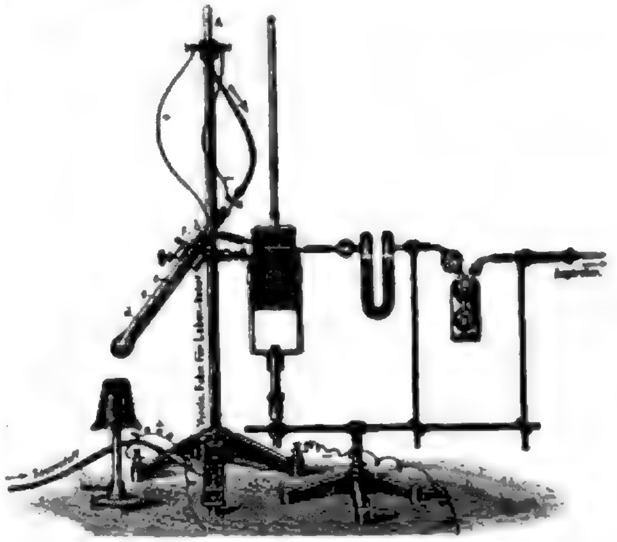
Der Vortragende hat gefunden, daß die stickstoffsubstituierten Imide der Maleinsäuren mit Alkalien und Alkoholaten eine kirschrote bis violette Färbung geben, und daß diese Farbstoffe durch Zusammentritt von einem Molekül Maleïnimid und einem Molekül Alkoholat entstehen.

G. C i a m i c i a n - Bologna: *„Über die hydrolysierende Wirkung des Lichts“.*

In wässeriger Lösung geht unter dem Einfluß des Tageslichts Aceton in Methan und Essigsäure, Äthylmethylketon in Äthan und Essigsäure über. Ähnlich verhalten sich die zyklischen Ketone. So gibt das Menthon die von O. W a l l a c h aus dem Menthonoxim erhaltene Decilsäure, aber außer dieser Säure auch einen Aldehyd, welcher mit dem Menthon gleich zusammengesetzt und mit dem Citronellal isomer oder vielleicht gar identisch ist. Es ist möglich, daß auch die umgekehrten Reaktionen durch das Licht veranlaßt werden, was ein gewisses Interesse für die Pflanzenphysiologie haben könnte.

A. N a s t u k o f f - Moskau: *„Über die Desoxine, die neuen aromatischen Derivate der Zellulose“.*

G. P l a n c h e r - Palermo: *„Über die Methode Carrosco-Plancher zur Elementaranalyse mittels elektrischer Heizung“.*



Der Vortragende erläutert seinen neuen Verbrennungsapparat, dessen wesentlicher Bestandteil ein Reagensrohr zur Aufnahme der Substanz ist, in dem ein elektrisch erhitztes Porzellanröhrchen für die Sauerstoffdurchfuhr hängt. Die Produkte der im Reagensrohr stattfindenden Verbrennung werden noch über erhitztes Kupferoxyd geleitet.

G. O d d o - Pavia: *„Über Mesohydrie“.*

Der Vortragende entwickelt einige neue Anschauungen über Tautomerie und Dermotropie und schlägt im Anschluß an die Untersuchungen von H a n t z s c h eine neue Theorie vor, um die Isomerieerscheinungen bei den Pseudosäuren, den Azophenolen usw. zu erklären.

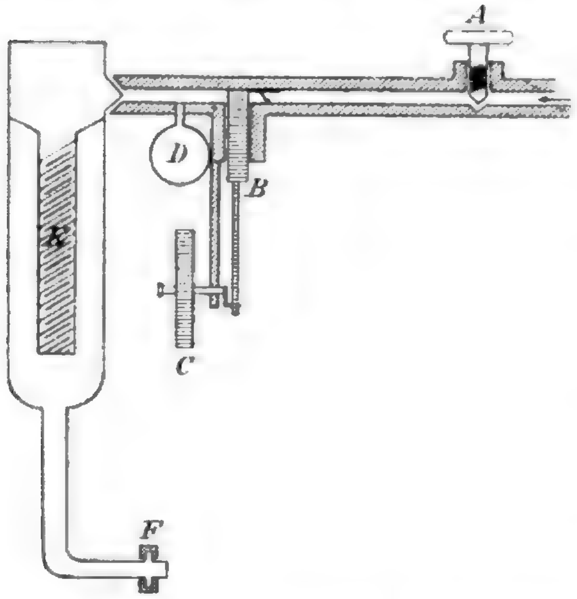
5. S i t z u n g.

E. M o l i n a r i - Mailand: *„Über künstliche Seide“.*

Die Fabrikation künstlicher Seide wird gegenwärtig auf dreierlei Arten ausgeführt, nach dem Verfahren von C h a r d o n n e t, aus Viskose und nach dem E l b e r f e l d e r Verfahren. Bezüglich des C h a r d o n n e t - L e h n e r sche Verfahrens ist hervorzuheben, daß man von dem teueren Denitrierungsmittel Ammoniumsulfhydrat, das früher verwandt wurde, zur Verwendung von Schwefelnatrium oder gar Schwefelcalcium übergegangen ist. Man versteht, auch neue Produkte zu erhalten. Ein stärkerer Faden von roßhaarähnlichem Effekt, der eine vielfältige Anwendung verspricht, wird

Digitized by Google

durch Zusammenspinnen mehrerer noch feuchten Fäden, die dabei zusammenkleben, erzeugt. Sehr wichtig dürfte auch die Anwendung der Kunstseide für Möbelstoffe werden. Es lassen sich durch Verweben von Kunstseide als Schuß und Baumwolle der Naturseide als Kette prachtvolle Effekte erzielen. Die Herstellung der Viskose hat den Vorteil, daß man dazu Zellulose jeglicher Provenienz verwenden kann, während man beim Chardonnetschen Verfahren von Baumwollabfällen ausgeht. Die Zellulose wird mit konz. Natrium behandelt, mit CS_2 gelöst und dann mit Wasser verdünnt. Die so erhaltene Viskoselösung muß man zwecks einer „Reifung" längere Zeit stehen lassen. Die Reifung ist an eine ganz bestimmte Zeit gebunden. Nur richtig gereifte Lösungen geben brauchbare Fäden. Der Vor-



tragende zeigt diesen Apparat für das Spinnen von Viskosefäden vor.

In dem Zufuhrrohr sitzt ein Hahn A, der gestattet, den Zufluß von Viskoselösung abzustellen. Eine kleine Plungerpumpe B saugt die Lösung an und drückt sie mit einem Druck von 2—3 Atmosphären durch den Apparat, zum Ausgleich des Druckes dient ein kleiner Windkessel D in Form einer Glaskugel. Bis dahin ist der Apparat aus Eisen. Die weiteren Teile sind Hartgummi und Glas. Es ist sehr wesentlich, die Lösung zu filtrieren. Das Filter E besteht aus einem Hartgummirohr, das unten geschlossen und seitlich mit Öffnungen versehen ist. Die eigentliche Filterwirkung wird durch einen auf das Rohr gewickelten Leinwandstreifen besorgt. Nun wird die Viskoselösung durch ein Glasrohr nach dem Spinnschuh gedrückt, der aus einer Platinblechkappe mit 18 Löchern besteht.

Die Plungerpumpe wird durch ein Zahnrad angetrieben. Es werden eine ganze Reihe von Spinnapparaten nebeneinander gesetzt, und die Zahnräder der einzelnen Apparate werden alle von einer Welle angetrieben.

Es sei betont, daß im Gegensatz zu der Spinnart der anderen Verfahren, bei denen nur ein Faden durch Kapillare, sehr starkwandige Glasröhren unter einem Druck von bis 40 Atmosphären gesponnen wird, die Viskose in viel dünnerer Lösung durch eine Platinkapsel mit 18 feinen Löchern auf einmal bei einem Druck von 2—3 Atmosphären gepreßt wird. Die Viskose wird durch $(NH_4)_2SO_4$-Lösung koaguliert. Die so erzielten Fäden stehen in ihrer äußeren Erscheinung den nach dem Chardonnetschen Verfahren hergestellten sehr nahe, nach den Erfahrungen des Vortragenden sind sie sogar widerstandsfähiger gegen den Einfluß des Wassers. Sehr schön ist der neuerdings aus Viskose hergestellte Ebonit. Blätter aus gefärbtem Viskoseteig werden zu dichten Rollen gewickelt und diese stark gepreßt. Man erhält so sehr widerstandsfähige Stangen, die hauptsächlich für Messer-, Stock- und Schirmgriffe usw. als vorteilhafter Ersatz für Bein, Horn, Schildplatt und Zelluloid verwendet werden. — Das dritte Verfahren ist das der Elberfelder Glanzstoffabriken nach dem Hydrozellulose in Kupferoxydammonium gelöst wird. Das Kupferoxydammonium wird hergestellt, indem man Kupferabfälle in Ammoniakwasser wirft und Luft durchbläst. Das Ausfällen des Zellulosefadens geschieht hier mit Säuren. Mit diesem Verfahren ist es gelungen, Fäden von einer Feinheit herzustellen, die man früher nie für möglich gehalten hätte.

Der Vortrag wurde durch eine umfangreiche Statistik eingeleitet, aus der wir hervorheben, daß die gegenwärtigen Einrichtungen sämtlicher Fabriken eine Produktion von 500 kg pro Tag zulassen. Es werden jedoch nur 200 kg erzeugt.

P. Bordoli-Como beantragt, die Sektion möge beschließen, daß gesetzlich die Anwendung von unauslöschlichen Tinten durch die Behörden vorgeschrieben würde. Auf Vorschlag von Lepetit-Garezzio wird von einer Beschlußfassung abgesehen, da die Frage, bei aller Wichtigkeit, mehr vor ein juristisches Forum gehöre.

Sektion IV B.

Farbstoffe und ihre Anwendungen.

2. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Sisley.

Pietro Bonomi da Monte-Mailand: *„Über die in Pompeji gefundenen Farben"*.

Vortragender hat die in Pompeji gefundenen Farben zusammen mit M. Meyer analysiert und zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß die Farbenindustrie von damals sich nicht wesentlich von der heutigen unterschieden hat. Der Grund, warum sich heutzutage die Farben häufig so schlecht halten, ist, daß aus Sparsamkeit die Maler schlechte Farben anwenden, und daß die alten Maler, da sie ihre Farben selber herstellten, genau über das, was sie in den Pinsel nahmen, orientiert waren.

A. Bernthsen-Mannheim: *„Über Salze und Derivate der hydroschwefligen Säure"*.

Vortragender macht auf die ungemeine Wichtigkeit der hydroschwefligen Salze, $Na_2S_2O_4$, für den Ätzdruck aufmerksam; das feste, kristallwasserhaltige Salz, $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, zuerst von Bazlen bereitet, ist so oxydabel, daß man es zu Ätzpasten nicht wohl verwenden kann, wohl aber das durch Alkohol oder dgl. bei höherer Temperatur herstellbare wasserfreie Salz. In Ätzpasten, die

Digitized by Google

konz. Natronlauge oder Glycerin enthalten, kann man ausgezeichnet hiermit ätzen. Noch besser eignet sich dazu die in der Zündelschen Manufaktur hergestellte Formaldehydverbindung $2\,CH_2O_4 + Na_2S_2O_4 + 4\,H_2O$, die sich zusammensetzt aus den Verbindungen: $CH_2O.NaHSO_3$ und $CH_2O.NaHSO_2$. Das letztere Salz, Natriumformaldehydsulfoxylat, ist das eigentlich wirksame Salz, das auf verschiedenen Wegen hergestellt wird; Vortragender demonstriert eine Anzahl Ätzdrucke und die Art ihrer Herstellung. Schwer reduzierbare Farbstoffe, wie Naphtylaminbordeaux, ätzt man am besten unter Zusatz von Sauerstoffüberträgern und Natriumnitrit. Der Zusatz von den verschiedensten Substanzen bewirkt ähnlich gute Ätzresultate: Salze von Ammoniumbasen, auch Farbstoffe dieser Klasse, wie Indulinscharlach oder Methylenblau; auch bestimmte Verdickungsmittel, wie Mehl, wirken günstig bei Ätzung. Die Isolierung des Salzes $NaHSO_2$ ist übrigens noch nicht gelungen, sondern nur die der Formaldehydverbindung.

Das Wort zu dem Vortrag nimmt Herr Müller.

Paul Scheitz-Budapest: *„Über die Farbstoffe des Lackmus"*.

Die Literatur über Lackmus ist sehr groß, aber die meisten Bearbeiter haben sich nur mit der Herstellung empfindlicher Indikatoren beschäftigt. Da die Angaben über die verschiedenen Bestandteile sich sehr widersprechen, hat Verf. den Lackmus neu untersucht und dabei erhalten: 1. fluoreszierende Substanz; 2. „Erythrol"; ein rotes Öl; 3. einen reduzierbaren blauen Farbstoff, der in Alkohol löslich ist „Azolithmin", und einen in Alkohol unlöslichen roten Farbstoff „Erythrolithmin"; diese bilden die wichtigsten Bestandteile.

Robert Lepetit-Garessio: *„Einwirkung von Aldehyden auf Amine in Gegenwart von Bisulfiten"*.

Vortragender verbreitet sich über die Geschichte dieser Reaktion und die Prioritätsstreitigkeiten, die sich daran knüpften; er beschreibt genauer die Verbindung $C_6H_5NH.CH_2.SO_3Na$ und die daraus durch Cyankalium erhältliche Verbindung $C_6H_5.NH.CH_2.CN$. Die Reaktion läßt sich ganz allgemein anwenden auf primäre und sekundäre Amine der Fettreihe, sie ist für sekundäre aromatische Amine von Knoevenagel und ganz allgemein von Bucherer studiert worden.

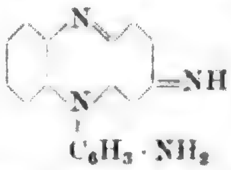
3. Sitzung.

E. Justin-Müller-Rouen: *„Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser und die Rolle der Fette dabei"*.

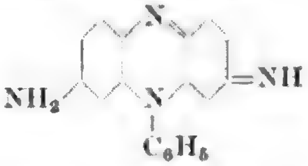
Einen großen Einfluß auf die Intensität des auf der Faser erzeugten Farbstoffs z. B. von Nitranilinroten hat es, ob der mit der Naphtollösung getränkte Faserstoff vor der Kombination mit der Diazolösung getrocknet wird oder nicht. Die Tiefe der Färbung hängt nämlich in erster Linie von der Durchdringung der Faser durch das β-Naphtolnatrium ab, in zweiter Linie von dem kolloidalen Zustand des Farbstoffs. Der Zusatz von Fetten bewirkt in hervorragendem Maße das Zustandekommen dieses Zustandes. Die Imprägnierung der Faser mit löslichen Fetten ist daher für die Nuance und Echtheit der Färbung von hoher Bedeutung.

Sisley-Lyon: *„Studien über symmetrische und asymmetrische Phenosafranine"* (Gemeinschaftlich mit Barbier).

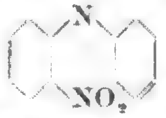
Barbier hat aus seinen Arbeiten mit Vignon geschlossen, daß sich das einfache Indamin $H_2N.C_6H_4.N = C_6H_4:NH$ in Gegenwart von Anilin leicht in as-Phenosafranin



umwandeln läßt. Andererseits erhält man nach Nietzki aus Diamidodiphenylamin und Anilin das symmetrische Phenosafranin



Zur Entscheidung der Frage, welcher von diesen Formeln das Phenosafranin entspricht, haben Verff. das o-Nitro-p-amidodiphenylamin



synthetisch hergestellt, es reduziert und zusammen mit Anilin oxydiert.

Dabei entsteht in guter Ausbeute ein roter Farbstoff von den Eigenschaften des Safranins von Barbier und Vignon. Ebenso wurde das symmetrische Phenosafranin rein hergestellt und bewiesen, daß seine Eigenschaften andere sind.

Das Phenosafranin des Handels ist ein Gemisch von hauptsächlich as-Phenosafranin und wenig sym.-Phenosafranin. Beide Farbstoffe lassen sich unterscheiden durch verschiedene Löslichkeit, besonders der Basen in Chloroform durch ungleiche Geschwindigkeit der Diazotierung und durch die Leitfähigkeit, ferner auch durch das Absorptionsspektrum.

Ostrogowitsch-Bukarest: *„Die Einwirkung von Halogenen auf aromatische Amine und die Anwendung dieser Reaktion zur Herstellung von Farbstoffen"*.

Vortragender hat Anilin, Toluidine und andere aromatische Amine mit Chlor und Brom bei höherer Temperatur oxydiert und dabei chlorhaltige Farbstoffe der Indulinreihe bekommen, die noch nicht ganz rein hergestellt werden konnten. Auch naszierendes Chlor erzeugt solche Farbstoffe. Aus α-Naphtylamin und Anilin entsteht Rosindulin, und aus p-Toluidin und Anilin erhält man durch Jod Fuchsin.

G. Gulinow-Krakau: *„Die Erkennung und Unterscheidung organischer Farbstoffe"*.

Vortragender gibt folgendes Schema für die qualitative Analyse der Farbstoffe:

Digitized by Google

- Schwefelfarbenreaktion
  - Schwefelfarben
  - Alizarinfarbenreaktion
    - Behandlung mit Wasser
      - Redukt. mit Zn-Staub + HCl u. Oxydation
        - nicht wieder regeneriert: Azofarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Nitrosofarbstoffe, Auraminfarbstoffe, Tetrazinfarbstoffe
        - regeneriert: mit $SnCl_2$
          - entfärbt: Thiazine, Oxazine, Azine, Indigocarmin
          - unverändert: Red. mit Zn-Staub
            - unverändert: Chinoline, Akridine, Thiazole
            - entfärbt: Red. mit Hydrosulfit NF.
              - entfärbt: Triphenylmethan
              - unverändert: Rhodamin, Eosin
      - unlösl.: Behandlung mit Alkohol
    - Alizarin-(Oxyketon-)farbstoff

Sektion V.

Industrie und Chemie des Zuckers.

4. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Andrlick - Prag.

François Sachs - Brüssel liest: „*Über die Beziehungen zwischen dem Zuckergehalt der Rübe und der Reinheit des Rübensaftes von der Diffusion sowie der resultierenden Füllmassen*".

Redner erörtert, wie man sich seit langer Zeit bestrebt, und zwar mit Erfolg, den Reichtum an Zucker in der Rübe zu vermehren, zu verbessern, und stets bestrebt ist, vorwärts zu schreiten. Man gibt den Landwirten den besten Samen, den man erhalten kann. Man eifert die Landwirte an, gute und reiche Rüben zu bauen, indem man die Rüben nach dem Zuckergehalt kauft (wie meistens in Belgien), oder indem man die Rüben nach der Saftdichte kauft, wie es meistens in Frankreich geschieht.

Alle Fabriken analysieren fleißig die Rübe, um sich über den Fortgang des Prozesses zu vergewissern. Man vernachlässigt aber ganz bedeutend die exakte Bestimmung der Reinheit des Diffusionssaftes und besonders der Füllmasse.

Leider kann die vollständige Analyse der Füllmasse kein Kriterium bilden wegen der Zurückführung der Nachprodukte.

Redner erklärt, wie man irrtümlicherweise von einem Quotienten der Reinheit, anstatt einem Quotienten der Unreinheit spricht. Besser würde man tun, wenn man einfach die Menge des Nichtzuckers angeben würde.

Henry Pellet - Paris bestätigt die Auseinandersetzung Sachs' und sagt, daß auch er und andere französische Chemiker dieselbe Ansicht schon seit langer Zeit verfochten haben.

Prof. Andrlick - Prag sagt, daß er schon vor 3 Jahren auf dem internationalen Kongresse zu Berlin über dieselbe Frage referiert und bewiesen habe, wie die Reinheit des Diffusionssaftes abhängig sei von der Qualität der Rübe.

Letztere Qualität der Rübe ist wieder ganz und gar abhängig von dem Zuckergehalt der Rübe. Es ist schon lange erwiesen, daß die zuckerreichsten Rüben auch die besten und reinsten Säfte liefern.

Kurz gesagt: die Qualität der Rübe und ihr Zuckerreichtum bestimmt den Wert der Rübe.

Dir. Pietrowski - Bologna führt aus, daß nach seiner Erfahrung die Ansichten der Vorredner irrig seien. Er fand in vielen Fällen, daß zersetzte, gefaulte und erfrorene Rüben in der Diffusion besten Resultaten an die Seite gestellt werden können.

Pietrowskis Ansicht fand lauten Widerspruch in der Versammlung.

François Sachs - Brüssel bemerkt, daß die Frage, die die letzten Redner diskutieren, mit seinem Vortrage nichts zu tun habe. Die deutschen Laboratorien des Vereins der Zuckerindustrie, Prof. Dr. H. Herzfeld in Berlin und die beiden Licht - Magdeburg, analysieren ja die Rüben fortlaufend und vergleichend. Man kennt so den durchschnittlichen Saftreichtum der Rübe.

Prof. Andrlick - Prag sagt, daß er eine gute Methode gefunden habe, um schnell die Qualität der Rüben zu vergleichen. Dies ist die Methode durch die Bestimmung des Stickstoffes in der Asche der Rübe. Redner hat die Schädlichkeit des Stickstoffes in der Rübe nachgewiesen und gefunden, daß von der Menge des Stickstoffes auch die Qualität abhängt. Seine Methode sei für Vergleichsanalysen sehr wichtig, trotzdem sie industriell nicht gut verwendet werden kann. Sie sollte aber doch in Streitfällen Anwendung finden.

Dr. H. Claassen - Dormagen sagt, daß die Methode Andrlick schon lange bekannt sei, doch bestreitet er die Ansicht Andrlicks wegen der Schädlichkeit des Stickstoffes und sagt, daß letzterer bei der Rübenanalyse kein Kriterium bilden könne und dürfe, und die Bestimmung des Stickstoffes ganz unzuverlässig sei.

Prof. Andrlick widerstreitet Herrn Claassen und sagt, daß die Schädlichkeit des Stickstoffes auf dem Gehalte der Rüben an Aminstoffen beruhe.

Dr. Claassen sagt, daß der Stickstoff nicht mehr schädlich sei wie die anderen Nichtzuckerstoffe.

Andrlick erwidert, daß der Stickstoffgehalt $^4/_5$ aller Nichtzuckerstoffe der Rübe ausmacht und deshalb doch seine Ansicht an Richtigkeit nichts zu wünschen übrig läßt.

Dr. Claassen bestreitet auch diese letzte Behauptung.

Digitized by Google

Andrlick sagt, daß doch seinen Versuchen ein Wert beigemessen werden muß, und seine Versuche sind ganz präzis geführt worden.

Dr. Claassen meint, diese Versuche Andrlick sind sehr interessant, doch sind sie noch von keinem anderen Forscher bestätigt worden.

Andrlick erwidert: Daß andere große Autoritäten derselben Ansicht sind, wie er selbst, und er muß daraus schließen, daß seine Methode gut und brauchbar sei, denn wenn seine Ansicht schlecht wäre, so würde er mit einer solchen nicht vor eine große Versammlung treten.

Redner hat Betain und Aminsäuren bestimmt also 10% Stickstoffgehalt, die doch durch keine Reinigung und auch nicht mit Kalk gereinigt werden können. Vergleiche man einmal alle Nichtzuckerstoffe der Rübe miteinander und auch mit dem Stickstoff in der Rübe. Wenn man den Stickstoff bestimmt, so kann man leicht auf die anderen Nichtzuckerbestandteile schließen. Alle diese Nichtzuckersubstanzen stehen in einem gewissen Verhältnisse zueinander.

Es gibt in einem Safte auf 100 T. Zucker 0,3% schädlichen Stickstoff ja sogar bis 0,8 ja bis 1,0% schädlichen Stickstoff.

Dieses Stickstoffgehalt bedingt auch die Reinheit der Säfte, so zwar

daß bei 3% stickstoffhaltigen Stoffen die Reinheit kleiner als 97 ist,
bei 8—10% stickstoffhaltigen Stoffen der die Reinheit bloß 88—90 beträgt.

In verschiedenen Jahren gibt es auch ganz verschiedene Resultate. In manchen Jahren sind die Rüben normal, manchmal haben sie große Quantitäten von Stickstoff.

Sachs fragt, wann und wie viel Versuche Andrlick gemacht hat.

Andrlick erwidert, daß an einem gewissen Tage die Muster genommen wurden so zwar, daß von allen Dichtsäften und allen Diffusionssäften vergleichende Analysen gemacht wurden.

Auf einen Teil Stickstoff entfallen 16 T. Nichtzuckerstoffe. Wenn man den Stickstoffgehalt kennt, so kann man sofort die Reinheit berechnen. Andrlick hat 4 Wochen untersucht, sowohl die Rübe als auch die Säfte. Er hat in vielen Fallen theoretisch ausgerechnet was das Resultat der Analyse sein muß und sein soll, und seine theoretischen Berechnungen stimmten stets mit der Praxis überein. Andrlick rät, gleichzeitig den Zucker und auch den Stickstoff zu bestimmen.

Damit schließt die Debatte die von der Versammlung mit ungeteilter Aufmerksamkeit aufgenommen wurde.

Francois Dupont-Paris: *„Über die Mengen Rüben und Ertrag an Zucker per Hektare"*.

Redner zählt statistische Daten auf über den Ertrag an Zucker per Hektar, und führt aus wie die Rübenernte per Hektar in verschiedenen Ländern Europas und Amerikas sowie in Egypten von so vielen Faktoren, abhängt, daß es sehr schwer ist, feste Normen und definitive Zahlen aufzustellen und dieselben miteinander zu vergleichen.

Redner vergleicht auch die Ernten an Rüben mit den Ernten von Zuckerrohr und die Erträge an Rübenzucker mit den Erträgen an Rohrzucker per Hektare.

Er kommt zu dem Schlusse, daß die klimatischen Einflüsse, speziell Licht, Wärme, Regen, geographische Lage die wichtigsten Einflüße sein. Weiter führt er aus, daß, wie es auch Aulard bewiesen hat, der Ertrag an Zucker pro Hektare bei halbreichen Rüben derselbe sei wie der Ertrag an ganz normal reichen Rüben. Dies ist bedingt durch die großen Gewichtsmengen der halbreichen Rüben.

Die anderen statistischen Daten über den Ertrag per Hektar in den verschiedenen Ländern sind bekannte Dinge.

Sigmund Stein-Liverpool fragt ob seine vergleichenden Daten bezüglich Rüben und Rohrzucker, durchschnittliche Zahlen sind, oder nur einige Länder betreffen. Man muß, sagt er, nicht vergessen, daß Hawai, Cuba, Portorico und Java ganz abnorm hohe Zahlen aufweisen, gegenüber den ganz kleinen Ernten in vielen anderen rohrbauenden Staaten.

Dupont erwidert, daß seine Zahlen allgemeine Durchschnitte vorstellen.

Stein-Liverpool sieht nicht ein, wie diese Durchschnittszahlen gebildet sind, und will mehr Information haben.

Stein verspricht am 1. Mai selbst darüber Auskünfte zu geben.

Garelli-Ferrara und Aullard-Belgien stellen Anfragen bezüglich gewisser Daten in Italien und Belgien.

Francois Sachs-Brüssel erbittet sich das Wort zum letzten Antrage Dupont wegen des 20 g Einheitsgewichtes.

Sigmund Stein-Liverpool erklärt, daß die Angelegenheit doch in letzter Sitzung total besprochen wurde, und beschlossen wurde, die Angelegenheit dem Berner Kongresse (August 1906) vorzulegen. Herr Sachs sei doch da und kann leicht dortselbst Aufklärung geben. Für diesen Kongreß sei diese Angelegenheit geschlossen und er bittet (Stein) zur Tagesordnung überzugehen.

Das Wort erhält nun

Ing. F. Drbohlau und Dr. M. Galloni: *„Über den Einfluß des Baryumsaccharats im Verhältnis zu Zuckersäften und Melasse"*.

Redner (Dr. Galloni) schildert das Verfahren der Bildung des Baryumsaccharates und gibt die kaufmännische Berechnung über die Ertragsfähigkeit eines solchen Verfahrens speziell für italienische Verhältnisse. Er schildert es ganz genau durch Vorlegung vollständiger Analysen und genaue Gewinn- und Verlustberechnung. Sein Vortrag fand großen Beifall.

Sigmund Stein-Liverpool sagt, daß der Prozeß sehr interessant sei, doch was nützt ein Barytverfahren, wenn die verschiedenen Regierungen ganz einfach die Anwendung von Barytverbindungen in der Zuckerindustrie verbieten.

Er selbst sei an einem Barytverfahren interessiert und hat auch vor 3 Jahren angelegentlich des Kongresses in Berlin (1903) bei dem internationalen Kongresse den Antrag gestellt, doch den verschiedenen Regierungen den Antrag vorzulegen das Barytverfahren zuzulassen, nachdem die letzten Spuren des Baryts aus den Säften, Zucker und Melasse entfernt werden können, und auch kein Grund

Digitized by Google

vorliegt, das Verfahren zu verbieten. Weder aus Gesundheitsrücksichten noch aus anderen Rücksichten sollte da Schwierigkeiten gemacht werden.

Es ist einfach gesagt worden Baryt sei giftig, und man muß es von den Zuckerfabriken fern halten. Einer schreibt es dem andern nach, und die Gesetzgeber finden es in Büchern gedruckt vor.

Stein bittet eine Resolution zu fassen, und diese Resolution den verschiedenen Regierungen vorzulegen.

Aulard-Belgien unterstützt den Antrag Steins.

Strohmer-Wien sagt, er opponiere nicht Steins Antrage, doch weiß er nicht ob die verschiedenen Regierungen übereinstimmen werden.

Stein sagt, man soll doch versuchen und die Regierungen überzeugen.

Der Präsident fordert Stein auf einen formellen Antrag zu stellen.

Sigmund Stein-Liverpool stellte den Antrag folgende Resolution anzunehmen:

„Der VI. internationale Kongreß (Rom) 1906 beschließt nach sorgfältiger Prüfung, daß das Barytverfahren ein gutes sei, Baryt gänzlich aus allen Zuckerprodukten entfernt werden kann, so zwar, daß auch keine Spur von Baryt zurückbleibt, und bittet die verschiedenen Regierungen die Anwendung des Baryts zu gestatten".

Steins Resolution wird der Versammlung vorgelegt und es wird abgestimmt.

Steins Antrag und Resolution wird einstimmig angenommen.

Es erhält das Wort:

Henry Pellet-Paris: *„Über die Bestimmung der Zellulose im Zuckerrohr"*.

Redner erörtert, daß die Bestimmung der Zellulose vermittels Alkohol zu hohe Resultate gebe. Oft sind Fehler von 0,3—0,5% vom Rohrgewicht.

Redner erwähnt und empfiehlt den guten und bekannten Apparat von Zamaron.

Fräulein Dr. Bice Neppi-Ferrara: *„Über den Gehalt der Zuckerrübe an Zucker im Verhältnis zur Düngung und zur Natur des Bodens"*.

Rednerin schildert wie die verschiedenen Düngungsmaterialien bei gleichzeitiger oder wechselnder Anwendung so ganz verschiedene Qualitäten Rüben produzieren, und wie Düngung und Boden im Verhältnisse stehen, und wie die beiden Verhältnisse eine so bedeutende Rolle bezüglich des Zuckergehaltes spielen.

Rednerin erntet rauschenden Beifall.

K. Andrlick-Prag: *„Über Fütterungsversuche mit Glutamin und Asparaginsäure"*.

Redner erklärt wie die Melasse so viele Stoffe enthält, am wichtigsten jedoch ist der Stickstoff. Lange beschäftigte man sich mit der Frage, ob dieser Stickstoff verdaulich sei und in den Organismus aufgenommen werden kann, und ob es für den Verdauungsprozeß von Bedeutung ist.

Unsere Melasse enthält 1,5—2% Stickstoff. Dieser Stickstoff ist enthalten in: 5—10% Eiweiß enthält jedoch

a) auf Betain 35—40%,
b) auf Aminosäuren 40%,
c) auf Purinbasen 5—10%.

a) und b) sind verdaulich, c) wird jedoch im Harn ausgeschieden.

Betain wird von den fleischfressenden Tieren zum Teile verdaut, zum Teile im Harn ausgeschieden.

Pflanzenfresser verdauen es ganz. Es findet sich nicht mehr in Fäces, Harn oder Milch, wird also total verdaut.

Aminosäuren haben bis heute feste und positive Resultate nicht geliefert.

Glutaminsäure und Asparaginsäure. Die Menge des Stickstoffes wurde 8 Tage lang, täglich bestimmt. 20 g Glutaminsäure wurden verabreicht und nach 14 Tagen kehrte man zu normalen Fütterung zurück. Dabei zeigte sich, daß Glutaminsäure verdaut war.

Dasselbe zeigte sich auch bei der Fütterung mit Asparaginsäure. Dieselbe fand sich nicht im Fäces (Kot) auch nicht im Harn.

Also die beiden Säuren waren total verdaut.

Die Betainsäure hat keinen solchen Nährwert als Eiweiß, hat darum geringeren Wert.

F. Strohmer-Wien bestreitet die Neuheit und erwähnt die Arbeiten von Kellner und Pfeiffer in derselben Richtung, und die vor mehreren Jahren publiziert wurden.

Strohmer warnt zur Vorsicht bezüglich der Verdaulichkeitsvergleichungen. Die Melasse ist ein zu wertvolles Fütterungsmaterial, als daß man durch übereilte Schlusse grobe Fehler begehen soll.

Bei der Verdaulichkeitsberechnung fällt auch in Betracht, wie viel zur Erhaltung des Organismus und der Energie verwendet wird.

Sektion VI A.

Fabrikation der Stärke und ihrer Derivate.

2. Sitzung.

Präsident Giuglioli.

Pasqualini-Forli: *„Über die Kultur von Kartoffeln zur Stärkegewinnung"*.

Cavazza-Bologna: *„Bemerkungen über einige Kulturversuche mit Topinambur Helianthus tuberosus im Botanischen Garten zu Bologna"*.

An die letztgenannte Vorlesung schließt sich eine längere Debatte, in der Mestre-Bordeaux vorschlägt, die Topinamburpflanze zu trocknen und sie als Futtermittel zu verwenden.

Dr. E. Kohn-Wien erinnert daran, daß er seinerzeit Versuche angeregt, habe welche bezweckten, den Inulingehalt der Topinamburpflanze zu steigern. Er empfiehlt jedoch den Anbau von Topinambur nur für solchen Boden, der für Kartoffeln ungeeignet ist.

Vilmorin-Paris bespricht im Anschluß hieran: *„Methoden zur Steigerung des Inulingehalts der Topinamburpflanze"*.

Hierauf schließt der Präsident die Verhandlungen der Sektion VI A.

Sektion IX.

Photographie, Photochemie.

2. Sitzung.

Präsident Prof. Eder.

Es wird eine von Freistadel-Wien vorgeschlagene Resolution angenommen, wonach das

Digitized by Google

Photographieren mit Stativapparaten in den Italienischen Sammlungen allgemein gestattet werden sollte.

Es folgen dann die Vorträge:

Giorgi: „*Über das Photographieren*".

Prof. Walter Noel Hartley: „*Anwendung der Photographie zur Lösung chemischer Probleme*".

Redner erwähnt die Anwendung der Photographie zur Lösung der Frage nach der Zusammensetzung der Atmosphäre, die Photographie des elektrischen Funkenspektrums von Legierungen, die spektroskopische Untersuchung von Mineralien mit Hilfe der Oxydationsflamme und die spektroskopische Untersuchung des atmosphärischen Staubes.

Castellani: „*Emulsionen von Merkurooxalat*".

Die Emulsionen von Merkurooxalat werden wahrscheinlich in der Farbenphotographie Anwendung finden können. Die mit dieser Emulsion behandelten Platten bleiben lange Zeit bichromatisch.

Dr. Schmidt: „*Dreifarbenphotographie*".

Redner bespricht besonders die Verfahren der Neuen Photographischen Gesellschaft in Berlin.

Vojtech: „*Über die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes*".

Dr. Santoponte macht den Vorschlag, bestimmte Normen zur Bereitung der photographischen Reagenzien festzusetzen. Der Auftrag hierzu wird auf Anregung von Prof. Eder der „Società Fotografica Italiana übergeben".

Nachdem noch ein Begrüßungstelegramm der zuletzt genannten Gesellschaft verlesen war, schloß Pizzighelli die Sektion.

Sektion X.

Elektrochemie, physikalische Chemie.

Zur 2. Sitzung.

(Nachtrag zu S. 807.)

G. Bruni: „*Über Isomorphismus und feste Lösungen*".

Redner gibt einen ausführlichen historischen Überblick über die Entwicklung des Problems und diskutiert die bisher gewonnenen Resultate, speziell die von Küster, insbesondere im Hinblick auf die Molarformel der festgelösten Stoffe. Sodann bespricht er die Eigenschaften, durch welche sich der Isomorphismus charakterisiert. Er zeigt, daß es Stoffe von chemisch analoger Konstitution gibt, die keine Mischkristalle liefern, ferner, daß Stoffe verschiedener Konstitution miteinander mischbar sein können.

Diskussion:

Prof. Doelter macht auf die Beziehungen zwischen Mischbarkeit und begrenzter Löslichkeit isomorpher Körper aufmerksam. Er kritisiert die geläufigen Klassifikationen isomorpher Körper. Abegg, Nernst, Doelter sprechen über die Wichtigkeit der Doppelsalzbildung für die Existenz isomorpher Mischungen. Auf Anfrage des Dr. Großmann erklärt Prof. Doelter die Existenz fester Lösungen als bewiesen; Gläser sind nicht als solche zu betrachten. Prof. Ostwald-Leipzig faßt alles zusammen und weist darauf hin, daß er schon das Thema in dem soeben erschienenen Teile des 4. Bandes seines Lehrbuches der allgemeinen Chemie ausführlich behandelt hat.

W. Nernst: „*Über flüssige Kristalle*".

Gegenüber Lehmann und Schenck glaubt Redner mit Tammann, daß Doppelbrechung noch nicht sicher bewiesen sei. Er nimmt Vorliegen von Tautomerieerscheinungen für die nicht festen Stoffe an, in Erweiterung von Tammanns Ansicht.

Diskussion:

Dr. Ginzberg-Petersburg glaubt ebenfalls an Isomerieerscheinungen, die jedoch wahrscheinlich stereoisomerer Natur sein dürften. Prof. Doelter macht einen Unterschied zwischen fließenden Kristallen und kristallinischen Flüssigkeiten; fließende Kristalle stehen zwischen festen Körpern und kristallinischen Flüssigkeiten. Prof. Nernst fragt, ob wirklich Doppelbrechung experimentell bewiesen ist. Aufstellung unter dem Mikroskop beweist nicht genügend. Proff. Ostwald und Doelter glauben, Interferenzerscheinungen beobachtet zu haben.

Prof. Bruni: Die alte Theorie von Tammann ist jetzt als unhaltbar bewiesen worden. Die Schenksche Theorie ist vielleicht doch besser, als die neue Theorie von Tammann. Versuche von Bruni und Padoa beim Chlorkampfer sprechen ebenfalls für Schenk. Redner behauptet, daß ein gradueller Übergang besteht zwischen harten Kristallen, weichen und flüssigen.

Prof. Nernst verwirft die Hypothese von Schenk durchaus wegen der Differenz mit der Theorie von Eötvös, die gut begründet ist. Prof. H. Goldschmidt hält die experimentell bewiesenen Regelmäßigkeiten in der Molekularerniedrigung des Umwandlungspunktes flüssiger Kristalle durch fremde Zusätze als unvereinbar mit der Tammannschen Emulsionstheorie. Prof. Nernst macht darauf aufmerksam, daß man solche Regelmäßigkeiten nur mit Substanzen, die in den flüssigen Kristallen unlöslich sind, bisher beobachtet hat. Prof. Ostwald spricht sich gegen die Schenksche Theorie aus.

Sektion XI.

Rechts- und wirtschaftliche Fragen in bezug auf die chemische Industrie.

Zur 1. Sitzung.

Zu Frage 4 ist noch nachzutragen, daß auf Anregung von Advokat Bosio und unter Zustimmung des Direktors des italienischen Patentamts Ottolenghi von der Sektion einstimmig die folgende Resolution angenommen wurde:

„Die Sektion spricht den Wunsch aus, daß die Gesetze der der Pariser Konvention angehörenden Staaten soweit notwendig einer Revision unterzogen werden zu dem Zweck, ihren Inhalt in Einklang mit der Konvention zu bringen.

„daß ferner in jedem Staate eine besondere unabhängige Behörde für den Schutz des gewerblichen Eigentums geschaffen werde, die vollständig den in Art. 12 der Konvention niedergelegten Grundsätzen entspricht, sowie

Digitized by

„daß in allen Konventionsstaaten, wo dies noch nicht geschieht, die Beschreibungen und Zeichnungen der Patente gedruckt und die Druckexemplare dem Publikum zu einem mäßigen Preise zur Verfügung gestellt werden".

Der Inhalt dieser Resolution bezieht sich in erster Linie auf Italien, wo bekanntlich die in der Resolution erwähnten Einrichtungen bisher noch nicht bestehen.

In der letzten Sitzung wird dann auf ein von Advokat Bianchini erstattetes Referat und nach einer Debatte, an der sich besonders der Präsident der Sektion Pirelli und Prof. Osterrieth beteiligen, einstimmig die folgende Resolution zu Frage 6 angenommen.

6. *Mittel zum Schutz der Fabrikgeheimnisse und Strafen auf dessen Verletzung* (Berichterstatter: Rechtsanwalt G. Bianchi, Rechtsanwalt L. Fumugalli):

„Die Sektion spricht den Wunsch aus, daß die internationalen Vereinbarungen zum Schutz des gewerblichen Eigentums durch Bestimmungen ergänzt werden, welche in allen Ländern einen gleichmäßigen und wirksamen Schutz der Fabrikgeheimnisse sichern, insbesondere durch Einführung einer Strafsektion mit der Möglichkeit der direkten Verfolgung solcher dritter Personen, welche in unlauterer Weise von der Verbreitung der Fabrikgeheimnisse Nutzen ziehen."

Es bedarf an dieser Stelle kaum noch eines besonderen Hinweises darauf, wie wichtig die internationale Regelung dieser Frage im Sinne der Resolution, besonders auch für die deutsche chemische Industrie sein würde.

7. *Einfluß des Zollsystems auf die Verwendung der flüssigen Kohlenwasserstoffe für Krafterzeugungszwecke.* (Berichterstatter: Rechtsanwalt V. C. Vago, Dr. R. Truffi, Prof. an der Handelshochschule zu Venedig.)

Zu dieser, speziell für Italien interessanten Frage (der Eingangszoll beträgt hier 48 Lire per 100 kg) erstattet Prof. Truffi-Venedig einen eingehenden Bericht, in dem im einzelnen dargelegt wird, welche wertvollen Anwendungen das Benzin usw. für Krafterzeugungszwecke, z. B. auch in der Landwirtschaft finden könnte, wenn der Zoll niedriger wäre. Die von dem Berichterstatter vorgeschlagene Resolution hat folgenden Wortlaut:

„In Erwägung der großen industriellen Bedeutung, der flüssigen Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe und Rohmaterialien, und in der Überzeugung, daß diese Produkte eine große Bedeutung für den Betrieb von Transportmitteln und landwirtschaftlichen Maschinen gewinnen können, spricht der Kongreß den Wunsch aus, daß in allen Ländern die brennbaren Schweröle in rohem Zustande oder deren Rückstände in der zolltechnischen Behandlung der Steinkohle gleichgestellt werden, und daß die raffinierten Öle nur mit einem mäßigen Einfuhrzoll belegt werden, derart, daß deren Verwendung, sei es für industrielle, sei es für häusliche Zwecke, nicht gehemmt wird."

Die Resolution findet widerspruchslose Annahme.

8. *Patentfähigkeit der Mittel, wodurch Arzneien eingegeben werden; Unterschied zwischen Heilmitteln und deren Trägern.* (Berichterstatter: F. Guy, Advokat beim Pariser Appelhof.)

Hierüber liegt ein Bericht des Advokaten F. Guy-Paris vor. Auf Vorschlag von Prof. Osterrieth wird diese Frage, die in dem Bericht nur vom französischen Standpunkt behandelt und zur internationalen Beschlußfassung noch nicht reif ist, vertagt.

Damit sind die Verhandlungen der Sektion, die sich auf 6 Sitzungen erstreckte, erledigt.

(Schluß folgt.)

Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.

Von G. Lunge und E. Berl.

(Fortsetzung von Seite 819.)

II. Verhalten eines Gasgemisches von der ungefähren Zusammensetzung $NO + NO_2$ gegen konz. Schwefelsäure und $^1/_5$-n. Natronlauge.

Im Interesse einer gründlichen Durcharbeitung der analytischen Bestimmungsmethoden für die im Kammerbetrieb auftretenden Stickoxyde war es geboten, auch das Verhalten eines Gasgemisches von der ungefähren Zusammensetzung $NO + NO_2$, bei dem also das Verhältnis von O : N dasselbe wie in der Verbindung N_2O_3 ist, gegenüber den im Vordergrunde der Diskussion stehenden Absorptionsmitteln konz. H_2SO_4 und $^1/_5$-n. Natronlauge kennen zu lernen.

Man konnte nicht damit zufrieden sein, daß Raschig für Gemenge von solcher Zusammensetzung, in diesem Falle in Übereinstimmung mit Lunge, konz. Schwefelsäure als richtiges Absorptionsmittel anspricht, weil diese die Gase sofort in die stabile Dauerform als Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, überführe, während nach Raschig die Natronlauge dadurch, daß sie nach seiner Annahme aus dem chemischen Individuum N_2O_3 Stickoxyd abspalte, zu falschen Resultaten Anlaß gäbe. Für uns war es von Wichtigkeit, darüber exakte Versuche auszuführen, umso mehr, als diese möglicherweise auch über die neuerdings von Raschig aufgerollte Frage der Existenz des gasförmigen Salpetrigsäureanhydrids Aufschluß geben konnten.

Zur experimentellen Durcharbeitung dieser Frage bedienten wir uns des im vorigen Abschnitte beschriebenen Apparates (Fig. 1), der uns bezüglich der Entscheidung des Verhaltens von Stickstoffperoxyd gegenüber konz. Schwefelsäure und Bestimmung der fehlenden 3% in der Gesamtabsorptionszahl als Wasser gute Dienste geleistet hatte. Da hier das Manometer überflüssig war, so wurde es vom Apparate gelöst und der Hahn L für die Dauer der Untersuchung geschlossen. Der Apparat wurde völlig getrocknet, die Schliffe diesmal mit Ramsayschen Hahnfett (Rohgummi in erwärmtem Vaselin aufgelöst) geschmiert und der Apparat vor der Wasserstrahlpumpe evakuiert, der Hahn K

Digitized by Google

geschlossen und an die Kapillare H mit Hilfe der Ludwigschen Platinrohrdichtung der Hugershoffsche Glockenwäscher, beim ersten Versuche mit konz. Schwefelsäure, beim zweiten mit $^1/_5$-n. Natronlauge gefüllt, angeschlossen. Um das Stickstoffperoxyd genau dosieren zu können, wurde die Kugelhahnpipette E mit einer genau gewogenen Menge beschickt und diese dann ins Vakuum hineinverdampfen gelassen. Die der gewogenen Menge Stickstoffperoxyd äquivalente Menge Stickoxyd (nach dem Verhältnisse $NO_2 + NO$), wurde nun unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur aus einem Lungeschen Kugelnitrometer durch die Kugelhahnpipette eingefüllt und hierdurch auch die letzten Reste N_2O_4 übergetrieben. Die Gase blieben nun drei Stunden stehen, innerhalb welcher Zeit eine homogene Mischung durch Diffusion sicherlich eingetreten war. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Apparatinhalt durch sauerstofffreien Stickstoff in den Absorptionsapparat übergetrieben und die Analyse und Auswertung der Versuchsergebnisse wie früher beschrieben, durchgeführt. Leider war es nicht zu vermeiden, daß in den Zwischenräumen zwischen Hahn C und Schliff D etwas Luft verblieb, ebenso auch in der Kapillare H vom Hahne K ab und im Eintauchrohr des Glockenwäschers, wozu noch der Luftrest hinzukommt, der durch das unvollständige Evakuieren des Apparates an der Wasserstrahlpumpe im Apparate verblieb. Diese Luftreste mußten, trotzdem die stöchiometrische Mischung $NO + NO_2$ mit aller Schärfe vorgenommen wurde, eine Verschiebung des Resultates insoweit vornehmen, als dann in Wirklichkeit nicht aller Stickstoff in Form von Derivaten des N_2O_3 in der Absorptionsflüssigkeit vorhanden war, sondern ein wenig N_2O_4 durch den Luftsauerstoff entstanden war. Die Gesamtabsorptionsziffern behalten indes ihre strenge Gültigkeit, und auch das erhaltene Resultat für das Verhältnis von N_2O_3 zu N_2O_4 ist diskussionsfähig.

Ergebnisse der Versuche.

a) Absorption durch konz. Schwefelsäure.

In der Kugelhahnpipette E wurden 0,1661 g Stickstoffperoxyd abgewogen. Diesem Gewichte entsprechen bei 17° und 729 mm Barometerstand gemessen 89,42 ccm NO (bei 0° und 760 mm Druck 80,76 ccm NO), die mit Hilfe des Kugelnitrometers durch Verbindung dieses mit der Kugelhahnpipette E, mittels einer engen Kapillare, ohne jeden Verlust in den Apparat eingebracht wurden. In dem Glockenwäscher waren 75 ccm konz. Schwefelsäure vorgeschaltet.

Analyse:

a) 75 ccm des Säuregemisches ergeben im Nitrometer 158,3 ccm NO (bei 0° und 760 mm), während das eingefüllte Peroxyd + Stickoxyd 161,52 ccm liefern sollte. Die Gesamtabsorption beträgt demnach 98,0%.

75 ccm des Säuregemisches verbrauchen zur Bestimmung des N_2O_3 260,72 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, entsprechend 145,9 ccm NO. Daher als N_2O_3 92,17% vorhanden.

b) Bestimmung mit $^1/_5$-n. Natronlauge.

Vorgeschaltet wurden im Absorptionsapparate 75 ccm $^1/_5$-n. NaOH. 0,2263 g N_2O_4 wurden zur Anwendung gebracht. Ihnen entsprechen 124,0 ccm NO (bei 16° und 714 mm Druck) resp. 110,1 ccm NO (bei 0° und 760 mm) = 0,1477 g NO. Von 75 ccm der Lauge sind durch die nitrosen Gase im Mittel 41,545 ccm neutralisiert worden. 0,2263 g N_2O_4 + 0,1477 g NO (0,3740 g N_2O_3) sollten 49,16 ccm $^1/_5$-n. Natronlauge brauchen, demnach sind nur 84,51% absorbiert worden.

75 ccm der Absorptionsflüssigkeit verbrauchen zur Bestimmung des N_2O_3 291,44 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ entsprechend 36,43 ccm $^1/_5$-n. Lauge. Demnach als N_2O_3 87,68% gefunden.

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.

Ein Blick auf die erhaltenen Analysenergebnisse zeigt den fundamentalen Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Absorptionsmittel. Konz. Schwefelsäure zeigt eine Gesamtabsorption von 98%. Berücksichtigt man, daß das verwendete Stickstoffperoxyd nicht als 100%, wie hier geschehen, in Rechnung zu setzen ist, sondern höchstens mit 97%, so können wir mit Rücksicht hierauf mit voller Berechtigung von einer quantitativ absorbierenden Wirkung der konz. Schwefelsäure auf Gasgemische von der ungefähren Zusammensetzung $NO + NO_2$ sprechen. Das dem so ist, ist von eminentester Bedeutung für die Analyse der Kammergase, die, wie Lunge und Naef (Chem. Ind. **8**, 5 [1884]) zeigen konnten, angenähert die gleiche Zusammensetzung, nämlich 1 Mol. NO auf 1 Mol. NO_2, besitzen. Daß die Analyse nicht 100% des Gesamtstickstoffs in diesem Verhältnisse auswies, ist, wie bereits erwähnt, auf Kosten der in den verschiedenen Apparatenteilen enthaltenen Luftreste zu setzen. Immerhin ist auch das Ergebnis hier ein schätzungsweise richtiges, so daß in der Tat bei Gasen, welche neben NO_2 noch NO in etwa gleichen Molekularverhältnissen enthalten (also wie wenn N_2O_3 vorläge), in diesem Falle in Übereinstimmung mit Raschig, die konz. Schwefelsäure zuverlässige Resultate gibt.

Die bei der Analyse mit $^1/_5$-n. Natronlauge erhaltenen Zahlen zeigen bei sonst gleicher Manipulation ein verschiedenes Bild. Die Gesamtabsorption ist auf 84,5% herabgesunken, und wenn wir auch den Wassergehalt des Peroxyds von 3% in Rechnung ziehen, so ergibt sich erst eine Gesamtabsorption von 86,5%, die recht weit von einer quantitativen entfernt ist. Aber auch das Verhältnis von O : N in der zur Absorption verwendeten Natronlauge ist ein anderes als bei Schwefelsäure, in dem Sinne, daß der Gehalt an NO_2 wesentlich erhöht und der des NO beträchtlich erniedrigt erscheint. Alles dies hat Lunge schon längst (Dingl. Journ. **233**, 240 [1879]) beschrieben. Raschig, der durchaus an der Existenz des chemischen Individuums N_2O_3 auch bei höheren Temperaturen festhält, erklärt dieses Verhalten, das, wie wir später zeigen werden, auch seine kinetischen Versuche mit großen Fehlern behaftet, irrigerweise damit, daß verdünnte Natronlauge die Eigenschaft habe, aus dem chemischen Individuum N_2O_3, das er in diesem Falle als aus NO_2 und NO entstanden annimmt, Stickoxyd abzuspalten, welches teilweise unabsorbiert entweicht.

Digitized by Google

Nach ihm gibt Natronlauge um 15—20% falsche Werte für nitrose Gase, die vorwiegend aus NO + NO_2 (N_2O_3) bestehen, nämlich zuviel Peroxyd, was mit unserem Ergebnis übereinstimmt.

Auf Raschigs Anschauung über die Existenz von Stickstofftrioxyd bei höheren Temperaturen kommen wir im Kapitel V des näheren zu sprechen. Hier wollen wir nur unseren Anschauungen Raum geben, so weit die Diskussion der analytischen Ergebnisse es erfordert. Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen und wird im Abschnitt V näher erörtert werden, daß Stickstofftrioxyd bei Zimmertemperatur fast vollständig in Stickstoffperoxyd und Stickoxyd dissoziiert ist. Lunge (Berl. Berichte **21**, 3227 [1888]; diese Z. **18**, 67 [1905]) und mit ihm in Übereinstimmung Raschig (diese Z. **18**, 1282 [1905]) machen geltend, daß trotzdem dieses Gemisch bei der Absorption durch gewisse Chemikalien sich entweder völlig oder fast genau wie ein chemisches Individuum verhalte. Der Ausweg aus diesem scheinbaren Widerspruch ist leicht zu finden durch die Annahme einer primären Lösung von Stickstoffperoxyd in dem Absorptionsmittel, und einer sekundären Reduktion der höheren Oxydationsstufen durch Stickoxyd, wodurch nun diese zweite Komponente des Gasgemisches in Reaktion tritt. Wir finden hierbei eine Analogie mit dem früher erbrachten Nachweis, daß Sauerstoff augenblicklich oxydierend auf eine im Entstehungszustande befindliche oxydable Substanz wirke, wenn wir für Stickoxyd in gleicher Weise die Eigenschaft als reduzierendes Agens in Anspruch nehmen. Wir haben natürlich darüber besondere Versuche angestellt und neuerdings feststellen können, daß Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung durch Stickoxyd außerordentlich rasch und quantitativ unter Temperatursteigerung in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird. In ähnlicher Weise wurde die Reduktionswirkung von Stickoxyd auf eine alkalische Natriumnitratlösung untersucht, indem in eine derartige Lösung 1/4 Stunde lang Stickoxyd eingeleitet und hierauf das Stickoxyd durch Stickstoff verdrängt wurde. Titration mit Kaliumpermanganat ergab indes, daß nur eine höchst unbedeutende Einwirkung erfolgte. War hier eine Reduktionswirkung bei schon vorgebildetem Natriumnitrat nicht zu konstatieren, so ist doch, in Analogie mit dem gleichen inerten Verhalten von fertig gebildetem Natriumnitrit gegenüber Sauerstoff, der Schluß berechtigt, daß die Reduktionswirkung durch NO im Entstehungszustande allerdings vor sich gehen kann, aber unvollständig bleibt. Daß auch Reduktionswirkungen zuweilen praktisch nur im Entstehungszustande durchführbar sind, dafür mag die Beobachtung Liebens (Wiener Monatshefte **16**, 211 [1895]) angeführt werden, wonach Bicarbonate von Alkali oder alkalischen Erdmetallen durch naszierenden Wasserstoff zu ameisensaurem Salz reduziert werden „besonders, wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind".

Wir werden darum die bei der Anwendung der beiden Absorptionsmittel erhaltenen verschiedenen Resultate folgendermaßen interpretieren können: Konz. Schwefelsäure wirkt von vornherein als konzentrierteres Agens besser als verdünnte Natronlauge, wobei die nach Raschig angeblich ungünstig wirkende größere Zähflüssigkeit der ersteren belanglos sein dürfte. Halten wir an der primären Lösung des Stickstoffperoxyds und der sekundären Reduktionswirkung des Stickoxyds fest, so können wir verstehen, daß mit Rücksicht auf die große Geschwindigkeit der Reduktion der beim Lösen von Stickstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure erhaltenen Salpetersäure durch Stickoxyd dadurch richtige Resultate erhalten werden, daß alles Stickoxyd zur Reaktion gelangt, bevor es den Absorptionsapparat verläßt.

Jetzt wird die alte Beobachtung Lunges (Berl. Berichte **18**, 1388 [1885]) klar, wonach Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure geben. Es geht nicht, wie Lunge damals glaubte, und wie Raschig noch heute behauptet, primär die Oxydation nur bis N_2O_3, das in Form von Nitrosylschwefelsäure sich der weiteren Oxydation entzieht, sondern es wird das NO primär, wie wir später nachweisen, zu Stickstoffperoxyd oxydiert, welches in Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure zerfällt. Die Reduktionsgeschwindigkeit des letzteren Produktes durch Stickoxyd ist indes wesentlich größer als die Oxydationsgeschwindigkeit des NO zu NO_2, so daß als Endprodukt der ganzen Reaktion eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure resultiert, die eine scheinbar primäre Bildung von N_2O_3 bei der Oxydation von Stickoxyd vortäuscht. Bei Verwendung von Natronlauge ist indes die Reduktionsgeschwindigkeit des Natriumnitrats im Entstehungszustande durch Stickoxyd wesentlich geringer. Ein Teil des Stickoxyds wird aber auch gemäß der von Emich (Wiener Monatshefte **13**, 90 [1892]) aufgefundenen Reaktion zu Stickoxydul umgewandelt werden. Beide Vorgänge wirken im gleichen Sinne dahin, daß ein Sinken der Gesamtabsorptionsziffer und ein Steigen des relativen Nitratgehaltes durch Lösung des Stickstoffperoxyds in Lauge und Nichtreduktion des gebildeten Nitrats durch Stickoxyd erfolgen muß, was in der Tat völlig mit den Experimentalergebnissen übereinstimmt. Man kann also die Absorptionsphänomene eines Gases von der stöchiometrischen Zusammensetzung NO + NO_2 so betrachten, daß diese beiden Gase unverbunden nebeneinander bestehen, und kommt dabei nicht nur nicht, wie Raschig, der an der Existenz des N_2O_3 als chemisches Individuum auch bei Bleikammertemperaturen festhält, in Konflikt mit dem Avogadroschen Gesetze, sondern kann vielmehr ungezwungen das Verhalten des Gasgemisches gegenüber Natronlauge erklären, was bei Annahme eines chemischen Individuums N_2O_3 mit kaum überwindbaren Schwierigkeiten verbunden ist.

Mit der Anschauung, daß primär eine Lösung des im Gasgemenge enthaltenen Peroxyds und sekundär die Reduktion der daraus entstehenden Produkte durch NO in den Absorptionsflüssigkeiten eintritt, lassen sich nun eine Reihe von früheren Beobachtungen leicht erklären. An der Hand der obigen Anschauung verstehen wir leicht, daß auch in der Praxis beim Einleiten von nitrosen Gasen von der möglichst genauen Zusammensetzung NO + NO_2 in Natronlauge, Kalkmilch u. dgl. niemals völlig reines Nitrit, sondern ein mit ungefähr 10% Nitrat

Digitized by Google

verunreinigtes Produkt erhalten wird. Erklärlich werden nun die Versuche Raschigs (S. 1297), wonach beim Zusammenleiten von Stickstoffperoxyd und Stickoxyd in Natronlauge schon nach einer Sekunde ein nitrathaltiges Nitrit gebildet wird, ebenso zeigt sein auf S. 1297 und 1298 angeführter Versuch mit aller Deutlichkeit, daß das in der Flüssigkeit gelöste oder beim intensiven Schütteln in innigere Berührung damit gekommene Stickoxyd eben jene Reduktionswirkung hervorbrachte, die die Mehrbildung von 10% Nitrit zur Folge hatte. Wir können der Ansicht Raschigs, daß Stickoxyd unter keinerlei Umständen auf Natriumnitrat reduzierend einzuwirken vermöge, nicht zustimmen, nehmen vielmehr für den Entstehungszustand eine solche Einwirkung an, da wir für die analoge Erscheinung der Oxydation von Natriumnitrit im statu nascendi durch Sauerstoff direkte experimentelle Beweise beibringen konnten. Raschigs eigene Befunde werden durch unsere Anschauung leicht erklärlich, und wir müssen seine Argumentation, wonach sich NO_2 und NO vorher zu N_2O_3 vereinigen, verwerfen, und damit auch die Schlüsse, die ihn S. 1298 zum Ausspruche veranlaßten: „Also ist Avogadros Hypothese falsch".

Aus den in den Abschnitten I und II beschriebenen Versuchen erhellt mit aller möglichen Bestimmtheit, daß für alle Gasgemenge, in denen Stickoxyde bis zum Verhältnisse von $NO_2 + NO$ hinab enthalten sind, das für analytische Zwecke einzig brauchbare Absorptionsmittel die konz. Schwefelsäure ist, mit der man stets richtige Resultate erhält, gleichviel, ob in diesen Gasgemengen das Stickstoffperoxyd vorwiegt, oder ob daneben so viel NO enthalten ist, als dem stöchiometrischen Verhältnisse $NO_2 + NO$ entspricht (bei noch größerer Menge von NO wird dessen Überschuß natürlich frei durch die Säure hindurchgehen). Natronlauge dagegen gibt nur unter gewissen Umständen (nämlich bei Abwesenheit von Sauerstoff) und gerade solchen, die in der Praxis kaum in Betracht kommen, richtige Zahlen, unter anderen Umständen aber aus verschiedenen oben im einzelnen erörterten Gründen unrichtige Werte, und ist deshalb für die Analyse von nitrosen Gasen unbedingt auszuschließen. Raschigs Behauptung, daß für die vorwiegend Stickstoffperoxyd haltenden Gase nur Natronlauge, für diejenigen, welche die Oxyde im Verhältnisse von N_2O_3 enthalten (in Wirklichkeit aus $NO_2 + NO$ bestehen), nur Schwefelsäure zu verwenden sei, und daß in beiden Fällen das andere Absorptionsmittel falsche Resultate gebe, ist mit aller möglichen Bestimmtheit widerlegt worden. Wir dürfen wohl hinzufügen, daß dies ein sehr erfreuliches Ergebnis ist, denn hätte Raschig recht, so wäre man ja bei der Untersuchung nitroser Gase fast immer in peinlicher Verlegenheit, welches der beiden Absorptionsmittel man anwenden müsse, um nicht in große Fehler zu verfallen, und wo wäre da die Grenze, bei der das eine, das bis dahin richtig war, zum falschen wird? Hat man es doch in der Praxis fast immer mit Gemengen zu tun, die Gemische von Stickstoffperoxyd mit NO vorstellen.

III. Verhalten von Stickoxyd gegen überschüssigen Sauerstoff und Wasser.

Obgleich mit der Frage nach der Erklärung des Bleikammerprozesses kaum zusammenhängend, hatte Raschig (diese Z. **17**, 1784 [1904]) Versuche über das Verhalten von Stickoxyd gegen verschiedene Luftmengen und Wasser angestellt, um für seine „Bleikammer im Wasserglase" einigermaßen Existenzberechtigung zu schaffen. Im Hinblick auf die von Raschig schon früher (Liebigs Ann. **248**, 185 [1888]) ausgesprochene Behauptung, wonach mit Stickstoff verdünnter Sauerstoff qualitativ anders wirke als reiner Sauerstoff, die er erst in seiner letzten Publikation ausdrücklich verwirft (S. 1293), indem er jetzt jene angebliche Verschiedenheit nur auf eine Verlangsamung der Reaktion durch die Verdünnung des Sauerstoffs mit Stickstoff zurückführt, hatten wir (Chem.-Ztg. **28**, 1243 [1904]) Versuche angestellt, die für Sauerstoff sowie für Luft qualitativ das gleiche Verhalten gegenüber NO mit aller Entschiedenheit ergaben. Raschig wendet sich nun gegen diese Versuche mit der Behauptung, daß sie mit den seinigen überhaupt nichts zu tun haben, weil sie ohne Berücksichtigung des von ihm in den Vordergrund gestellten Zeitfaktors durchgeführt seien, indem er sofort nach Zusammenbringen von Stickoxyd mit Luft und Wasser geschüttelt habe, während wir das Gasgemisch längere Zeit über dem Wasser stehen ließen.

Raschigs Vorwurf und damit auch seine etwas spöttischen Ausdrücke sind völlig ungerechtfertigt. Es hätte sich schon der kleinen Mühe verlohnt, unsere kurze Arbeit genauer durchzulesen. Raschig hätte dann bei Versuch VII und besonders Versuch VIII ersehen können, daß wir seiner Forderung: „sofort" zu schütteln, allerdings nachgekommen sind, da bei Versuch VIII ausdrücklich angeführt ist, daß schon nach 2 Minuten langem Schütteln die Farbe der Gase fast völlig verschwunden ist. Es wurde an gleicher Stelle mit aller Deutlichkeit gesagt, daß wir primär die Bildung von N_2O_4 annehmen, das sich im Wasser zu einem Gemische von salpetriger Säure und Salpetersäure löse, welches dann durch Sauerstoff weiter oxydiert werde, und zwar um so langsamer, je mehr es mit Wasser verdünnt ist. Wir haben niemals behauptet, wie Raschig meint, daß aus Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser direkt Salpetersäure entsteht, sondern sind heute wie zuvor der Anschauung, daß deren Bildung einerseits durch direkte Oxydation der salpetrigen Säure durch Sauerstoff erfolge, die jedenfalls mit viel größerer Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, als die von uns erwiesene Oxydation des Natriumnitrits im Entstehungszustande, andererseits aber auch infolge der von Ssaposhnikow (Chem. Centralbl. 1900, II, 708 u. 1901, II, 1330) genauer studierten Reaktion $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$. In Analogie mit der Raschigschen Erklärung erfolgt wohl ein Ansteigen des Salpetersäuregehaltes, das aber jedenfalls nicht jenen hohen Grad der Umwandlung von 99,89% erreichen kann, wenn nicht auch eine direkte Oxydation der salpetrigen Säure nach der erst angeführten Annahme vor sich ginge. Hierdurch wird es erklärlich, warum auch bei kurzdauernder Manipulation Oxydations-

Digitized by Google

ziffern erhalten werden, die eine Oxydation über Stickstoffperoxyd hinaus unzweifelhaft erkennen lassen.[7])

Wir haben, um unsere (in Chem.-Ztg. **28**, 1244 [1904]) angeführten Versuche VII und VIII nochmals zu kontrollieren und um Raschigs Forderungen mit größter Exaktheit nachzukommen, einen neuen Versuch angestellt. In einem graduierten Literzylinder wurden 70 ccm reines Stickoxyd über Wasser aufgefangen. Dann wurden aus einem Gasometer mit weitem Trichterhahn und Abzugsrohr 700 ccm Luft zugelassen, was in 3 bis 4 Sekunden beendet war. Augenblicklich wurde der Stopfen unter Wasser eingesetzt, so daß noch 300 ccm Wasser im Meßzylinder blieben (dieser faßte über die Graduierung hinaus noch ca. 75 ccm), augenblicklich umgedreht und sofort geschüttelt. Bis zum Beginn des Schüttelns mochte die Manipulation wieder 4—5 Sekunden gedauert haben, also mit dem Einleiten 8—9 Sekunden, und wir können mit bestem Gewissen behaupten, daß Raschig die betreffenden Versuche unmöglich in kürzerer Zeit durchführen konnte, als wir es getan haben. Nach 30 Sekunden langem Schütteln war das Gas wieder farblos. Der Stopfen des Zylinders wurde nun abgenommen; ein Geruch nach nitrosen Gasen war durchaus nicht wahrzunehmen. Die Flüssigkeit wurde sofort analysiert, wobei in Anbetracht ihres sehr geringen Säuregehaltes sehr verdünnte, aber genau bekannte Maßflüssigkeiten genommen werden mußten. Je 4 ccm einer $^1/_{50}$-n. Natronlauge erforderten 16,40 bis 16,70 ccm des Säuregemisches, also 100 ccm des letzteren = 24,17 ccm $^1/_{50}$-n. Natron. Beim Einfließen des Säuregemisches werden für 2,6 ccm $^1/_{20}$-n. Permanganat (Faktor 1,0018) verbraucht 29,0 ccm, für 2,5 ccm $^1/_{20}$-n. Permanganat 28,3 ccm der Säure. Dies entspricht für 100 ccm der Säure 8,915 ccm wahrem $^1/_{20}$-n. Permanganat. Da $^1/_{1000}$ Mol N_2O_3 je 80 ccm $^1/_{20}$-n. Permanganat oder 100 ccm $^1/_{50}$-n. Natron verbraucht, so sind die 8,915 ccm = 11,14 ccm $^1/_{50}$-n. Natron. Wir haben also Gesamtsäure 24,17, salpetrige Säure 11,14 oder 53,92% Salpetersäure gegen 46,08% salpetrige Säure. Diese rund 54% Salpetersäure sind doch ganz erheblich mehr als 50%, die nach der Meinung von Raschig im Maximum zu erwarten waren, jedenfalls wesentlich über die möglichen Versuchsfehler hinaus.

Wir sind daher in Hinsicht auf die erwiesene leichte Oxydationsfähigkeit von Lösungen freier salpetriger Säure anderer Anschauung als Raschig, der zur Erklärung seiner Beobachtungen die merkwürdige Ansicht ausspricht, daß aus einem Gemische von N_2O_3 und N_2O_4 das Wasser nur das Peroxyd herausabsorbiere. Wie durfte dann Raschig bei seinen im nächsten Kapitel zu entsprechenden kinetischen Versuchen über Oxydation von Stickoxyd verdünnte Natronlauge als Absorptionsmittel anwenden? Gerade im wichtigsten Intervall, in dem nach Raschig die ausschließliche Bildung von N_2O_3 erfolgt, und etwas darüber hinaus, wo nach ihm schon die Bildung von N_2O_4 einsetzt, müßte die verdünnte Natronlauge, da sie sich in bezug auf Absorption gleich wie das Wasser verhält (Raschig S. 1295), vorwiegend nur das N_2O_4 herauslösen und das N_2O_3 großenteils unabsorbiert entweichen lassen. Es wären dann Fehler zu erwarten, die um ein ganz beträchtliches die ohnehin genügend großen Fehler bei seiner Arbeitsweise mit alkalischem Absorptionsmittel übertreffen müßten.

Wir halten diese Erklärung für vollständig ausgeschlossen. Selbst wenn wir einen Augenblick in Raschigs Sinne annehmen wollten, daß die betreffenden Gasgemenge wirklich N_2O_3 enthielten, so wäre doch für dieses nach allen bisherigen Erfahrungen eine gleiche oder annähernd gleiche Löslichkeit wie für Peroxyd anzunehmen. Wir haben früher bereits der Anschauung Raum gegeben, daß die geringeren Absorptionsziffern eines molekularen Gemisches $NO_2 + NO$ in Natronlauge gegenüber konz. Schwefelsäure nicht auf verschiedene Lösungsgeschwindigkeit des Gesamtgemisches, sondern nur auf die geringere Reduktionsgeschwindigkeit des Natriumnitrats im status nascendi durch Stickoxyd, gegenüber dessen augenblicklicher Wirkung auf HNO_3 in schwefelsaurer Lösung, zu erklären ist. Wir vermögen auch hier der Erklärung Raschigs nicht zu folgen, der für N_2O_3 (besser $NO + NO_2$) eine wesentlich geringere Lösungsgeschwindigkeit in Wasser resp. verdünnten Laugen annimmt als für Stickstoffperoxyd. Nach ihm werde nur letzteres aus dem Gemenge $N_2O_3 + N_2O_4$ herausabsorbiert, neue Mengen N_2O_3 verwandeln sich in Peroxyd, das neuerdings gelöst wird usw. Wir hingegen nehmen für die Interpretation der vorliegenden Tatsachen vorzüglich die leichte Oxydationsfähigkeit wässeriger Lösungen von salpetriger Säure in Anspruch. Auch bei der Analyse von Stickstoffperoxyd, das bei der Lösung in Wasser in gleiche Teile salpetriger und Salpetersäure zerfällt, täuscht dadurch die Analyse eine andere Zusammensetzung des in Lösung gegangenen Gases vor, als es der Wirklichkeit entspricht.

Im Einverständnis mit Raschig halten wir vorstehende Diskussion für ziemlich unwichtig für die Interpretation des Kammerprozesses. Wir glaubten uns aber immerhin verpflichtet, hier nochmals darauf einzugehen, einerseits um uns von dem von Raschig uns gegenüber erhobenen Vorwurfe zu reinigen, als wären wir ihm mit anderen Argumenten entgegengetreten als seine Behauptungen und Versuche involviert hätten, andererseits aber, um auch an diesem Falle die Stichhaltigkeit mancher seiner Argumentationen zu beleuchten.

IV. Kinetische Versuche über die Oxydation von Stickoxyd mittels Sauerstoff und Luft.

Bereits in seiner Abhandlung vom Jahre 1904, S. 1783, stellte Raschig auf Grund einiger weniger Versuche den für die vorliegende Frage und

[7]) Raschig (diese Z. **17**, 1784 [1904]) meint, daß aus dem von ihm angeführten Grunde Salpetersäureregenerationen, welche mit wasserbeschickten Rieseltürmen arbeiten, niemals Ausbeuten geben können, welche der Theorie auch nur einigermaßen nahe kommen. Sie dürften nach seiner Anschauung nur ein Gemisch von 50% HNO_3 und 50% HNO_2 geben. In Wirklichkeit kommt man bekanntlich mit solchen Türmen auf 90—95% Ausbeute an 60—65%iger Salpetersäure, was mit Raschigs Behauptung im krassen Widerspruch steht.

Digitized by Google

als Stützpunkt seiner Theorie eminent wichtigen Satz auf: „Stickoxyd geht also, mit Überschüssen von Luft gemischt, beinahe augenblicklich in N_2O_3 über und oxydiert sich nachher langsam weiter zu NO_2". Es bedeutet dieser Satz die Weiterverfolgung einer von ihm schon im Jahre 1888 (Liebigs Ann. **248**, 135 [1888]) geäußerten Anschauung. Auf Grund von Versuchen, wobei das Reaktionsprodukt von Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff sofort nach dem Zusammentreten in konz. Schwefelsäure aufgefangen wurde, ergaben sich ihm Analysenziffern, die auf fast vollständige Bildung von N_2O_3 hindeuteten. Lunge (Berl. Berichte **21**, 3227 [1888]) erklärte dieses Ergebnis durch unvollständige Mischung der Gase und zeigte, daß wenn durch Einschalten einer mit Glasstücken gefüllten Literflasche den Gasen zur homogenen Mischung Gelegenheit geboten wird, in der Tat praktisch nur Stickstoffperoxyd gebildet wird.

Neuerdings (diese Z. **18**, 1283 [1905]) greift Raschig diese Frage wiederum auf. Die bereits öfter angeführten Arbeiten von Ramsay und Cundall, Lunge und Porschnew, Dixon und Peterkin hatten erwiesen, daß bei einigermaßen höheren Temperaturen (über 50°) tatsächlich alles Stickstofftrioxyd in Peroxyd und Stickoxyd dissoziiert ist. Da die im Gloverturm und in den ersten Bleikammern sich abspielenden Vorgänge bei höheren Temperaturen als jene vor sich gehen, so suchte Raschig, um seiner Theorie, die, sowie die Nichtexistenz von N_2O_3 resp. dessen Hydrates bei diesen Temperaturen erwiesen ist, ihre Existenzberechtigung verliert[8]), den festen Boden wiederzugeben, indem er eben die tatsächliche Bildung von N_2O_3 als chemisches Individuum mit aller Strenge zu erweisen suchte. Sein Nachweis, daß aus Stickoxyd selbst bei starkem Sauerstoffüberschuß zuerst stets das Anhydrid der salpetrigen Säure, das Stickstofftrioxyd, N_2O_3, entsteht, gründet sich auf Bestimmung der Reaktionsdauer. Seine Argumentation zur Lösung dieser Frage beruht darauf, daß bei sehr starkem Sauerstoffüberschuß die Menge des in Reaktion getretenen Sauerstoffs proportional der Zeit zunehmen müsse, wenn Lunges Reaktionsgleichung $2\,NO + O_2 = N_2\,O_4$ zu Recht bestünde. So müßte z. B., sagt Raschig, falls bei zehnfachem Sauerstoffüberschuß die Reaktion nach einer Sekunde halb vollendet wäre, gemäß der Gleichung $4NO + O_2 = 2NO + N_2O_4$, nach 2 Sekunden die Umsetzung ganz oder so gut wie ganz vollendet sein. Dabei bleibt es nach Raschig gleichgültig, ob die Ursache der Reaktionsdauer in der Natur der beiden Gase oder, Lunges früherer Anschauung gemäß, in unvollständiger Mischung begründet sei. Aber anders müsse das Bild werden, falls die Oxydation des Stickoxyds in zwei Phasen vor sich ginge: 1. $4NO + O_2 = 2N_2O_3$; 2. $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$, von denen die erste sehr schnell, die zweite erheblich langsamer verliefe. Dann müßte man finden, daß die zweite Hälfte des Sauerstoffs viel langsamer aufgenommen werde, als die erste, und bei graphischer Darstellung müsse sich dann ein Knick in der Kurve ergeben, an jener Stelle, wo alles Stickoxyd in salpetrige Säure übergeführt ist, und die Bildung des Stickstoffdioxyds aus der letzteren beginnt. Einen solchen Knick glaubt nun Raschig tatsächlich gefunden zu haben und stellt ihn in seinen Kurven (l. c. S. 1292 und 1293) dar.

Er vergißt, daß in diesem wie in jedem anderen Falle die Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionsverlaufes bei konstanten Volumen eine Funktion der jeweiligen Konzentration, bei konstantem Drucke eine Funktion der Menge der beteiligten Stoffe in der gegebenen Masse des reagierenden Systems (nach der Formulierung von Wegscheider, s. u.) ist. Ist eine der Reaktionskomponenten, wie beim ersten Versuche der Sauerstoff, in so großem Überschusse, daß ihre Konzentrationsänderung, resp. Änderung in der Masse des reagierenden Systems zu vernachlässigen ist, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit eben nur abhängig von der Konzentration resp. der Menge des in variabler Menge vorhandenen Bestandteils, also hier des Stickoxyds. Im allgemeinen haben wir, erfolgt die Reaktion im Lungeschen Sinne: $2NO + O_2 = N_2O_4$, eine trimolekulare Reaktion zu erwarten, und die Berechnung der Konstanten K muß einen befriedigenden Anschluß an die auf Grund dieser Anschauung abgeleiteten integrierten Differentialgleichungen ergeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Falle gemäß

$$\frac{dx}{dt} = C^2_{NO} \cdot C_{O_2}$$

proportional sein dem Quadrate der jeweiligen Konzentration des Stickoxyds und der 1. Potenz der Konzentration des Sauerstoffs zur gleichen Zeit, wenn die Reaktion bei konstantem Volumen abläuft. Erfolgt die Reaktion wie hier unter konstantem Drucke, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Änderung der Menge des Stickoxyds und der 1. Potenz der Änderung der Menge des Sauerstoffs im ganzen System. Läge aber der betrachteten Reaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ eine Mischungsreaktion oder Diffusionsreaktion zugrunde, dann dürfte eine mathematische Behandlung, die im Falle einer langsam verlaufenden chemischen Reaktion wohl anwendbar ist, unmöglich erscheinen. Die Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur abhängig sei von der Mischungsgeschwindigkeit des Stickoxyds und Sauerstoffs, der gegenüber die chemische Reaktionsgeschwindigkeit als praktisch unmeßbar rasch verlaufe, würde jedenfalls zu sehr komplizierten Folgerungen führen. Denn wenn wie bei den hier gewählten Versuchsbedingungen zwei Gase mit erheblicher Geschwindigkeit aus benachbarten Öffnungen ineinander getrieben werden, so entstehen Wirbel, welche die Vermischung herbeiführen. Die Geschwindigkeit der Mischung wird also in erster Linie von den Wirbeln beeinflußt werden, die ihrer-

[8]) Er sagt zwar (S. 1282), daß auch bei Annahme des Gemisches $NO + NO_2$ seine Theorie gültig sei, und stützt sich darauf, daß Lunge dieses Gemisch als gleichwertig mit N_2O_3 gegenüber konz. Schwefelsäure annehme. Aber diese Annahme müßte für die ganz andersartigen Reaktionen, wie sie von Raschig aufgestellt worden sind, erst erwiesen werden, und wird faktisch im ganzen Verlauf seiner Arbeit nicht gemacht, in der er vielmehr mit vollster Bestimmtheit immer von der Existenz des N_2O_3 für seine Theorie ausgeht.

Digitized by Google

seits von den Gasgeschwindigkeiten abhängen. Die mathematischen Schwierigkeiten der Betrachtung eines solchen Vorgangs sind zur Zeit wohl unüberbrückbar. Es ist darum nur dann Aussicht vorhanden, die Oxydation des Stickoxyds kinetisch behandeln zu können, wenn ihr ein langsam verlaufender chemischer Vorgang zugrunde liegt, was, wie später gezeigt wird, in der Tat der Fall ist.

Daß Raschigs Überlegungen, auf seine eigenen Versuche angewendet, zu unmöglichen Resultaten führen, möge nur an einem Beispiele dargetan werden. Aus Raschigs Zahlen (S. 1290) ergibt sich für die Reaktion von Stickoxyd mit dem zehnfachen Sauerstoffüberschuß, daß, wenn wir einen Augenblick Raschigs Argumentation beibehalten, nach 0,3 Sekunden alles Stickoxyd in N_2O_3 übergegangen sei. Nun soll Phase 2, nämlich Oxydation von N_2O_3 zu N_2O_4 nach $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$ eintreten, für die natürlich das Gleiche gelten müßte, was Raschig für Lunges Auffassung $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ annimmt, d. h. wenn nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Hälfte des N_2O_3 umgewandelt ist, so muß am Ende eines weiteren gleichen Zeitraumes die Umsetzung vollendet sein. Ein molekulares Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4, bei welchem also 50% Umsetzung des N_2O_3 (nach Raschig) vor sich gegangen ist, zeigt nach seiner Bezeichnung (S. 1289) das Verhältnis N/O 1,33, d. h. 75% NO_2 und 25% NO. Die von ihm bei Anwendung von konz. Schwefelsäure gefundenen Werte als richtig angenommen, erfolgt dieser Umsatz nach 1,3 Sekunden, also genau 1 Sekunde nach der vollständigen Bildung von N_2O_3. Nach seiner Argumentation sollte in der nächsten Sekunde die Umsetzung vollständig geworden sein. Nichts von alledem, nach 24 Sekunden ist das Verhältnis N/O erst 1,88, was einem Gasgemische von 96,8% NO_2 und 3,2% NO entspricht. Wie will Raschig diese aus seinen Zahlen unleugbar hervorgehende Tatsache interpretieren, wenn er seine, allerdings falsche Annahme zugrunde legt?

Auch die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion, d. h. des Betrages der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit pro 10° Temperatursteigerung, kann hier ein Kriterium zur Entscheidung, ob ein langsam verlaufender chemischer Reaktionsvorgang oder eine Mischungsreaktion vorliegt, abgeben, in dem Sinne, daß bei rein chemischen Reaktionen eine 100—200%ige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, bei physikalischen Diffusionsvorgängen nur eine solche von 10—30% erfahrungsgemäß erfolgt. Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, begegneten so großen experimentellen Schwierigkeiten, daß wir auf diesem Wege nicht genügend weit gekommen sind, um darüber schon heute berichten zu können. Wir verfolgen aber dieses Ziel weiter, das übrigens für die in unserer jetzigen Arbeit vorliegenden Fragen keine wesentliche Bedeutung hat.

Es war unsere Aufgabe, Raschigs Zahlen und vorzüglich deren Interpretation zu überprüfen, wonach angeblich ein Knickpunkt, der die Bildung von N_2O_3 erweisen sollte, auftrete. Wir entschlossen uns im Prinzipe der Raschigschen Arbeitsweise zu folgen, die uns, wenngleich mit gewissen Fehlern behaftet, als gut anwendbar in diesem Falle erscheint. Im einzelnen mußten wir allerdings unsere Apparatur und unser Verfahren nicht unerheblich anders als die von Raschig gestalten, um genaue Resultate zu erzielen.

Wir versuchten zunächst, eine manometrische Methode anzuwenden, und gingen von folgender Überlegung aus. Lassen wir Stickoxyd und überschüssigen Sauerstoff zusammentreten, und messen wir die durch das Fortschreiten der Reaktion erfolgende Kontraktion, so ergibt uns das Maß dieser pro Zeiteinheit einen Einblick in den Ablauf der Reaktion. Eine direkte Mischung der Komponenten verbot sich wegen der unkontrollierbaren Übereinanderlagerung von Diffusion resp. Konvektion über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit.

Man wird besser daher bei der von Raschig angewendeten Methode bleiben, die darin besteht, daß man die Gase eine bestimmte Zeit mit einander in Berührung läßt und sie nach Ablauf dieser in ein Absorptionsmittel einführt, wobei die nicht ganz richtige Annahme gemacht ist, das die Absorption sofort beim Eintritte völlig erfolge, und daß die berechnete Reaktionszeit der wirklichen absolut entspreche. Indes ist dieser Fehler jedenfalls nicht groß und für die Entscheidung vorliegender Fragen zu vernachlässigen. Wir verwendeten für unsere Zwecke einen Apparat, der neben der tadellosen Funktionierung noch den Vorteil vor dem Raschigschen hatte, vollständig in einen Thermostaten unterbringbar zu sein, so daß die Versuche bei jeder beliebigen Temperatur ausführbar sind und auch die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten erlauben. Der aus Glas gefertigte Apparat, Fig. 2,

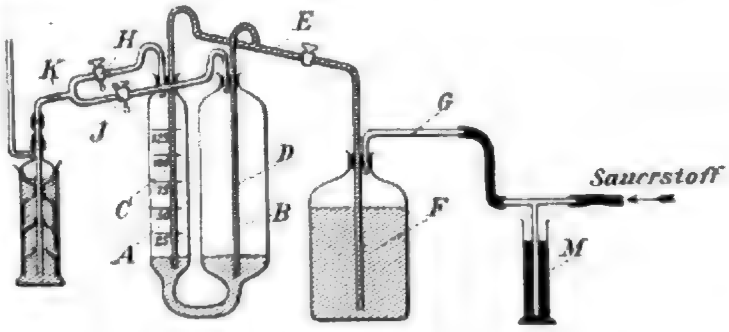


Fig. 2

bestand aus zwei durch ein weites Rohr miteinander kommunizierenden Gefäßen A und B, deren Volumina im Verhältnis 1 : 4 stehen, derart, daß Zylinder A 150 ccm, Zylinder B 600 ccm faßt. Durch die die Gefäße abschließenden, doppelt gebohrten Kautschukstopfen[9]) reicht in jedes der Gefäße ein Rohr von 4 mm lichter Weite (C und D) bis zur Verengung hinab, welche Rohre von einem rechtwinklig gebogenen Rohre E abzweigen,

[9]) Die Kautschukstopfen, welche wegen Starrheit des Glasröhrensystems nicht allzu fest in die Hälse der Zylinder eingepreßt werden konnten, schlossen anfänglich schlecht. Zuverlässige Resultate wurden erst erhalten, als die Berührungsstellen von Kautschuk und Glas mit Compoundlack überzogen wurden. Dieser haftet fest am Glase sowie an Kautschuk und gewährleistet gasdichten Verschluß. Leider erweicht er schon bei 35—40°, so daß Bestimmungen bei höheren Temperaturen hiermit nicht ausführbar sind.

Digitized by Google

das bis auf den Boden einer Literflasche F hinabgeht. Diese dient als Aufbewahrungsflasche für 800 ccm 50grädiger Schwefelsäure, die durch Druck in die beiden kommunizierenden Gefäße hinübergetrieben werden kann.

Zu diesem Behufe war in den doppelt durchbohrten Stopfen der Druckflasche noch ein zweites rechtwinklig gebogenes Glasrohr G eingesetzt, das dicht unter dem Kautschukstopfen endigte. Von hier führte ein Kautschukschlauch zu einer 10 cm hoch mit Quecksilber gefüllten M a r i o t t e schen Flasche M (die eine höhere Drucksteigerung und damit verbundene Zertrümmerung des Apparates verhinderte) und von da zu einer Sauerstoffbombe mit Reduzierventil, die als konstantes Druckreservoir diente. Durch genaue Einstellung mittels Quetschhähnen konnte Schwefelsäure mit beliebiger, aber konstanter Geschwindigkeit aus der Druckflasche in die beiden Gefäße überführt werden und verdrängte hier die entsprechende Gasfüllung. Man sieht, daß durch das weite kommunizierende Rohr AB, das immer mit Schwefelsäure gefüllt bleibt, unter allen Umständen ein ganz gleichmäßiges Steigen der Flüssigkeit gewährleistet wird. Damit wird auch der Zweck erreicht, die Gase an bestimmter Stelle gerade immer in jenem Verhältnisse zusammentreten zu lassen, das durch das Verhältnis der Volumina der beiden Glaszylinder gegeben ist. Durch die zweite Bohrung der diese Zylinder abschließenden Kautschukstopfen gehen zweimal rechtwinklig abgebogene Rohre, in die die Dreiweghähne H und J eingesetzt sind. Die Rohre vereinigen sich zu einem Rohre K, das nach $2^1/_2$ cm Weglänge abgebogen ist. Im horizontalen Teile von K befinden sich zwischen zwei Platinsieben kleine Glasbrocken, welche eine Mischung der beiden Gase außerordentlich befördern. An das ebenfalls $2^1/_2$ cm lange Vertikalstück ist mittels der L u d w i g schen Platinrohrdichtung angeschlossen der bei all diesen Versuchen mit 75 ccm konz. Schwefelsäure gefüllte H u g e r s h o f f sche Glockenwäscher.

Die Arbeitsweise mit diesem Apparate gestaltete sich folgendermaßen: Die beiden Zylinder, von denen der eine A mit einer Teilung von 25 zu 25 ccm bis 125 ccm hinauf versehen war, wurden fast vollständig mit Schwefelsäure gefüllt und die Hähne H und J so gestellt, daß die Säure nicht zurückfließen konnte. Hahn J war mit einem Entwicklnngsgefäß in Verbindung, in welchem in bekannter Weise reines Stickoxyd durch Schütteln einer 5%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure mit Quecksilber dargestellt werden konnte. Durch geeignete Stellung des Hahnes H wurde der Zylinder A mehrmals mit diesem Gase ausgespült, und nachdem sicher alle Luft entfernt war bis zur untersten Marke mit Stickoxyd gefüllt. In gleicher Weise wurde der Zylinder B mit 97%igem L i n d e schem Bombensauerstoff gefüllt, derart, daß beide Gase völlig unter dem gleichen Druck standen. Der Absorptionsapparat wurde nun angefügt, ebenso die Verbindung von Flasche F mit der Sauerstoffbombe hergestellt. Durch Drehung der Hähne H und J wurde nun die Verbindung der Zylinder A und B mit dem Absorptionsapparate hergestellt und durch Einpressen von Schwefelsäure, derart, daß die zwischen den einzelnen Teilstrichen in A liegenden Volumina in gleichen Zeiten durchmessen wurden, der Gasinhalt beider Zylinder, von A 125 ccm, von B 500 ccm, in K zu inniger Mischung gebracht. Die Gase wandern nun gemeinsam bis zur Eintrittsstelle in den Glockenwäscher. Die unten angegebenen Zahlen lassen den Schluß zu, daß in der Tat eine homogene Mischung der Gase durch den heftigen Anprall an die Siebe und an die Glasbrocken erreicht wurde.

Die Messung der 125 ccm NO, die bei der (stets von uns angewendeten) Temperatur von 20° und dem wenig um 720 mm schwankenden Barometerstande bei der Reduktion auf 0° und 750 mm Druck etwa 110 ccm ausmachen würden, konnte an sich in A nicht ganz genau vorgenommen werden. Außerdem verblieb ja am Ende des Versuchs der Raum vom Hahn H bis K mit reinem NO, derjenige von K bis zum unteren Ende des Eintauchrohrs mit dem Gemisch der Gase erfüllt, so daß in Wirklichkeit nur etwa 100 ccm NO (reduziert) oder noch etwas weniger zur Reaktion kamen. Das aus dem Glockenwäscher austretende Gas war geruchlos und färbte sich an der Luft nicht; es konnte also jedenfalls nur sehr wenig NO unabsorbiert fortgegangen sein.

Ist der Versuch beendet, so werden die Hähne H und J geschlossen, die Platinrohrdichtung wird gelöst, der Inhalt des Glockenwäschers behufs homogener Verteilung gut durchgeschüttelt und, wie in Abschnitt I angegeben, analysiert und ausgewertet.

E r m i t t l u n g d e r V e r s u c h s d a t e n :

Wir haben unsere Resultate in der Weise umgerechnet, daß wir den Betrag des in Peroxyd umgewandelten Anteils von Stickoxyd und den nicht umgewandelten bestimmten. Die Rechnung mag an einem Beispiele erläutert werden:

Reaktionszeit 1620 Sekunden.

Die Analyse des Säuregemisches ergibt:

a) 75 ccm des Säuregemisches liefern im Nitrometer 100.95 ccm NO (auf 0° und 760 mm red.).

b) 75 ccm des Säuregemisches verbrauchen 95,40 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, entsprechend 53,39 ccm NO, berechnet aus der gebildeten Nitrosylschwefelsäure nach der Relation: 1 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ = 0,5597 ccm NO. Im vorliegenden Falle entspricht also das in SO_5NH umgewandelte NO:

$$\frac{53,39 \times 100}{100,95} = 52,89\%$$

des Gesamtstickoxyds.

Nach der Gleichung: $H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_5NH + HNO_3$ wird die Hälfte des Stickstoffs des Stickstoffperoxyds in (Permanganat verbrauchende) Nitrosylschwefelsäure umgewandelt, die andere Hälfte geht in (gegen Permanganat inerte) Salpetersäure über. Wäre alles NO in N_2O_4 übergegangen, so müßte man demnach von 100 Teilen des im Nitrometer gefundenen NO 50 Teile durch Permanganat als SO_5NH in der Absorptionssäure wiederfinden. Findet man mehr als 50% des NO als SO_5NH wieder, so rührt dies von dem noch nicht umgewandelten Stickoxyd her, das auf die Salpetersäure reduzierend wirkte, und somit eine gewisse Menge SO_5NH über 50% hinaus bildete. Der Überschuß über 50% zeigt demnach das nicht vorher in Per-

Digitized by Google

oxyd umgewandelte Stickoxyd in Prozenten. Im vorliegenden Falle war also 52,89—50=2,89% NO unverändert und 97,11% in N_2O_4 umgewandelt worden.

Die Reaktionsdauer t, d. i. die Zeit, die das Gasgemisch von der Zusammentrittsstelle bis zum Eintreten in die Absorptionsflüssigkeit braucht, ist direkt proportional dem Volumen V des Rohres K bis zur Eintauchstelle in konz. Schwefelsäure und der Dauer des Durchleitens T und umgekehrt proportional der Menge des durchgeleiteten Gases v, also

$$t = \frac{V.T}{v}$$

in unserem Falle war V = 5,5 ccm; v = 625 ccm, also

$$t = \frac{5.5}{625} T = 0{,}0088\ T,$$

im obigen Beispiele t = 0,0088 × 1620 = 14,20 Sekunden.

Fehlerquellen. Wie bereits Raschig anführt, ist eine der Fehlerquellen die Kontraktion der Gase durch die Vereinigung, die eine geringere Geschwindigkeit als die berechnete bedingt, anderseits eine geringe Erwärmung, welche diesen Fehler zu kompensieren trachtet. Da indes mit einer großen Menge verdünnenden Gases gearbeitet wird, sind diese Fehler jedenfalls keine bedeutenden. Auf eine dritte Fehlerquelle, die ebenfalls die Berechnung der Reaktionszeit tangiert, wurde bereits hingewiesen. Es wird nämlich mit der Annahme gearbeitet, daß das beim Eintritte noch nicht oxydierte NO nicht noch in der Säure mit O weiter reagiert oder auch ganz unabsorbiert entweicht. Auch dieser Fehler kann wegen seiner geringen Bedeutung vernachlässigt werden.

Alle diese Fehler würden die Kurven nur wenig ändern, aber ihren allgemeinen Gang gar nicht beeinflussen.

Für die Ermittlung der Reaktionsordnung ist es indes von Wichtigkeit, zu konstatieren, daß der Prozeß nicht völlig isotherm verläuft. (Die Van't Hoffsche Ableitung der Reaktionsordnung ist bekanntlich nur für isotherme Prozesse streng gültig und anwendbar).

Besonders bei der Versuchsreihe mit Sauerstoff und kurzer Reaktionsdauer zeigt es sich, daß die durch die Reaktion erzeugte und nicht rasch genug aus dem Apparat durch Ausstrahlung abgeleitete Wärme anfänglich ein Steigen der Konstanten veranlaßt. Wir verzichten aus diesem Grunde auf die Berechnung der mit Sauerstoff durchgeführten Versuchsreihe. Bei den Versuchen mit Luft erfolgt in der Zeiteinheit eine geringere Wärmeentwicklung, es wird hierdurch eine genügend rasche Ableitung der Wärme ermöglicht, so daß die hier bei erhaltenen Resultate als einer isotherm verlaufenden Reaktion entsprechend angesehen werden können. Es muß ferner darauf hingewiesen werden, daß die Zeitberechnung erst von der Beendigung der Mischung der Gase an zu erfolgen hätte. Es ist aber trotz Anwendung der Mischvorrichtung nicht zu erzielen, daß die Mischung momentan verläuft, und daß nicht schon während des Mischungsvorganges die Gase teilweise reagieren. Auch diesen Fehler, auf den hier verwiesen werden muß, erachten wir als nicht so bedeutend, als daß er die Resultate wesentlich beeinflussen könnte.

Ermittlung der Reaktionsgleichung.

Wie bereits oben erwähnt, haben wir bei der Oxydation des Stickoxyds gemäß $2NO + O_2 = N_2O_4$ eine trimolekulare Reaktion zu erwarten. Die bereits beschriebene Versuchsordnung war so beschaffen, daß die Reaktion sich nicht bei konstantem Volumen, sondern bei konstantem Drucke vollzog. Daher ist eine Berechnung nach der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig sei von der Konzentration der beteiligten Stoffe, nicht anzuwenden, da in diesem Falle nicht nur eine Konzentrationsänderung durch den Ablauf der Reaktion, sondern auch durch die mit ihr verbundene Volumenabnahme erfolgt. Für den Fall der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reaktion, die bei konstantem Druck abläuft, hat bereits Wegscheider (Z. physikal. Chem. **35**, 577 [1900]) in einer bedeutenden Arbeit die Grundlagen geschaffen, und die unter konstantem Druck ausgeführten Versuche von Bodenstein (ebenda **29**, 665 [1899]) über die allmähliche Vereinigung von Knallgas neu berechnet.

Läuft die Reaktion

$$\begin{array}{ccc} 2NO + O_2 & = & N_2O_4 \\ 2\ \text{Vol.}\ \ 1\ \text{Vol.} & & 1\ \text{Vol.} \end{array}$$

ab, so ist nach Wegscheider (l. c.), da zwei Molekularvolumina verschwinden, die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$\frac{d\mu}{dt} = k\,\frac{(M_1 - 2\mu)^2 (M_2 - \mu)}{\left(V_0 - 2\frac{RT}{p}\mu\right)^2} \quad \ldots\ldots \text{A)}$$

wobei M_1 die Anfangsmenge des Stickoxyds, M_2 die Anfangsmenge des Sauerstoffs (in Grammolen) und:

$$V_0 = \frac{RT}{p}(M_1 + M_2)$$

bedeutet. Nun ist aber zu berücksichtigen, daß bei den durchgeführten Versuchen eine sehr starke Verdünnung des entstandenen N_2O_4 erfolgt, so daß dasselbe mehr oder weniger in $2NO_2$ dissoziiert ist. Es ist anzunehmen, daß beim Beginn der Reaktion, wo noch sehr wenig Stickstoffperoxyd gebildet ist, dieses infolge seines außerordentlich geringen Partialdruckes bei der enormen Verdünnung als praktisch vollständig dissoziiert vorhanden ist, und daß demnach der Reaktionsvorgang zu schreiben ist:

$$\begin{array}{c} 2NO + O_2 = 2NO_2. \\ 2\ \text{Vol.}\ \ 1\ \text{Vol.}\ \ 2\ \text{Vol.} \end{array}$$

Hier verschwindet nun 1 Molekularvolumen, und demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Drucke gegeben durch:

$$\frac{d\mu}{dt} = k\,\frac{(M_1 - 2\mu)^2 (M_2 - \mu)}{\left(V_0 - \frac{RT}{p}\mu\right)^2} \quad \ldots\ldots \text{B)}$$

wobei die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie oben ist. Erfolgt unter den gewählten Versuchsbedingungen, 125 ccm NO und 500 ccm Luft resp. O_2, eine vollständige Umwandlung des Stickoxyds in Stickstofftetroxyd, so ist dieses bei 20°

Digitized by Google

und der erfolgenden Verdünnung ungefähr zur Hälfte in Stickstoffdioxyd dissoziiert (berechnet auf Grund der in Van't Hoffs Vorlesungen I, 107, angegebenen Tabelle über die Dissoziation des Stickstofftetroxyds), und daher ist: $2NO + O_2 = 0{,}5\ N_2O_4 + 0{,}5\ (2NO_2)$. Demnach verschwinden $1^1/_2$ Molekularvolumina, und die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$\frac{d\mu}{dt} = k \frac{(M_1 - 2\mu)^2 (M_2 - \mu)}{\left(V_0 - 1{,}5 \frac{RT}{p} \mu\right)^2} \ldots\ldots\ C)$$

Die Versuchsbedingungen beim Versuch II (nur dieser wird, da die Störungen infolge des nicht isothermen Verlaufes der Reaktion hier zu vernachlässigen sind, hier berechnet) waren so gewählt, daß das Volumen des in Luft enthaltenen Sauerstoffs gleich dem des angewandten Stickoxyds war. Demnach war $M_1 = M_2$ und

$$V_0 = \frac{2RT}{p} M_1 .$$

Führt man gleichzeitig die umgesetzte Menge in Bruchteilen der Anfangsmenge

$$\left(x = \frac{\mu}{M_2}\right),$$

ein, so ergibt sich aus B):

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{M_1 (1 - 2x)^2 (1 - x)}{\frac{R^2 T^2}{p^2} (2 - x)^2} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - x)^2} \ldots D)$$

wobei alle konstanten Größen in die Konstante K einbegriffen erscheinen. Gleichung C) geht in gleicher Weise vereinfacht über in

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - 1{,}5x)^2} \ldots\ldots\ E)$$

wobei x den Bruchteil des angewandten Sauerstoffs, welcher zur Zeit t verbraucht ist, repräsentiert.

Gleichung D) und E) erscheinen als die Grenzgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit der trimolekularen Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ resp. $2NO + O_2 = 0{,}5\ N_2O_4 + 0{,}5\ (2NO_2)$, wobei bei geringem Umsatze besserer Anschluß an D), bei größerem an E) zu erwarten ist.

Gleichung A), die die Dissoziation des Peroxyds völlig vernachlässigt, ist unter den gewählten Verhältnissen vollständig auszuschalten. Aus D) ergibt sich durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{9}{4} \cdot \frac{2x}{1 - 2x} + \frac{3}{4} \lg (1 - 2x) - \lg (1 - x) \right\}\ \text{I.}$$

aus E):

$$K = \frac{1}{t} \left\{ 1{,}5625 \frac{2x}{1 - 2x} - 0{,}3125 \lg (1 - 2x) - 0{,}25 \lg (1 - x) \right\} \ldots\ldots\ \text{II.}$$

Es ist bereits oben betont worden, daß I und II aus Differentialgleichungen abgeleitet sind, deren Annahme die Grenzzustände der Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ resp. $2NO + O_2 = 0{,}5\ N_2O_4 + 0{,}5\ (2NO_2)$ zugrunde liegen, d. h. entweder vollständige Dissoziation am Beginn, oder hälftige Dissoziation des Stickstoffperoxyds am Ende der Reaktion.

Da die Dissoziation eine Funktion von x ist (x die Menge des verbrauchten Sauerstoffs, wobei 2x die Menge des in Peroxyd umgesetzten Stickoxyds bedeutet), so könnte auch geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - f(x) \cdot x)^2},$$

Ist $x = 0$ dann wird $f(x) = 1$; das ist also die Anzahl der verschwundenen Molekularvolumina, da am Beginne der Reaktion, wo der Partialdruck des entstandenen Peroxyds sehr klein und darum eine vollständige Dissoziation anzunehmen ist, der Vorgang eintritt:

$$2NO + O_2 = 2NO_2;$$
$$2\ \text{Vol.}\quad 1\ \text{Vol.}\quad 2\ \text{Vol.}$$

für $x = 0{,}5$ ist $f(x) = 1{,}5$ (wenn die Hälfte des Sauerstoffs, resp. die ganze Menge des Stickoxyds umgesetzt und daher nach oben Dissoziation nach

$$2NO + O_2 = 0{,}5\ N_2O_4 + 0{,}5\ (2NO_2)$$
$$2\ \text{Vol}\quad 1\ \text{Vol.}\quad 0{,}5\ \text{Vol.}\quad 1\ \text{Vol.}$$

zur Hälfte eingetreten ist. Hierdurch wird das Verschwinden von $1^1/_2$ Molekularvolumina bedingt.)

Daher ist in erster Annäherung $f(x) = x + 1$, und es ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(1 - 2x)^2 (1 - x)}{(2 - x - x^2)^2} \ldots\ldots\ F)$$

und integriert:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ -\frac{1}{8} x^2 - x + 1{,}5625 \frac{2x}{1 - 2x} - 0{,}9375 \lg (1 - 2x) \right\} \ldots\ldots\ \text{III.}$$

Im folgenden seien die Ergebnisse der Untersuchung, die bei 20° durchgeführt wurde, angeführt, wobei im Interesse einer abgekürzten Darstellung die Resultate tabellarisch zusammengestellt sind (a. f. S.). Sämtliche Versuche der Serie A wurden mit 125 ccm NO und 500 ccm O_2, also dem achtfachen Sauerstoffüberschusse, durchgeführt; die der Tabelle B mit 125 ccm Stickoxyd und 500 ccm Luft (enthaltend 125 ccm Sauerstoff, also gerade doppeltem Luftüberschusse).

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse:

Die erste bei Serie A durchgeführte Bestimmung ergibt für den Wert in Spalte E 104%. Es war also die Umwandlung des NO in NO_2 noch nicht bis zur Hälfte erfolgt und Stickoxyd noch über den Betrag des molekularen Gemisches $NO_2 + NO$ hinaus vorhanden, was auch durch die rötliche Farbe der Absorptionssäure angezeigt wurde. Eine analytische Verfolgung des Vorganges, wenn er nicht bis zur Umsetzung von 50% des NO fortgeschritten ist, ist unmöglich, weil dann stets NO unabsorbiert entweicht.

Die aus den Spalten F der beiden Tabellen resultierenden Gehalte an N_2O_3, die gleichzeitig den Betrag der umgewandelten Menge Stickoxyd angeben, sind in der Kurventafel Fig. 3 (a. f. S.) eingezeichnet. Man sieht hier zwei vollkommen stetig verlaufende Kurven, die bei 50% Umsetzung, wo nach Raschig ein Knick auftreten müßte, einen solchen absolut nicht ergeben. Die hier angewandte Berechnungsweise ist die einzig brauchbare, da sie, wie die chemische Kinetik es verlangt, die umgewandelte Menge der Reaktionskomponenten, hier des Stickoxyds, und damit auch die des in Reaktion

Digitized by Google

Serie A. (8facher Sauerstoffüberschuß.)

Versuchsdauer in Sekunden	Reaktionszeit in Sekunden	Gesamt-Stickoxyd im Nitrometer ccm	Aus Permanganatverbrauch berechnetes Stickoxyd		Zusammensetzung des Gasgemisches beim Eintritt in konz. Schwefelsäure, in Prozenten	
			in ccm	in Prozenten des Gesamt-NO	N_2O_4	NO
A	B	C	D	E	F	G
25	0,22	93,22	97,05	104,1		
37	0,325	98,16	94,95	96,73	53,27	46,73
60	0,53	93,43	82,16	87,94	62,06	37,94
100	0,88	96,36	76,10	78,97	71,03	28,97
128	1,13	97,20	70,33	72,36	77,64	22,36
178	1,57	96,00	66,21	68,97	81,03	18,97
255	2,24	95,78	60,58	63,25	86,75	13.25
600	5,28	98,03	55,43	56,55	93,45	6,55
1620	14,26	100,95	53,39	52,89	97,11	2,89

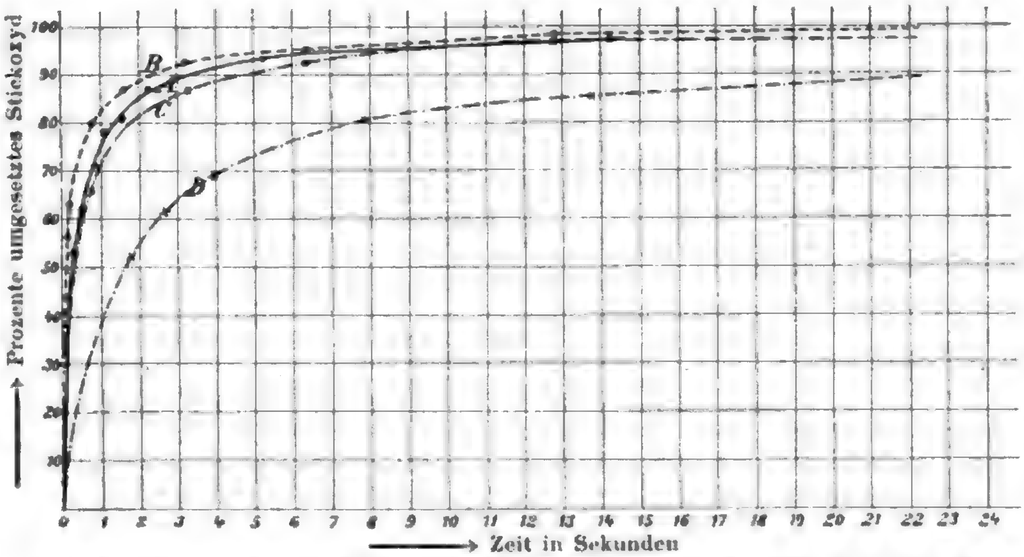
Serie B. (Doppelter Sauerstoffüberschuß, mit Luft.)

Versuchsdauer in Sekunden	Reaktionszeit in Sekunden	Gesamt-Stickoxyd im Nitrometer ccm	Aus Permanganatverbrauch berechnetes Stickoxyd		Zusammensetzung des Gasgemisches beim Eintritt in konz. Schwefelsäure in Prozenten		Reaktionskonstante K berechnet nach Gleichungen		
			in ccm	in Prozenten des Gesamt-NO	N_2O_4	NO	I.	II.	III.
A	B	C	D	E	F	G	H	J	L
200	1,76	97,80	95,36	97,51	52,49	47,51	1,26	1,15	1,225
300	2,64	96,58	85,63	88,67	61,33	38,67	1,22	1,09	1,12
450	3,96	93,07	75,34	80,95	69,05	30,95	1,17	1,00	1,06
900	7,92	91,09	63,25	69,44	80,56	19,44	1,21	1,03	0,965
1560	13,78	100,65	65,14	64,72	85,28	14,72	0,886	0,708	0,755
3400	29,92	93,19	54,27	58,23	91,77	8,23	0,794		

getretenen Sauerstoffs (die Hälfte des Stickoxyds) direkt angibt.

Die Berechnungsweise Raschigs, ob zwar formell natürlich richtig, eignet sich aber zur Diskussion der Versuchsergebnisse nicht. Wir haben daher seine bei den Versuchen mit reinem Sauerstoff erhaltenen Versuchsergebnisse in gleicher Weise, wie oben angeführt, berechnet und die daraus resultierenden Kurven konstruiert.

Man sieht, daß sie im Bereich der größten Abweichung um je 5% von der unseren abweichen, in der Art, daß die bei Anwendung von verdünnter Natronlauge als Absorptionsmittel erhaltenen Zahlen für gebildetes Peroxyd höher, bei Anwendung von konz. Schwefelsäure um den gleichen Betrag niedriger liegen, als die von uns erhaltenen. Die Erklärung hierfür mag darin zu suchen sein, daß die Bestimmungen durch Natronlauge fehlerhafterweise einen zu hohen Peroxydgehalt anzeigen, sowie darin, daß bei den Versuchen mit konz. Schwefelsäure unsere Mischvorrichtung (Platinsieb und Glasbrocken) gegenüber Raschigs Anordnung eine gleichmäßigere Mischung und daher einen der Reaktionszeit entsprechenden vollständigeren



A ◎ Oxydation des Stickoxyd mit Sauerstoff, Absorpt. mittel konz. H_2SO_4 (Lunge u. Berl)
B ⊙ „ „ „ „ „ „ „ „ „ (Raschig)
C ⊡ „ „ „ „ „ „ „ $^1/_{10}$-n. NaOH „
D × „ „ „ „ „ Luft „ konz. H_2SO_4 (Lunge u. Berl)

Fig. 8

Digitized by Google

Umsatz ermöglichte. Gleich den aus unseren Resultaten sich ergebenden zeigen auch die aus Raschigs analytischen Daten abgeleiteten Kurven bei einer Umsetzung von 50% absolut keinen Knick, der auch bei Raschigs Berechnungsweise nach unserer Meinung keineswegs vorhanden ist, wie wir sofort zeigen werden.

Gleichzeitig ersehen wir aber aus dem Vergleich der beiden Raschigschen Kurven, daß in dem uns besonders interessierenden Anfangsteil der Kurve Differenzen zwischen Schwefelsäure und Natronlaugebestimmung von 10—15% vorkommen, z. B. bei 0,5 Sekunden, wo die Analyse mit konz. Schwefelsäure 58,0% N_2O_4 und mit Lauge 74,0% N_2O_4 anzeigen. Wir sehen hieraus, welch großen Fehler die mit Natronlauge durchgeführten Bestimmungen wegen der Oxydation des Nitrits im statu nascendi mit sich bringen, und aus diesem Grunde haben wir darauf verzichtet, die mit Luft und einem Gasgemisch von 90% N_2 und 10% O_2 unter Anwendung von Natronlauge als Absorptionsmittel erhaltenen Ergebnisse Raschigs in gleicher Weise auszuwerten, da diese Bestimmungen jedenfalls bei den kurzen Versuchszeiten, und diese interessieren hier in erster Linie, mit großen Fehlern behaftet sind. Man betrachte nur zum Beispiel die Versuchsserie mit 90% Stickstoff und 10% Sauerstoff. In erster Linie laden hier die abnorm niedrigen Absorptionszahlen, 41% und 43% zur Kritik ein. Schon nach 0,2 Sekunden ergibt sich nach Raschigs Berechnung N/O zu 1,05, d. h. 54,76% N_2O_4 und 45,24% NO. Bei den folgenden Versuchen fällt trotz des Wachsens der Reaktionszeit das Verhältnis von N/O bis 1,02, um erst nach 2,5 Sekunden langsam, aber entschieden ein Anwachsen der Verhältniszahl N/O zu ergeben. Würde man mit Berücksichtigung dieser Tatsache die Kurve zeichnen und bedenken, daß auch hier in dem wichtigsten Intervall Fehler bis zu 10% anzunehmen sind, dann bekäme die Kurve schon eine ganz andere Gestalt, als Raschig sie angibt. Darum halten wir an der Anschauung fest, daß der so außerordentlich scharf markierte Knick bei den Luftversuchen Raschigs nicht existiert, und werden in dieser Anschauung dadurch bestärkt, daß eben die Versuche an sich fehlerhaft sind, um so mehr als unsere eigenen Versuche mit einem Gemische von NO und Luft wiederum keinen Anhaltspunkt für einen Knickpunkt in der Kurve geben. Denn auch die aus unseren Luftversuchen abzuleitende Kurve verläuft, wie aus dem Kurvenbild ersichtlich, völlig stetig, und man müßte den Tatsachen Gewalt antun, wollte man hier einen Knick in die Kurve einzeichnen. Man sieht also, daß die Schaulinien sowohl der Raschigschen als diejenigen unserer Untersuchungen keinen Anhaltspunkt für die Annahme Raschigs geben, daß der Oxydationsvorgang in zwei Phasen verlaufe, und daß wir schon aus diesem Grunde diese Annahme verwerfen müssen. Wir halten fest an der ursprünglichen Anschauung Lunges, daß die Reaktion direkt nach der Gleichung $2NO + O_2 = N_2O_4$ vor sich gehe, allerdings mit der Erweiterung, daß hier kein augenblicklicher, sondern ein zeitlich meßbar verlaufender chemischer Reaktionsvorgang vorliegt, während Lunge früher für die Verzögerung des Abschlusses der Reaktion die allmähliche Mischung der Gasbestandteile als Hauptmoment ansah, ein Moment, welches wir dieses Mal durch unsere oben beschriebene Versuchsanordnung so vollständig als möglich auszuschalten suchten.

Wir haben ferner zur Lösung der gleichen Frage die Ordnung der Reaktion durch Ermittlung der Reaktionskonstante nzu bestimmen gesucht. Wir haben bereits oben ausgeführt, daß bei rein chemischer Reaktion bei starkem Sauerstoffüberschuß Anschluß an eine bimolekulare, bei geringerem Sauerstoffüberschuß eine trimolekulare Reaktion zu erwarten ist.

Es ergibt sich in der Tat, daß die beim zweiten Versuche, also mit Luft, ermittelten Konstanten der bei konstantem Druck ablaufenden Reaktion in ihren ersten Werten recht befriedigenden Anschluß an den betrachteten Verlauf als trimolekulare Reaktion geben. In der Tat zeigt sich, daß die aus III. errechnete Konstante K für die ersten vier Werte immerhin befriedigende Übereinstimmung zeigt und in der Mitte liegt zwischen den nach I. und II. errechneten Konstanten. Wie vorauszusehen war, zeigt sich bei geringerem Umsatze, wo also eine starke Dissoziation des Peroxyds anzunehmen ist, besserer Anschluß an die aus I. errechneten Konstanten; bei größerem Umsatze, wo die Dissaziation sich der hälftigen Spaltung nähert, besserer Anschluß an II. Den verschiedenen Fehlern, die sich zum Teil superponieren, zum Teil kompensieren, ist es zuzuschreiben, daß die aus Gleichung I. errechenbaren Konstanten K wesentlich übereinstimmendere Werte geben, als die beiden anderen Gleichungen. Das errechnete K aus III. gibt indes, bei Berücksichtigung des sich beim Fortgang der Reaktion ergebenden stetigen Rückganges der Dissoziation des Stickstofftetroxyds, immerhin noch genügend gute Konstanz für K, so daß die Annahme, daß der Reaktionsablauf sich im betrachteten Sinne vollziehe, als richtig angesprochen werden kann. Die sich für stärkeren Umsatz und längere Reaktionsdauer ergebenden Konstanten weisen gegenüber den anfänglichen Werten von K stark fallende Tendenz auf. Wenn man bedenkt, daß hier der fast parallel zur Abzissenachse asymptotisch verlaufende Kurventeil einsetzt, so wird man leicht ersehen, daß geringe Abweichungen in der Ermittlung der umgesetzten Menge Stickoxyd das Resultat außerordentlich stark tangieren. Erwägt man ferner noch, daß infolge der geringeren Gasgeschwindigkeit bei den Versuchen mit längerer Reaktionszeit beim Zusammenleiten nicht vollkommene Mischung eintritt, und das, wie bereits oben betont wurde, der Beginn der Zeitrechnung eigentlich erst vom Zeitpunkte vollständiger Mischung an zu setzen ist, so wird, da bei der angewandten Rechnungsweise (Berechnung von t vom Zeitpunkte des Zusammentritts der Gase bis zu deren Absorption) t zu groß erscheint, K infolge dessen zu kleine Werte annehmen.

Man sieht also, daß bei richtiger Interpretation die unter Anwendung des richtigen Absorptionsmittels, nämlich der konz. Schwefelsäure, erhaltenen Resultate keinen Anhaltspunkt für Raschigs Auffassung einer stufenweisen Oxydation des Stickoxyds über Stickstofftrioxyd zum

Digitized by Google

Peroxyd geben. Aber auch bei Berücksichtigung aller Erfahrungen bei Autoxydationserscheinungen ist Raschigs Annahme nicht statthaft. Eine Fülle von Beobachtungen hat ausnahmslos ergeben, daß bei Verbrennungsvorgängen immer Sauerstoff molekular als O_2 angelagert wird. Nun ist eine Formulierung nach $2NO + O_2 = N_2O_4$ jedenfalls einfacher als eine Formulierung nach $4NO + O_2 = 2N_2O_3$, da im ersten Falle nur drei, im zweiten aber fünf Moleküle miteinander reagieren, und wir nach der Anschauung Van 't Hoffs jedenfalls die Reaktionen, bei denen eine kleinere Molekülanzahl beteiligt ist, als die wahrscheinlicheren gelten lassen müssen. Damit übereinstimmend ist die in Habers „Thermodynamik technischer Gasreaktionen" (S. 238) für den Wassergasprozeß nach Dellwik-Fleischer gegebene Erklärung, wonach hier die primäre Reaktion $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$ ist und erst sekundär die Gleichgewichtseinstellung nach $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ erfolgt. In vorliegendem Falle haben wir $2NO + O_2 = N_2O_4$, also primär ebenfalls die Bildung der höheren Oxydationsstufe, nicht diejenige von N_2O_3, das erstens jenes außergewöhnliche Zusammenwirken von 5 Molekülen erfordern würde, und das zweitens so labilen Charakters ist, daß es bei gewöhnlichen Temperaturen nur spurenweise, bei 50° gar nicht mehr vorhanden ist (s. unten). Intermediär tritt natürlich der Zustand auf, daß teils infolge der noch nicht vollendeten Zeitreaktion, teils der ungenügenden Diffusion, noch unverändertes NO neben dem Peroxyd vorhanden ist.

Es sei hier nochmals bemerkt, daß, abgesehen von allen diesen Berechnungen nicht nur die von uns angestellten Versuche, sondern sogar diejenigen von Raschig selbst, wenn sie in richtiger Weise graphisch aufgetragen werden, den strikten Beweis dafür liefern, daß die Reaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ stetig verläuft ohne eine Geschwindigkeitsveränderung nach Erreichung der angeblichen Mittelstufe von N_2O_3 zu zeigen, und daß die Kurven unter allen Umständen eine Gestalt aufweisen, wie man sie bei der direkten Oxydation von NO zu N_2O_4 (oder NO_2) erwarten muß.

(Schluß folgt.)

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Eine chemische Reichsanstalt? C. A. von Martius spricht sich entschieden gegen die von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Schaffung einer chemischen Reichsanstalt[1]) aus. Er erörtert die einzelnen Punkte der Denkschrift und führt dabei u. a. folgendes aus: Eine chemisch-physikalisch-technische Reichsanstalt dürfte den heutigen Anforderungen am besten entsprechen, und so ist auch schon der physikalisch-technischen Reichsanstalt eine chemische Abteilung als notwendige Ergänzung angegliedert worden. Der Zweck, den die Denkschrift verfolgt, könnte in der Hauptsache schon durch eine Erweiterung der bestehenden physikalisch-technischen Anstalt erreicht werden. Das Arbeitsprogramm, welches die Denkschrift für die Beamten der geplanten Anstalt vorsieht, dürfte die Kräfte eines kleinen, aus etwa 12 bis 24 Männern bestehenden Kollegiums weit übersteigen. Als ganz undurchführbar bezeichnet Verf. das Verlangen, daß die Beamten einer chemischen Reichsanstalt eine oberste Instanz bei Ausführung von Entscheidungsanalysen für technische, kommerzielle, hygienische Zwecke usw. darstellen sollen. Was die technischen Aufgaben der Anstalt anbelangt, so weist Verf. darauf hin, daß in Deutschland schon heute zahlreiche öffentliche und private Institutionen bestehen, die sich mit der Bearbeitung solcher Fragen beschäftigen; ein Bedürfnis für eine neue Anstalt liege also auch nach dieser Richtung nicht vor. Für ganz verfehlt hält Verf. den Gedanken, die chemische Reichsanstalt zu einer Kontrollstation für chemische Präparate zu machen. Er warnt vor einer Zentralisation, denn auf keinem Gebiete dürfte eine solche weniger am Platze sein, als auf dem der Bearbeitung wissenschaftlich-technischer Fragen. Da nach seiner Ansicht die Schaffung einer chemisch-technischen Reichsanstalt weder einem dringenden Bedürfnisse entspricht, noch bei der gegenwärtigen Finanzlage des Reichs in absehbarer Zeit Aussichten auf Beschaffung der erforderlichen Mittel vorhanden sind, so schlägt Verf. vor, im Reichsamt des Inneren eine gewerblich-technische Behörde einzurichten, die alle wichtigeren wissenschaftlichen und technischen Fragen, die von der Reichsverwaltung, den Staatsbehörden, den Gemeinden und industriellen Vereinen angeregt werden, zu prüfen, zu begutachten und gegebenenfalls zu bearbeiten hätte. Wenn eine solche Reichsbehörde erst mal längere Zeit in Tätigkeit gewesen ist, dann könne man an die Frage herantreten, ob sich die Einrichtung einer besonderen chemischen Reichsanstalt empfiehlt. (Chem. Industr. **29**, 135 bis 139. 15./3. 1906.) *Wth.*

[1]) Vgl. diese Z. **19**, 272, 409 (1906).

Über die **Arbeiterausschüsse in Preußen** entnehmen wir den Berichten der Königl. preußischen Regierungs- und Gewerberäte folgende Ausführungen. Die Einrichtung der Arbeiterausschüsse hat im Jahre 1905 nur eine geringe Verbreitung gefunden. Die Arbeitgeber bringen den Ausschüssen vielfach wenig Sympathie entgegen und sehen in ihnen nur ein im Dienste der Organisationen stehendes Agitationsinstitut; sie befürchten vielfach, sich hierdurch einen Machtfaktor in der Fabrik zu schaffen, der nicht zur Aufrechterhaltung der Ordnung beiträgt und der Pflege und Förderung der gemeinsamen Interessen dient, sondern leicht zum Stützpunkt für die auf Erregung und Erhaltung des Unfriedens gerichteten Bestrebungen werden könnte. Demgegenüber sind andere Besitzer und Direktoren der Meinung, daß infolge des stets wachsenden Bestandes der Arbeiterschaft ein patriarchalisches Verhältnis zwischen Arbeitgebern und Arbeitern

Digitized by Google

nicht mehr bestehen könne, eine ordnungsgemäß gebildete Vertretung daher das geeignete Organ sei zur Herstellung eines gegenseitigen guten Einvernehmens. Durch sie sei die Möglichkeit gegeben, manches Mißverständnis aufzuklären, das sonst zu ernsteren Folgen führen könnte, und manchen Streit auf gütlichem Wege im Keime zu ersticken, so daß die Arbeiter sich nicht mehr veranlaßt sähen, sich mit ihren Beschwerden und Wünschen an die Berufsvereinigungen zu wenden.

Auch von den Arbeitern selbst wird den Ausschüssen im allgemeinen nicht das richtige Verständnis entgegengebracht und ihnen nur geringer Wert beigelegt, besonders wenn ihr Tätigkeitsgebiet beschränkt ist, und sie noch nicht Gelegenheit gehabt haben, zu beweisen, daß sie die Interessen ihrer Arbeitsgenossen in umsichtiger und unbeeinflußter Weise zu vertreten vermögen.

Das Urteil über den Wert der Arbeiterausschüsse läßt sich dahin zusammenfassen, daß ihre Gründung in umfangreicheren Betrieben sowohl im Interesse der Arbeitgeber wie der Arbeiter liegt, da sie die berufene Instanz bilden, die Wünsche und Beschwerden der Arbeiter, die andernfalls der Betriebsleitung wohl nicht bekannt werden würden, dieser zu übermitteln; eine rege und ersprießliche Wirksamkeit der Ausschüsse ist aber nur dann möglich, wenn einerseits die Arbeitgeber ihnen Wohlwollen und Verständnis entgegenbringen, andererseits die Mitglieder der Ausschüsse sich bewußt bleiben, daß sie nicht lediglich die Wünsche der Arbeiter nach besseren Lohn- und Arbeitsbedingungen zu vertreten, sondern auch die Interessen der Arbeitgeber in angemessener Weise zu vertreten haben. *Wth.*

Mineralienproduktion Queenslands im Jahre 1905. Die Produktion von Mineralien außer Gold, Edelsteinen und Kohle gestaltete sich im Jahre 1905 verglichen mit 1904, der Menge und dem Werte nach folgendermaßen:

Metalle	1904 Menge t	1904 Wert £	1905 Menge t	1905 Wert £
Kupfer	4 325	255 866	7 041	485 093
Zinn aus Erzgäng.	2 393	151 984	2 307	16 580
Zinn aus dem Alluvium	1 467	112 254	1 448	125 739
Blei	1 952	23 339	2 151	29 075
Manganerz	780	3 119	1 361	5 444
Wolfram	1 123	118 974	1 314	92 740
Molybdänglanz	21	2 673	63	8 463
Wismut	4	1 128	9	3 048
Wismut mit Wolfram	4	369	20	1 960
Scheelit	3,5	300	5	341
Eisenstein	4 753	1 705	4 066	3 111
Kalkstein	16 215	9 304	21 227	14 554
Antimon	—	—	23	169
	Unzen		Unzen	
Silber	97 251	64 952	53 622	61 631
	—	745 967	—	992 948

Außer Zinn, Eisenstein und Silber wurden alle Metalle in größerer Menge als im Jahre 1904 gewonnen. Sehr bemerkenswert ist die Steigerung im Durchschnittswerte der meisten Metalle (außer Wolfram). (Nach The J. of Commerce. Melbourne.) *Wth.*

Über den **Arbeitsmarkt im März 1906**[1]) entnehmen wir dem (vom Kais. Statistischen Amte herausgegebenen) Reichsarbeitsblatt, Nr. 4, folgende Angaben: Die Beobachtung des Arbeitsmarktes im März 1906 bot besonderes Interesse, da am 1./3. 1906 der neue Zolltarif, ebenso wie die neuen Handelsverträge mit einer Reihe von Staaten in Kraft getreten waren, und die Industrie sich somit veränderten Verhältnissen gegenüber befand. Wiewohl in den Monaten Januar und Februar in einer Reihe von Industrien ein nicht unerheblicher Vorexport stattgefunden hatte, ist ein erheblicher Rückschlag in der Beschäftigung im Laufe des März 1906, soweit sich beurteilen läßt, im ganzen ausgeblieben. Die allgemeine Gestaltung des Arbeitsmarktes war vielmehr auch im März eine ungewöhnlich günstige, eine Tatsache, die auch in den heftigen Streikperioden in einer Reihe von Industrien ihren deutlichen Ausdruck fand.

In der chemischen Industrie war die Arbeitslage im großen ganzen eine unverändert gute. Die Großindustrie hatte einen normalen, zum Teil flotten Geschäftsgang bei teilweise anziehenden Löhnen. Ebenso ließ vereinzelt, namentlich gegen Ende des Monats, das Arbeiterangebot etwas nach. Die Kaliindustrie im besonderen, sowie die damit im Zusammenhange stehende Fabrikation von Schwefelsäure, Superphosphat usw. war im März im Durchschnitt zufriedenstellend beschäftigt. Das Kalisyndikat berichtet daher über eine Verbesserung gegen den Vormonat bzw. das Vorjahr. Die Meldungen aus den sächsischen Kalibezirken lauten im Gegensatz dazu weniger günstig. Arbeitskräfte waren hier im Überfluß vorhanden, das Arbeiterangebot war das in der Jahreszeit übliche. Die Produktion überstieg den Absatz, so daß größere Massen auf Lager genommen werden mußten; trotzdem wurde in allen Betriebszweigen voll gearbeitet. Für die Sodafabriken bestanden normale Verhältnisse, bisweilen, hauptsächlich in der ersten Hälfte des Berichtsmonats, ließ die Nachfrage etwas nach. Bei dem starken Wechsel der Arbeiter stiegen auch die Löhne. Für die Teerprodukte, Anilinfarben- und Anilinsalzfabrikation war die Beschäftigung im großen ganzen eine gute. Der Arbeiterwechsel in diesen Industriezweigen war zum Teil nicht so stark, wie er sonst im Frühjahr einzusetzen pflegt. Vereinzelt mußte mit Überstunden gearbeitet werden. Die Verkäufe der Teerfarbenfabriken waren etwas umfangreicher als im Februar und im März 1905. Das Angebot von Arbeitskräften erfuhr eine weitere Abnahme, so daß der Bedarf nur knapp gedeckt werden konnte. Lohnerhöhungen wurden vereinzelt berichtet. Ein Rückgang in der Beschäftigung gegenüber dem Vormonat ist in den Farbwerken eingetreten, die Lieferungen blieben auch hinter denen der entsprechenden Zeit des Jahres 1905 zurück.

An den deutschen **Technischen Hochschulen** waren im Wintersemester 1905/06 für die chemischen Wissenschaften 1849 Besucher eingeschrieben, die sich auf die einzelnen Hochschulen und Studienfächer, wie die nachstehende Tabelle angibt, verteilen:

[1]) Vgl. diese Z. **19**, 599 (1906).

Hochschule	Gesamtzahl		davon auf Chemie und Elektrochemie		Hüttenkunde		Pharmazie		Prüfungen 1904/05.	
	Stud.	Hosp.	Stud.	Hosp.	Stud.	Hosp.	Stud.	Hosp.	Dipl.	Dr.-Ing.
Aachen	184	57	37	11	147	46	—	—	22	2
Berlin	263	10	200	5	63	5	—	—	54	3
Braunschweig .	160	23	53	22	—	—	107	1	11	3
Danzig	19	3	19	3	—	—	—	—	—	—
Darmstadt . . .	169	6	134	6	—	—	35	—	15	4
Dresden	182	12	182	12	—	—	—	—	13	10
Hannover . . .	72	17	72	17	—	—	—	—	12	5
Karlsruhe . . .	289	14	—	—	—	—	—	—	17	5
München . . .	211	10 Hosp. 27 Hörer	211	10 Hosp. 27 Hörer	—	—	—	—	23	15
Stuttgart . . .	121	—	—	—	—	—	—	—	4	4
Gesamt	1849		—	—	—	—	—	—	171	51

Die Gesamtzahl der Besucher an den Technischen Hochschulen war im Wintersemester 1905/06 15 793, so daß auf das Studium der chemischen Wissenschaften 11,7% entfallen. Gegen das Wintersemester 1904/05 hat die Anzahl der Besucher für die chemischen Disziplinen um etwa 2,77% zugenommen. *Krull.*

Deutsches Reich. Zollfreie Einfuhr von Quebrachoholz usw. im Wege des Veredelungsverkehrs. Der Bundesrat hat in seiner Sitzung vom 15./3. 1906 die obersten Landesfinanzbehörden ermächtigt, unter Anordnung der erforderlichen Aufsichtsmaßnahmen zu gestatten, daß

1. Quebrachoholz und anderes Gerbholz, sowie sonstige Gerbstoffe zwecks Zerkleinerung und demnächstiger Wiederausfuhr der zerkleinerten Stoffe,
2. Quebrachoholz und anderes Gerbholz, sowie sonstige Gerbstoffe einschließlich Katechu (Gambir) und Kino zwecks Herstellung von Gerbstoff- oder Farbstoffauszügen und demnächstiger Wiederausfuhr dieser Erzeugnisse

im Wege des Veredelungsverkehrs zollfrei eingeführt werden. (Nach Zentralblatt für das Deutsche Reich.)

Wien. Neugegründet wurde die Erste kroatische Brikettfabrik A.-G., welche eine Brikettfabrik in Ratcovica errichten wird und die „Nerosin" Farbwerken A.-G., welche im selben Orte eine Farbenfabrik betreiben wird.

Dr. Albert Redlich wird in Krochwitz bei Bodenbach eine Quebrachoextraktfabrik errichten, welche auf eine vorläufige Jahresproduktion von 1000 Waggons flüssigen Extraktes berechnet ist und im November d. J. in Betrieb kommen wird.

Der erste internationale landwirtschaftlicher Kongreß wird in Wien in der Zeit vom 21. bis einschließlich 25. Mai 1907 abgehalten werden. Das Bureau des Kongresses befindet sich im Gebäude des k. k. Landwirtschaftsgesellschaft in Wien.

Neugegründet wurde die Österreichisch-Italienische Kohlenwerksgesellschaft Monte Promina mit dem Sitze in Triest zum Betriebe des Braunkohlenwerkes in Siveric (Dalmatien). Das Aktienkapital beträgt 2 660 400 Lire in Aktien à Lire 180.

Die Veitscher Magnesitwerke haben ein größeres Investitionsprogramm entworfen, welches noch in diesem Jahre durchgeführt werden soll. In Breitenau bei Mixnitz sollen vier neue Öfen zur Gewinnung von Magnesit und in Veitsch ein neuer Ziegeleiofen erbaut werden.

Die Firma Lepetit, Dollfuß & Gansser in Mailand hat die Fabrik von H. & M. Oesinger in Rostock bei Prag käuflich erworben und wird sie gemeinschaftlich mit den bisherigen Besitzern in vergrößertem Umfange unter der Firma Oesinger, Lepetit, Dollfuß & Gansser weiterführen. Die Gerb- und Farbstoffwerke Hermann Renner & Co., Teplitz-Wien haben sich nun entschlossen, zu der erwähnten Rostocker Firma in die engsten Beziehungen zu treten. Behufs gemeinsamen Verkaufes der Produkte wird unter der Firma „Verkaufsbureau der Gerbstoffwerke in Rostock und Teplitz" eine Verkaufszentrale geschaffen. *N.*

Handelsnotizen.

Berlin. Wie das „B. T." mitteilt, ist vom 1./5. 1906 ab seitens des Roheisensyndikats, des Kraftwerkes und des Lübecker Hochofenwerkes der Preis für Qualitätseisen, das heißt für Hämatit- und Gießereieisen Nr. 1 erhöht worden. In letzter Stunde wurde vorläufig ein Preiszuschlag von 2 M pro Tonne für Abschlüsse für 1907 festgesetzt. Zugleich ist der Preis für Nachzügler, die noch pro 1906 für die genannten beiden Eisensorten abschließen wollen, um 5 M über dem Preise für 1907festgesetzt. Für Gießereieisen Nr. 3 wird pro 1907 noch nicht abgeschlossen, da die Lage des Marktes für diese gewöhnlichere Roheisensorte mehr oder weniger durch den englischen Roheisenmarkt beeinflußt wird. — Dem Vernehmen nach ist das Roheiseneisensyndikat in Puddel- und Stahleisen für das dritte Jahresviertel jetzt vollständig ausverkauft.

Breslau. Die Generalversammlung der Oberschlesischen Eisenindustrie, A.-G. für Bergbau- und Hüttenbetrieb beschloß die Auszahlung von 5% Dividende. Die Direktion erklärte, daß die Gesellschaft

Digitized by Google

in allen Betrieben auf das angestrengteste beschäftigt ist, so daß es schwer halte, den seitens der Kundschaft bezüglich der Lieferfristen gestellten Anforderungen zu genügen. Die Inbetriebsetzung des Julienhütter Stahlwerks ist vor 10 Tagen erfolgt. Das Werk funktioniert ausgezeichnet.

In der Generalversammlung der Eisenhütte Silesia wurde die Dividende auf 11% festgesetzt. Angesichts der überaus starken Nachfrage in den Silesiaartikeln verfolgten die Preise eine steigende Tendenz, so daß, falls nicht unvorhergesehene Umstände eintreten, für das laufende Jahr eine noch höhere Dividende in Aussicht stehe.

Düsseldorf. Hier fand die Generalversammlung der Bergwerksgesellschaft Hibernia statt (vgl. diese Z. **19**, 823 [1906]). Der Generaldirektor suchte die vom Fiskus in der vorigen Versammlung gemachten Bemängelungen der Bilanz als unbegründet darzustellen. Die Vertreter des Fiskus dankten zwar für für die Mitteilungen, erklärten sich aber von den Aufklärungen noch nicht befriedigt. Vor allen Dingen sei die Dividente zu hoch. Die Verhandlungen seien zu vertagen, bis am 2./6. 1906 in dem Anfechtungsprozeß vor dem Reichsgericht die Sachlage geklärt sei. Die Abstimmung ergab die Ablehnung des Regierungsantrages, die Bilanz wurde genehmigt, die Entlastung erteilt, wogegen die Regierungsvertreter protestierten.

Hannover. Konsolidierte Alkaliwerke, A.-G. für Bergbau und Chemische Industrie zu Westeregeln. Der Aufsichtsrat teilt mit, daß im verflossenen Jahre ein Reingewinn von 1 976 603 M (i. V. 1 925 820 M) erzielt worden ist. Der auf den 30./5. 1906 einzuberufenden Generalversammlung soll (wie i. V.) die Verteilung einer Dividende von 15% vorgeschlagen werden.

Höchst a. M. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Dem Geschäftsbericht zufolge haben die Vereinigungen der großen Firmen der Farbenindustrie noch keine wesentlichen Resultate ergeben. Die Gesellschaft war in sämtlichen Fabriken während des ganzen Jahres gut beschäftigt und namentlich in den letzten Monaten bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit in Anspruch genommen, da Österreich-Ungarn sowie Rußland vor den in Kraft getretenen Handelsverträgen noch sehr große Warenmengen bezogen haben. Für diese Länder dürfte ein nicht unbeträchtlicher Rückschlag eintreten, der sich bereits fühlbar zu machen beginnt. Die bei dem Abschluß der Interessengemeinschaft mit der Firma Leopold Cassella & Co. gehegten Erwartungen haben sich durchaus erfüllt; das Zusammenarbeiten der beiden Firmen bezeichnet die Verwaltung als ein erfolgreiches und günstiges. Durch die mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik abgeschlossene Indigokonvention sei einstweilen ein ruhigeres Arbeiten auf diesem Gebiet ermöglicht; es müßten jedoch zur Bekämpfung des Pflanzenindigos auch ferner noch erhebliche Anstrengungen gemacht werden. Über das finanzielle Ergebnis haben wir schon in Heft 18, S. 823, berichtet.

Köln. Die amerikanischen Eisenwerke sind, wie die „K. Z." mitteilt, an die deutschen Stahlwerke mit dem Vorschlag herangetreten, den aus Anlaß des Wiederaufbaues von San Francisco zu erwartenden außerordentlichen Bedarf gemeinschaftlich zu befriedigen.

Leipzig. Mansfeldsche Kupferschiefer bauende Gesellschaft in Eisleben. Aus dem Jahresbericht für 1905 seien folgende Punkte hervorgehoben: Der Jahresgewinn betrug 9 982 908 M (6 200 685 M i. V.). Dieses Mehr von fast 4 000 000 M fällt in der Hauptsache auf den Kupferbergbau und den Hüttenbetrieb, der pro 1905 6 718 174 M erbracht hat (3 091 166 i. V.). Dieses günstige Ergebnis ist fast ausschließlich darauf zurückzuführen, daß infolge der hohen Metallpreise für Kupfer und Silber wesentlich höhere Einnahmen erzielt wurden als 1904. Von dem Reingewinn hat die Deputation 80 M pro Kux Gesamtausbeute beschlossen, im ganzen 5 529 600 M. 1 000 000 M wurden dem Reservefond überwiesen, und weitere Rückstellungen waren nötig wegen der im nächsten Jahre beabsichtigten umfangreichen Neuanlagen, namentlich für neue Schächte des Kupferschieferbergbaues. Im einzelnen sei noch folgendes erwähnt: Die Erzförderung betrug 696 709 t; die Ausbeute an Rohstein pro Tonne betrug im Durchschnitt 70,31 kg (68,75 kg i. V.); die Metallausbeute pro Tonne Erz 28,67 kg (27,63 kg i. V.). Über den Kalibergbau wird berichtet, daß aus dem Georgischachte 909 961 dz Karnallit im Werte von 819 209 M gefördert wurden, woraus 152 462 dz Kalifabrikate hergestellt wurden. Der Gewinn betrug hier 1 084 963 M. Über die Aussichten des Kupfermarktes für 1906 äußert sich der Bericht wie folgt: Die Mehrerzeugung in 1906 wird zweifelsohne durch den höheren Kupferverbrauch ausgeglichen werden, da in Amerika sowohl wie in Deutschland und England als den Hauptverbrauchsländern außer für die elektrische Industrie-, Schiff- und Munitionsherstellung auch größere Mengen Kupfer für den Lokomotiv-, Eisenbahn- und Telephonbau benötigt werden. Der Absatz deutscher Lokomotiven nach dem Auslande zeigt neuerdings ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Zunahme. Auch ist auf einen guten stetigen Bedarf von China wohl zu rechnen. Dort sind bisher größere Mengen ausschließlich für Prägezwecke gebraucht worden, doch fällt jetzt ins Gewicht, daß dort auch der Bedarf an Kupfer für Munition ein größerer sein wird, nachdem man sich von der Notwendigkeit einer modernen Armee überzeugt und selbst die Fabrikation mit Unterstützung deutscher Fachleute in die Hand genommen hat. Rußland und Japan müssen mit dem Wiederaufbau ihrer Kriegsflotte rechnen, wenn auch über die Fertigstellung dieser Pläne immer noch einige Zeit vergehen wird, ebenso geht Frankreich mit einem neuen Flottenplane um.

Nürnberg. Einen Färberei- und Druckereiverband haben die Industriellen von Nordbayern und Oberfranken in einer in Nürnberg abgehaltenen Versammlung gegründet. Zum Vorsitzenden wurde Rechtsanwalt Strebel in Hof gewählt. Dem Verbande sind alle in Frage kommenden Interessenten beigetreten.

Digitized by Google

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Rheinisch-Westfäl. Sprengstoff-A.-G.	14	13
Kölner Bergwerksverein Altenessen	25	—
Wickingsche Portland-Zement- und Wasserkalkwerke in Recklinghausen	3	5
Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer	8	8
Maschinenfabrik für Mühlenbau vorm. C. G. W. Kapler in Berlin	6	6

Personalnotizen.

Prof. Dr. Ossian Aschan, Helsingfors, hat auf Antrag der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen den Preis der Valbruch-Stiftung (12 000 M) erhalten, und zwar sowohl in Anerkennung seiner experimentellen Arbeiten, als auch wegen seines kürzlich erschienenen Werkes über die Chemie der alizyklischen Verbindungen.

Prof. Dr. phil. G. Baumert, Vorsteher des Versuchslaboratoriums am landwirtschaftlichen Institut der Universität Halle, feierte das Jubiläum seiner 25jährigen Tätigkeit als akademischer Lehrer.

Dr. Walther Roth, Privatdozent an der Universität Berlin, wurde zum außerordentlichen Professor an die Universität Greifswald berufen.

Dr. G. Bruni, Mailand, wurde zum außerordentlichen Professor der allgemeinen und anorganischen Chemie ernannt.

Privatdozent Dr. F. Bachem, habilitierte sich an der Universität Bonn mit einer Antrittsvorlesung über den Weingeist als Arzneimittel.

Prof. Dr. Wilhelm Meyerhoffer, Berlin, ist am 21./4. 1906 in Meran gestorben.

G. Brélaz, Prof. für industrielle Chemie an der Universität Lausanne, starb im Alter von 75 Jahren.

T. Brugnatelli, Prof. für allgemeine Chemie an der Universität Pavia, ist im Alter von 84 Jahren gestorben.

Neue Bücher.

Beiträge zur Futtermittellehre und Stoffwechselphysiologie der landwirtschaftlichen Nutztiere. Herausgeg. v. Tangl, Frz., Prof., Versuchsstat.-Vorst., Dr. 2. Heft. (III, 100 S.) Lex. 8°. Berlin, P. Parey 1906. M 3.—

Eder, J. M. Handbuch der Photographie. 21. und 22. Lieferung. Halle, Knapp. Je M 1.—

Jahresbericht des Vereins zur Förderung der naturwissenschaftlichen Erforschung der Adria. Wien IX., Währingerstr. 13. 2. Jahrg., Bericht für das Jahr 1904. 1. Geschäftlicher Bericht. 2. Vorläufiger Bericht über die zoologisch-botan. und die physikalisch-geograph. Untersuchungen im Golfe von Triest. (38 S.) gr. 8°. Wien, W. Braumüller 1905. M 1.—

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie u. Gewerbestatistik für das Jahr 1905. 51. Jahrg. oder neue Folge 36. Jahrg. Bearb. von Prof. Dr. Ferd. Fischer. (Jahrg. I—XXV von R. v. Wagner.) gr. 8°. Leipzig, O. Wiegand.

— 1. Abteilung. Unorganischer Teil. Mit 284 Abb. (XXVIII, 640 S.) 1906. M 14.—

Kauffmann, Hugo, Prof., Dr. Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz u. chemischer Konstitution. (102 S. m. 1 Kurve.) Lex. 8°. Stuttgart, F. Enke 1906. M 2.40

Nietzki, Rud., Prof., Dr. Chemie der organischen Farbstoffe. 5., umgearb. Aufl. (XV, 362 S.) 8°. Berlin, J. Springer 1906. Geb. M 8.—

Wedding, Herm., Geh. Bergr., Prof., Dr. Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Gewinnung u. Verarbeitung des Eisens in theoret. u. prakt. Beziehung unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Verhältnisse. 2. vollkommen umgearb. Aufl. von des Verf. Bearbeitung von „Dr. John Percys Metallurgy of iron and steel". (In 4 Bänden.) Mit zahlreichen Holzstichen, phototyp. Abb. u. Taf. III. Bd. Die Gewinnung des Eisens aus den Erzen. 1. Buch. Roheisenerzeugung im Hochofen. 3. Lieferung. (XVII u. S. 663—968.) gr. 8°. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1906. M 18.—
III. Bd. 1. Buch vollständig M 46.—
geb. in Halbfranz M 48.—

Wissenschaft, die. Sammlung naturwissenschaftl. u. mathemat. Monographien. 8°. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

— 13. Heft. Doelter, C., Prof., Dr. Petrogenesis. Mit 1 Lichtdr.-Taf. u. 5 eingedr. Abb. (XII, 262 S.) 1906. M 7.—; geb. M 7.80

— 14. Heft. Donath, B., Dr. Die Grundlagen der Farbenphotographie. Mit 35 eingedr. Abb. u. 1 farb. Ausschlagtafel. (VIII, 166 S.) 1906. M 5.—; geb. M 5.80

Bücherbesprechungen.

Das neue Technisch-Chemische Institut der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin und die Feier seiner Eröffnung am 25./11. 1905. Von Prof. Dr. Otto N. Witt. Berlin 1906. Weidmannsche Buchhandlung. M 2.—

Die Festschrift enthält zunächst eine Beschreibung des neuerbauten Instituts. Aus dieser durch mehrere Abbildungen und Grundrisse veranschaulichten Darstellung, sowie aus der folgenden Eröffnungsrede des Direktors, Prof. Dr. O. N. Witt, erfahren wir, daß das Laboratorium für 50 Praktikanten eingerichtet und mit allen Hilfsmitteln der Neuzeit ausgestattet ist. Jeder Arbeitsplatz ist mit Zuleitung von Gas, Wasser, elektrischer Energie, sowie von Preßluft versehen. Neben Elektromotoren kommen auch Preßluft- und Wassermotoren, sowie Transmissionen in Anwendung, so daß der Studierende Gelegenheit hat, mit diesen Hilfsmitteln der Technik vertraut zu werden. Dasselbe gilt von den vorhandenen Vakuumpumpen, Vakuumtrokkenschränken, Luftkompressoren und den verschiedenen Mahlvorrichtungen. Die Umformer und Akkumulatorenbatterien sollen den künftigen Techniker zur Sparsamkeit erziehen und ihn lehren, die nötigen Elektrizitätsspannungen den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen, ohne daß durch Einschaltung großer Widerstände elektrische Energie nutzlos verloren geht. Der Verf. hofft, „daß das Laboratorium befriedigende Resultate zeitigen und einen Beweis dafür bilden wird, daß nicht nur die Technik es verstanden hat, sich alle Hilfsmittel der Wissenschaft zu nutze zu machen, sondern umgekehrt auch die Wissenschaft nicht aufhört, verständnisvoll den Errungenschaften der Technik zu folgen".

Digitized by Google

Ferner enthält die Schrift den gelegentlich der Eröffnung vom Verf. gehaltenen Vortrag über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs und besonders über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand des Birkeland-Eydeschen Verfahrens. Da über den Vortrag selbst in dieser Zeitschrift referiert werden wird, so mag nur noch auf die gut ausgeführten Abbildungen hingewiesen werden; sie geben dem Leser eine Anschauung von den ersten Versuchen, die im großen Maßstabe zur Lösung des „größten technisch-chemischen Problems unserer Zeit" gemacht worden sind. *Liesche.*

Elektromagnetische Schwingungen und Wellen. Von Dr. Josef Ritter von Geitler. Die Wissenschaft, Heft 6. Braunschweig 1905. Vieweg & Sohn. M 4.50

„Die Behandlung des Stoffes soll populär, aber nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes sein, indem nicht nur die allgemein interessanten Resultate mitgeteilt werden, sondern auch die experimentellen und theoretischen Wege, auf denen sie gefunden wurden." Der Verf. sagt im Vorwort, er habe sich bemüht, diesem Leitgedanken zu folgen, den der Verlag bei der Herausgabe seiner Monographiensammlung: „Die Wissenschaft", als Grundsatz aufgestellt hat. Wie uns scheint, ist dem Verf. diese Art der populären Behandlung ganz besonders gelungen. Er führt den Leser nicht nur in sehr anschaulicher Weise in das Gebiet der elektromagnetischen Erscheinungen ein, sondern weiß auch den Sinn für die geschichtliche Entwicklung der Wissenschaft zu wecken. Über den wichtigsten Abschnitten stehen nicht nur äußerlich die Namen: Newton, Faraday, Maxwell, Hertz. Wir werden wirklich in die wissenschaftliche Gedankenwelt dieser Heroen der Naturwissenschaft eingeführt, lernen dabei die Bedeutung eines jeden für das behandelte Wissensgebiet kennen und sehen, wie die stufenweise Entwicklung an die genannten Namen geknüpft ist. Die den einzelnen Kapiteln als Motti vorangestellten Zitate bedeutender Schriftsteller und Naturforscher tragen noch zur Würzung der Lektüre bei. *Liesche.*

Theorie und Praxis der Feuerungskontrolle in leicht verständlicher Darstellung. Von G. A. Schultze. Berlin, Polytechnische Buchhandlung, A. Seydel 1905. Geh. M 5.—; geb. M 6.—

Das vorliegende Werk hat den Zweck, einen theoretischen Überblick über das Wesen des Verbrennungsvorgangs in unseren Feuerungseinrichtungen und eine kritische Übersicht über die zahlreichen in der Praxis verwendeten Apparate zur Feuerungskontrolle zu bieten.

Der theoretische Teil des Buches zeichnet sich durch leicht faßliche Darstellung aus, welche durch einige den Fachzeitschriften entnommene Tabellen und Diagramme erhöht wird.

Bei der Beschreibung der Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure in den Rauchgasen beschränkt sich der Verf. darauf, fast nur solche Apparate zu behandeln, die von seiner Firma hergestellt werden, während andere Apparate, wie z. B. der in der Praxis vielfach und mit sehr gutem Erfolge verwendete selbsttätig aufzeichnende Absorptionsapparat „Ados" von Arndt nicht einmal erwähnt wird. Bezüglich einer vollständigen Zusammenstellung von Kohlensäurebestimmungsapparaten sei hier auf das Werk von A. Dosch: „Wert und Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Heizgase" verwiesen, welches auf gediegener theoretischer Grundlage eine übersichtliche Darstellung der in der Feuerungstechnik verwendeten Apparate gibt.

Das Kapitel, welches von der Untersuchung und Beurteilung der Brennstoffe handelt, enthält eine Beschreibung der für den praktischen Chemiker so überaus wichtigen Heizwertbestimmung und der in der Praxis allgemein verwendeten Bestimmung der Verdampfungsziffer, die für subjektive Fälle zum Zwecke der Betriebskontrolle wertvoller als die Heizwertbestimmung ist. Dieser Teil des Buches ist den in der Praxis stehenden Kollegen, die sich mit solchen Untersuchungen zu befassen haben oder darüber orientieren wollen, wärmstens zu empfehlen. *Wieder.*

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. F. B. Ahrens. X. Band. 11/12. Heft. Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. P. Cohn. Stuttgart. Verlag von F. Enke. M 2.40

Dieses 11. und 12. Heft, etwa 100 Seiten umfassend, handelt von den bekanntesten pharmazeutisch-chemischen Präparaten, ihrer Zusammensetzung und ihren physiologischen Wirkungen und kann sehr gut als Einführung in das Studium der Arzneimittel und ihrer Synthese benutzt werden. Die Ausführungen des Verf. sind in einem sehr angenehmen und leicht faßlichen Stile geschrieben. *E. Deussen.*

Gerberei-Technisches Auskunftsbuch für die gesamte Lederindustrie in alphabetischer Anordnung. Für die Praxis bearbeitet von J. Schmidt und A. Wagner, Gerbereiingenieure. Mit 853 in den Text gedruckten Abbildungen. Durlach 1905. Selbstverlag von J. Schmidt. M 18.50

Das in Form eines Lexikons verfaßte Werk soll als Nachschlagebuch für die gesamte Gerbereitechnik dienen. Es gibt über die verschiedenen Fragen Aufschluß, welche bei der Herstellung der einzelnen Ledersorten des Handels von Bedeutung sind, und umfaßt sowohl das Gebiet der Arbeitseinteilung und der Verwendung und Ausnutzung der Gerbereimaschinen, Kraftmotoren, Hebezeuge, Apparate und Werkzeuge, als auch die bei der Lederfabrikation in Betracht kommenden Roh-, Hilfs- und Abfallstoffe. Zahlreiche Abbildungen dienen, namentlich bei der Beschreibung von Maschinen, zur Unterstützung des Verständnisses und bei Artikeln, welche rein wissenschaftliche Fragen behandeln, ist auf die Spezialliteratur, besonders auf die Werke von Jettmar, Burckhardt, Käs, Borgmann, Steyer und Wiener hingewiesen, so daß demjenigen, der eingehendere Belehrung über solche Fragen wünscht, die Mühe des Suchens erspart ist. An verschiedenen Stellen wäre wohl auch ein Hinweis auf die gerbereichemischen Untersuchungen von Procter-Päßler am Platze gewesen. Die Nennung von Bezugsquellen und die Angabe von Preisen wird namentlich dem Praktiker willkommen sein. Daß in dem Buche mechanisch

Digitized by Google

technologische und maschinentechnische Fragen eine eingehendere Behandlung gefunden haben, erklärt sich dadurch, daß beide Verff. Ingenieure sind. Bei der Herausgabe einer zweiten Auflage wäre dem chemischen Teil eine ausführlichere Darstellung zu widmen. — Das Werk wird nicht nur Besitzern und Betriebsleitern von Gerbereien sehr willkommen sein, sondern auch Chemikern und Maschinenfabrikanten sowie allen denen, welche zu der Lederindustrie Beziehungen haben, gute Dienste leisten. *Schröder.*

Populäre Schriften von Dr. Ludwig Boltzmann, o. Prof. an der Universität Wien. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1905. Brosch. M 8.—; geb. M 9.—

In dem vorliegenden Buche hat der bedeutende Physiker ähnlich wie Helmholtz, Mach u. a. eine stattliche Anzahl von Aufsätzen gesammelt, die teils an wenig zugänglicher Stelle gedruckt sind, teils auch noch unveröffentlicht waren. Eine Reihe von Abhandlungen, die vielleicht die Leser dieser Zeitschrift weniger interessieren und sich speziell an den Physiker wenden, behandeln das eigentliche Arbeitsgebiet des Verf., die theoretische Physik; z. B.: Über die Methoden der theoretischen Physik. Über Maxwells Elektrizitätstheorie. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Über die Entwicklung der Methoden der theoretischen Physik in neuerer Zeit. Über die Prinzipien der Mechanik. In anderen Aufsätzen nimmt Boltzmann Stellung zu philosophischen Tagesfragen, wie: Zur Energetik. Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft. Drei Aufsätze enthalten Nekrologe auf Kirchhoff, Stefan und Loschmidt. Den Schluß der Schriften bildet die Reise eines deutschen Professors ins Eldorado, eine gelungene Schilderung, in der er teilweise mit köstlichem Humor und Witz über Erlebnisse und Eindrücke während seines Aufenthalts in Amerika plaudert. Im „Forwort" berührt der Verf. die Inkonsequenzen unserer deutschen Ortografie und gibt uns — zum Glück aber nur auf einer Seite — eine Probe seiner eigenen. Bei dem vielseitigen Inhalt wird auch derjenige, der sich nicht speziell mit Physik beschäftigt hat, reichlich auf seine Kosten kommen. Eine weitere Empfehlung dieser interessanten Schrift erscheint überflüssig. *H. Ley.*

Spiritus contra Petroleum. Ein Beitrag zur Frage der Unterbringung unserer steigenden Ernten. Von Dr. W. Behrend. Berlin. Verlagsbuchhandlung Paul Parey. 1906. M 1.50

Auf die Tatsache, daß unsere Ernten, besonders unsere Kartoffelernten in höherem Grade steigen, als der Bevölkerungszunahme entspricht, haben schon verschiedene Statistiker hingewiesen. Es wird daher für uns immer mehr eine brennende Frage, wie wir am besten für die überschüssigen Kartoffelmengen eine Verwertung schaffen. Diese Frage behandelt Verf. in der vorliegenden Broschüre. Das Brennereigewerbe ist berufen, die Verwertung der über das Bedürfnis produzierten Kartoffeln durchzuführen, jedoch nicht zur Herstellung von Trinkbranntwein (dessen Verbrauch seit einer Reihe von Jahren immer mehr zurückgeht), sondern von Spiritus zu technischen Zwecken. „In dem Verbrauch von vollständig denaturiertem Spiritus liegt die Zukunft unseres Brennereigewerbes, vielleicht sogar die unserer gesamten kartoffelbauenden Landwirtschaft" (S. 7). Von den technischen Zwekken ist es hauptsächlich die Beleuchtung mit Spiritus — die einer gewaltigen Ausdehnung fähig wäre — wenn das Petroleum nicht wäre. Verf. bespricht nun eingehend die Erzeugung und den Verbrauch von Petroleum und die Möglichkeit, das Petroleum durch Spiritus zu ersetzen, und entwirft dabei ganz interessante Bilder; er hat auch selbst versucht, statistische Erhebungen anzustellen darüber, wie der Petroleumverbrauch sich auf die verschiedenen Stände in Deutschland verteilt, wer also durch einen etwa einzuführenden Zoll auf Petroleum am meisten getroffen würde. Diese Statistik (S. 37—45) ist nun sicher gut gemeint, recht interessant, aber für die Zwecke des Verf. doch wohl nicht beweisend. Meines Erachtens ist daher auch das Ergebnis unter Nr. 23 auf S. 70 („Eine Steigerung des Petroleumpreises trifft am stärksten die bemittelten Klassen") vom Standpunkt des Volkswirtschaftlers nicht bewiesen. Andererseits muß man aber von diesem Standpunkte aus dem Verf. rückhaltlos zustimmen, wenn er sagt, daß die Ersparung der für Petroleum nach dem Auslande gehenden Summen (130—140 Mill. M) für unser Vaterland ein in hohem Maße erstrebenswertes Ziel sei, und wenn er ausführt, daß die Verbilligung des Spiritus für Beleuchtungszwecke unbedingt zu erstreben sei. — In einem Anhange bespricht noch Dr. O. Mohr die Unwirtschaftlichkeit der Petroleumbeleuchtung.

Abgesehen von einigen Wiederholungen und Unebenheiten (warum Verf. die so oft angezogene Standard Oil Company immer falsch, mit t am Ende, schreibt, weiß ich nicht), die etwas stören, hat mich die Schrift in hohem Maße gefesselt, und ich möchte sie allen, die für die landwirtschaftlichen Gewerbe oder für volkswirtschaftliche Fragen Interesse haben, empfehlen. *Wohlgemuth.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 30./4. 1906.

12*i*. P. 16 073. Verfahren zur Erzeugung eines sauerstoffreichen **Sauerstoff-Stickstoffgemisches** einerseits und eines sauerstoffarmen Stickstoff-Sauerstoffgemisches anderseits aus atmosphärischer Luft. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 9./5. 1904.

21*f*. P. 17 919. Verfahren zur Herstellung von **Metalladerkohlen.** Planiawerke A.-G. für Kohlenfabrikation, Ratibor. 4./12. 1905.

21*h*. H. 35 306. Verfahren, um in zur **elektrischen Heizung** dienender kleinstückiger Widerstandsmasse einen Stromweg geringeren Widerstands herzustellen. Robert Hopfelt, Berlin. 6./5. 1905.

21*h*. P. 17 055. **Elektrode** für elektrische Öfen. Edgar Firld Price, George Emerson Cox u. James Gilbert Marshall, Niagara Falls. 21./3. 1905.

22*a*. C. 13 723. Verfahren zur Darstellung von **Polyazofarbstoffen.** (C). 19./6. 1905.

22*a*. F. 20 472. Verfahren zur Darstellung eines gelben **Monoazofarbstoffes.** (M). 3./8. 1905.

22*a*. K. 27 953. Verfahren zur Darstellung von nach-

Digitized by Google

Klasse:

chromierbaren **o-Oxyazofarbstoffen.** (Kalle). 30./8. 1904.

22*a*. K. 29 300. Verfahren zur Darstellung von **o-Oxymonoazofarbstoffen.** (Kalle). 3./4. 1905.

26*c*. B. 40 455. Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen versandfähigen **Leuchtgases** aus Destillationsgasen durch starke Kompression unter Wasserkühlung. Hermann Blau, Augsburg. 8./7. 1905.

26*c*. L. 17 159. Vorrichtung zur Erzeugung von **Gas** aus festen und flüssigen Brennstoffen mit einer in einen Generator für feste Brennstoffe konzentrisch eingebauten Kammer. Johann Lühne, Aachen. 27./8. 1902.

29*b*. T. 9854. Verfahren zur Herstellung von **Fäden,** Platten usw. aus Käsestoff. Dr. H. Timpe, Berlin. 26./8. 1904.

38*h*. A. 11 665. Vorrichtung zum Sättigen von **Bauholz** mit Fäulnis hindernden Flüssigkeiten u. dgl. Heinrich Altena, Oberhausen, Rhld. 9./1. 1905.

Reichsanzeiger vom 3./5. 1906.

4*a*. Q. 537. Vorrichtung zur Regelung der nützlichen Länge einer zur Zuführung von **Gas, Flüssigkeit** oder **Elektrizität** geeigneten Schlauch- oder sonstigen biegsamen Verbindungsleitung. Samuel Quincey u. Charles Harrison, London. 2./1. 1906.

4*f*. S. 21 451. Veraschungsvorrichtung für **Glühkörper-Abbrennmaschinen** mit umlegbaren Zündbrennern. Max Sensenschmidt, Frankfurt a. M. 7./8. 1905.

6*f*. W. 23 691. Herstellung eines erhärtenden unlöslichen Überzuges auf der Innenwandung von **Fässern,** Bottichen u. dgl. Hans Wernabe, Groß-Crostitz b. Leipzig. 4./4. 1905.

7*c*. G. 22 340. Verfahren zur Herstellung von innen und außen auf ihrer ganzen Länge verzinnten **Bleituben.** Franz Gemm, Nürnberg. 2./1. 1906.

12*e*. W. 22 254. **Hochofengasreiniger.** Ernst Weiße, Düdelingen, u. C. Kießelbach, Rath bei Düsseldorf. 16./5. 1904.

12*o*. E. 10 861. Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen **Monojodfettsäuren** aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure. (By). 5./5. 1905.

12*o*. F. 20 248. Verfahren zur Darstellung von Δ_1 — **Cyklogeraniumsäure** (1, 3, 3 — Trimethylcyklohexen [4] — carbonsäure [2]. (M). 24./5. 1905.

12*p*. M. 26 510. Verfahren zur Darstellung von **CC-Dialkyliminobarbitursäuren** (5-Dialkyl-2-imino-4.6-dioxypyrimidinen); Zus. z. Anm. M. 24 275. (Merck). 30./11. 1904.

12*q*. K. 29 263. Verfahren zur Darstellung von **Nitroderivaten** der aus 1.2- und 2.1-Aminonaphtolsulfosäuren erhältlichen **Diazooxyde.** (Kalle). 25./3. 1905.

17*a*. B. 37 741. Vorrichtung zur Erzeugung von **Kälte** mittels Kältesalzen. Dr. A. Beddies, Berlin. 26./7. 1904.

21*f*. L. 21 514. Verfahren zur Herstellung von dünnen **Fäden** für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen. Johann Lux, Wien. 11./9. 1905.

22*a*. A. 12 842. Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten **o-Oxyazofarbstoffs**; Zus. z. Anm. A. 11 657. (Geigy). 9./2. 1906.

22*h*. B. 39 311. Verfahren zur Herstellung von ölunlöslichen, zur Bereitung von Polituren geeigneten Präparaten aus Manilakopal, **Sandarac** und anderen alkohollöslichen Harzen. Dr. Willy Baringer, Berlin. 25./2. 1905.

24*e*. V. 5702. **Gaserzeuger;** Zus. z. Pat. 164 573. Gas-Generator G. m. b. H., Dresden-A. 1./10. 1904.

32*a*. B. 41 029. Verfahren zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem **Quarz.** Jakob Bredel, Höchst a. M. 30./9. 1905.

32*a*. L. 20 850. Verfahren und Vorrichtung zum Pressen von **Glasröhren** mit Hilfe eines Stempels mit Wasserkühlung und einem am unteren Ende mündenden Preßluftkanal. Emil Lange, Leipzig-Lindenau. 5./8. 1904.

38*h*. H. 36 258. Verfahren und Vorrichtung zur Verhütung der **Entzündungsgefahr** beim Imprägnieren von Holz o. dgl. in geschlossenen Gefäßen mittels Teeröls oder anderer, entzündbare Stoffe enthaltender oder entwickelnder Flüssigkeiten unter Druck. Hülsberg & Co. G. m. b. H., Charlottenburg. 7./10. 1905.

42*e*. L. 20 645. Vorrichtung zum Registrieren freilaufender **Flüssigkeiten** mit Hilfe eines Schwimmers, dessen Bewegung auf den Registrieranzeiger durch eine Kurvenführung proportional der Flüssigkeitsmenge übertragen wird. James Edward Lea, Manchester. 12./2. 1905.

44*b*. M. 29 179. Aus Fasermaterial bestehende Patrone zur Beseitigung des **Nikotins** beim Tabakrauchen. Jakob Viktor Müllenbach, Ferbachmühle, Station Vallendar. 12./2. 1906.

65*a*. M. 27 629. Verfahren zur Erhöhung der Tragfähigkeit von aus Pflanzenfasern bestehender Füllmasse für **Rettungskörper.** Niels Mathias Mathiesen, Kopenhagen. 8./6. 1905.

75*c*. H. 36 039. Verfahren zur Herstellung negativer **Zeichnungen** durch lokale Entfernung aufgetragenen Farbgrundes. Franz Hahn, Einsiedel b. Chemnitz. 1./9. 1905.

75*c*. R. 21 622. Verfahren zum **Bronzieren** von Gegenständen aller Art, insbesondere Rahmen, Leisten u. dgl. George Peter Reuhl, Cincinnati, Ohio (V. St A.) 12./9. 1905.

80*b*. O. 4451. Verfahren zur Herstellung keramischer Gegenstände aus **Speckstein.** Michael Obergaßner, München. 10./2. 1904.

Eingetragene Wortzeichen.

Bobtol für Konservierungsmittel, Desinfektionsmittel, Fette und Öle zu technischen Zwecken, Speisefette und -öle usw. J. M. Lutz, G. m. b. H., München.

Buthin für Speisefette usw. Gustav Buth, Stettin.

Didalin für Ofenputzmittel. Schmitt & Förderer, Wahlershausen-Kassel.

Hekla für photographische Chemikalien usw. Fabrik photographischer Apparate auf Aktien vorm. R. Hüttig & Sohn, Dresden-A.

Holstengruß für Margarine. Rositzky & Witt, G. m. b. H., Altona-Ottensen.

Lina für Speisefette, Speiseöle usw. Holl. Margarine-Werke, Jurgens & Prinzen, G. m. b. H., Goch.

Lord Curzon für Farbstoffe sowie chemische Produkte für Färberei und Druckerei. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.

Neramin für Anilinfarben, Farben zum Gebrauch im Haushalt, Tintenfarben. Fa. Wilhelm Brauns, Quedlinburg.

Paroli für Lakritzpastillen usw. A. Wildhagen & Co., Kitzingen a. M.

Palmbuttin für Palmbutter. Fa. Joh. Martin Wizemann, Obertürkheim.

Pholux für photographische Bedarfsartikel. Emil Backhaus & Co., Bergedorf.

Rosita für Speisefette, Speiseöle usw. Rositzky & Witt, G. m. b. H., Altona-Ottensen.

Russolk für Gerbstoffe. Paul Frank, Hamburg.

Schweizerstolz für Speisefett, Speiseöl usw. Van den Bergh's Margarine Ges. m. b. H., Kleve (Rheinland).

Vegol für Petroleumprodukte, chemische, chemisch-technische und pharmazeutische Produkte usw. Allgemeine Petroleum-Industrie A.-G., Berlin.

Visit für Arzneimittel für Menschen und Tiere. Dr. Arthur Horowitz, Berlin.

Patentliste des Auslandes.

Verfahren zur stufenweisen **Abkühlung** von Flüssigkeiten. Friedrich Kneller, Kalk b. Köln. Ung. K. 2648. (Einspr. 7./6.)

Herstellung von **Acetylenchlorid.** Heinrich Precht, Neustaßfurt. Amer. 817 188. (Veröffentl. 10./4.)

Neuerungen an **Akkumulatorenbatterien.** Akkumulatorenfabrik A.-G. Engl. 8352 1906. (Veröffentl. 3./5.)

Gewinnung von **Albuminaten** oder **Eiweißstoffen** von dauernder Elastizität. A. Clauson-Kaas, Kopenhagen. Belg. 190 392. (Ert. 15./3.)

Elektrochemische Herstellung von **Alkali-** und **Erdalkalipermanganaten.** E. Favier & A. Giraudet, Paris. Belg. 190 380. (Ert. 15./3.)

Verfahren zur Herstellung von **Alkalisulfiden** aus ihren Sulfaten. Società industriale Electrochimica di Pont Saint Martin et Piccinini, Mailand und Pont Saint Martin. Belg. 190 462. (Ert. 15./3.)

Amalgamierungsverfahren für alle Gold- und Silbererze, namentlich widerspenstige. H. J. M. A. Huguet. Frankr. 362 347. (Ert. 4.—8./4.)

Darstellung von **Amidooxyderivaten** des Phenylnaphtimidazols. (A). Ung. A. 891. (Einspr. 31./5.)

Katalytische Apparate. Nordyke and Marmon Company. Frankr. 362 434. (Ert. 4.—8./4.)

Herstellung einer Nachahmung von natürlichem **Asphalt.** J. A. Braun, Stuttgart. Belg. 190 553. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Asphaltpappe.** Derselbe. Belg. 190 554. (Ert. 15./3.)

Herstellung eines weinsäurehaltigen **Backpulvers.** R. Paul, Berlin. Belg. 190 587. (Ert. 15./3.)

Benzoylalkylaminoäthanole und Verfahren zur Herstellung derselben. Thaddeus Emilewicz. Amer. 817 164. Übertr. (Schering). (Veröffentl. 10./4.)

Vorrichtung zum ununterbrochenen **Blankglühen** von Metallgegenständen in einem spezifisch leichteren Gase als die Luft. Ernst Blau, Ratibor. Ung. B. 3299. (Einspr. 7./6.)

Bleichmasse. E. Nienstadt, Neward. Amer. 817 267. Übertr. George E. Kuchler, Neu-Rochelle. (Veröffentl. 10./4.)

Erzeugung **elektrischen Bogenlichtes** in Metalldampflampen. Phönix Elektrotechnische Gesellschaft m. b. H., Berlin. Ung. P. 1965. (Einspr. 7./6.)

Herstellung von **Briketts** mit zusammenpreßbaren Stoffen. R. Friedländer, Berlin. Belg. 190 591. (Ert. 15./3.)

Desinfektion mittels flüchtiger Desinfektionsmittel in geschlossenem Kreislauf. F. H. E. Lehmann, Eilenburg. Belg. 190 533. (Ert. 15./3.)

Desinfektionsmasse. Joseph W. England. Amer. 817 166. Übertr. Smith, Klein & French Co., Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 10./4.)

Fraktionierte Destillation im Vakuum. A. Haeck & J. Trost, Ixelles. Belg. 190 359. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Dialkylbarbitursäure.** Max Conrad, Aschaffenburg. Amer. 817 159. (Veröffentl. 10./4.)

Reduktion von **Eisenerzen.** Timm. Engl. 8648/1906. (Veröffentl. 3./5.)

Herstellung wässeriger, in der Kälte und in der Wärme beständiger **Emulsionen** mit Hilfe von Ölen, Fetten und fetthaltigen Stoffen. O. A. H. H. Kösters, Hemelingen. Belg. 190 425. (Ert. 15./3.)

Massen und Vorrichtungen zur **Entfernung von Flecken** aus Leinen und anderen Geweben. Stevenson. Engl. 8995/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Verfahren zum Behandeln von **Erzen** edler Metalle. Adam C. Atwater, Manchester [Sowa]. Amer. 817 411. (Veröffentl. 10./4.)

Bedecken von **Explosivladungen** mit trikotähnlichen Geweben. C. E. Bichel, Hamburg. Belg. 190 313. (Ert. 15./3.)

Herstellung eines **schwarzen Farbstoffes** und eines **Gerbstoffes** sowie anderer Nebenprodukte aus Kohle oder Lignit. D. Lerman, B. B. D. Schwartz und P. Pikos, Pozega, Ungarn. Belg. 190 480. (Ert. 15./3.)

Herstellung beständiger Stoffe aus **Fetten, Teer** usw. Gustav Blaß & Sohn, Caternberg (Deutschl.) Belg. 190 505. (Ert. 15./3.)

Herstellung von künstlichen **Fäden.** Linkmeyer. Engl. 7446/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Feueranzünder. G. Hassold & C. Loercher, Fürth. Belg. 190 518. (Ert. 15./3.)

Einrichtung an explosive Flüssigkeiten enthaltenden Gefäßen zur Verhütung des Zurückschlagens von **Flammen.** Ung. Lampen- und Metallwaren-A.-G., Budapest. Ung. F. 1611. (Einspr. 7./6.)

Herstellung von **Formaldehydsulfoxalaten** und **Alkaliformaldehydhydrosulfiten.** J. Rohner. Frankr. 362 405. (Ert. 4.—8./4.)

Herstellung von **Formiaten.** Elektrochemische Werke, G. m. b. H. Frankr. 362 417. (Ert. 4.—8./4.)

Apparat und Verfahren zur Erzeugung von **Gas.** Jakob S. Smith, Chicago. Amer. 817 279/817 280. (Veröffentl. 10./4.)

Generator zur Entwicklung von **Gas** aus Kohle, insbesondere aus Staubkohle und bituminöser Kohle. Vereinigte Anthracitwerke G. m. b. H., Dresden. Ung. A. 872. (Einspr. 31./5.)

Trennung von industriellen **Gasgemischen.** Felix Capron, Barcelona. Ung. C. 1289. (Einspr. 31./5.)

Herstellung von **Gelées.** L. V. Delamain, Levallois-Perret (Frankr.) Belg. 190 320. (Ert. 15./3.)

Aufbringen von Gerb-, Beiz-, Bleich- und anderen Flüssigkeiten auf **Gewebe** und andere Stoffe. C. Kübler, Düsseldorf. Belg. 190 475. (Ert. 15./3.)

Nachahmung von **Glasmosaik.** H. Jörgensen, Kopenhagen. Belg. 190 517. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Glühlampenfäden.** Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Berlin. Ung. H. 2535 u. H. 3534. (Einspr. 7./6.)

Neuerung im thermischen **Goldschmidtschen** Verfahren. Th. Goldschmidt, Essen a.d. Ruhr. Ung. G. 1933. (Einspr. 6./7.)

Behandlung von **Hochofenschlacke** zur Herstellung eines traßähnlichen Materials. Heinrich Colloseus, Berlin. Amer. 817 158. (Veröffentl. 10./4.)

Herstellung von **Hydrosulfitformaldehyd.** (B). Frankr. 362 447. (Ert. 4.—8./4.)

Darstellung acetylierter **Indophenole.** (A). Ung. A. 892. (Einspr. 31./5.)

Vollständige Extraktion von **Inulin** aus Knollen. De Vecchis & Sani. Engl. 5323/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Insektenvertilgungsmittel. Adelheid Schulz, Neu-York. Amer. 817 194. (Veröffentl. 10./4.)

Neuerungen in der Herstellung von **synthetischem Kampfer.** Dubosc. Engl. 8356/1906. (Veröffentl. 3./5.)

Destillation von **Kohle** und Gewinnung von **Steinkohlenteer.** C. Féry, Paris. Belg. 190 284. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Kohlenstoffsäuren** und **Ketonen.** Henry S. Blackmore, Mount Vernon, N. Y. Amer. 817 690. (Veröffentl. 10./4.)

Konservierung von tierischen Geweben. J. R. Hatmaker, Paris. Belg. 190 463. (Ert. 15./3.)

Einrichtung zur Herstellung von **Kraftgas** aus feinkörnigem oder bröckeligem Brenngut. Maschinenfabrik- und Mühlenbauanstalt C. Luther A.-G., Braunschweig. Ung. L. 1869. (Einspr. 31./5.)

Vorrichtung zur Erzeugung von **Kunstseidefäden** beliebiger Stärke. Ung. Chardonnet Seidenfabrik A.-G., Sarvar. Ung. C. 1301. (Einspr. 31./5.)

Reinigung von mit Eisensalzen verunreinigtem **Kupfersulfat.** R. Conedera. Frankr. 362 342. (Ert. 4.—8./4.)

Wiedergewinnung von Kupferoxyd bei der Herstellung **künstlicher Seide.** Linkmeyer. Engl. 3566/1906. (Veröffentl. 3./5.)

Herstellung **roter Lacke.** (B). Frankr. Zus. 5883/297 330. (Ert. 4.—8./4.)

Herstellung eines Materials zur Imprägnation von **Leder.** J. A. Jensen, Charlottenlund bei Kopenhagen. (Belg. 190 371. (Ert. 15./3.)

Wiedergewinnung flüchtiger **Lösungsmittel.** Delhotel. (Engl. 9441/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Vorrichtung zur Erzeugung von **tropfbarflüssiger Luft.** Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf b. Berlin. Ung. P. 1982. (Einspr. 7./6.)

Darstellung kohlenstofffreier **Metalle** oder Legierungen auf elektrometallurgischem Wege. Gustave Gin, Paris. Ung. G. 1958. (Einspr. 31./5.)

Herstellung von **Metallen** und **Legierungen** mittels Oxyde. Weldite Ltd, Liverpool. Belg. 190 353. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Monojodsubstitutionsprodukten** hoher Fettsäuren. (By). Frankr. 362 370. (Ert. 4.—8./4.)

Braune Nuancen auf der Faser mit oder ohne weiße oder gefärbte Ätzeffekte. (B). Engl. 17 241/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Elektrischer Ofen. Charles O. Wiengren, Pasadena, Cal. Amer. 817 212. (Veröffentl. 10./4.)

Herstellung von **Oxalaten** und Oxalsäure. Feldkamp. Engl. 22 225/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Vorpräparieren von **lichtempfindlichen Papieren** und Papiere für den Kunstdruck. Photochemische Fabrik Roland Risse G. m. b. H. Flörsheim a./M. Ung. R. 1644. (Einspr. 7./6.)

Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation bei der Herstellung von **rauchlosem Pulver.** W. Nikolsky, Ochta bei St. Petersburg. Belg. 190 450. (Ert. 15./3.)

Verfahren und Ofen zur Behandlung **arsenikalischer Pyrite** und **Antimonmineralien.** E. Rasse-Courbet. Frankr. 362 455. (Ert. 4.—8./4.)

Verfahren und Ofen zur **Reduktion von Erzen.** Horace F. Brown, Chicago, Ill. Amer. 817 414/1905. (Veröffentl. 10./4.)

Extraktion von **Rohkautschuk** aus Kautschukpflanzen. V. Scholz, Antwerpen. Belg. 190 281. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Roßhaar** und ähnlichen Produkten. J. Vermeesch, Schärbeek. Belg. 190 509. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Salzsäure.** Roberts. Engl. 24 733/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Behandlung von alkalischen **Sammlerbatterien.** Thomas A. Edison, Llevellyn Park. Amer. 817 162. Übertr. Edison Storage Battery Co., West Orange, N. J. (Veröffentl. 10./4.)

Sicherheitsvorrichtung an Behältern für explosive Flüssigkeiten. Johann Mathei und Alois Tornyai, Budapest. Ung. M. 2520. (Einspr. 31./5.)

Herstellung von **Schlacke.** F. Benjamin. Frankr. 362 419. (Ert. 4.—8./4.)

Schlichte aus Harz und anderen Materialien und Nebenprodukten sowie Apparat hierzu. Bigland. Engl. 14 402/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Reinigung von **Schwefelsäure.** Driffield, Wright & United Alkali Co. Engl. 7916/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Bleikammer zur Herstellung von **Schwefelsäure.** L. G. Fromont, Lüttich. Belg. 190 625. (Ert. 15./3.)

Apparat zur Ausführung des Verfahrens zur gleichzeitigen Herstellung von **Schwefelzink** und Alkali bzw. Erdalkalihydraten. Baron Heinrich Wilhelm Stuckle, Dieuze. Ung. S. 3086. (Einspr. 7./6.)

Einrichtung zur Herstellung von **Stahl** oder Gußeisenmischungen in großen Mengen. Société Electro-Métallurgique Française, Froges. Ung. E. 1033. (Einspr. 31./5.)

Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von **Stahl.** F. André. Frankr. 362 371. (Ert. 4.—8./4.)

Herstellung von **Steinpappe** aus faserigem Material und hydraulischem Mörtel. Popp & Weisheit, Baugeschäft, Nürnberg. Belg. 190 590. (Ert. 15./3.)

Herstellung von **Stickstoffsauerstoffverbindungen** auf elektrischem Wege. Westdeutsche Thomasphosphatwerke-Ges. Engl. 8721/1905. (Veröffentl. 3./5.)

Thermisches Verfahren, beruhend auf der Wirkung von Silicium und Calcium. Th. Goldschmidt. Frankr. Zus. 5860/361 197. (Ert. 4.—8./4.)

Verfahren zur **Zusammenballung** mulmiger oder pulveriger Erze. Eduard J. Goldschmid, Frankfurt a./M. Ung. G. 1921. (Einspr. 7./6.)

Lösung fester **Zuschläge** in flüssiger Schlacke. Friedrich Karl Wilhelm Timm, Hamburg. Ung. T. 1112. (Einspr. 7./6.)

Digitized by Google

Verein deutscher Chemiker.

Adolph Emmerling †.

Am 17./3. 1906 starb im 65. Lebensjahr Adolph Emmerling zu Baden-Baden, wohin er sich acht Tage zuvor zu einer Kur begeben hatte, um Linderung und Heilung von seinen Leiden zu suchen. An ihm hat Deutschland, speziell die Provinz Schleswig-Holstein einen hervorragenden Agrikulturchemiker und einen in seinem Beruf schaffensfreudigen Arbeiter verloren.

Der Lebensgang Emmerlings ist in wenigen Worten zu geben. Es ist das Leben eines deutschen Gelehrten. Zu Freiburg im Breisgau am 13. Juni 1842 geboren, siedelte er in seinem neunten Lebensjahr mit seinen Eltern nach Heidelberg über, wo der Vater die Heidelberger Zeitung herausgab. Nach Absolvierung der Schule ging er nach Freiburg zurück, um unter Leitung seines Onkels, des Prof. v. Babo, sich dem Studium der Chemie zu widmen. Er promovierte am 18. März 1865 und wurde sodann von Ostern 1865 bis Michaelis 1866 Babos Assistent. Vom Wintersemester 1867—68 bis Michaelis 1869 hatte er eine gleiche Stellung bei Bunsen in Heidelberg inne.

Adolph Emmerling †.

Am 1. Januar 1871 folgte er dem Ruf des derzeitigen landwirtschaftlichen Generalvereins für die Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel und wurde Vorsteher der zur gleichen Zeit neu ins Leben gerufenen agrikultur-chemischen Versuchsstation. Aus kleinen Anfängen hat sich diese unter seiner Leitung zu hoher Blüte entwickelt.

Wenige Jahre später 1874 habilitierte er sich an der Universität Kiel auf Grund seiner Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der chemischen Vorgänge in der Pflanze" für Agrikulturchemie und physiologische Chemie.

Am 13. November 1882 wurde Emmerling der Titel eines Professors verliehen. Auch seine vielfachen Verdienste um die Landwirtschaft fanden Anerkennung, indem er im Jahre 1900 den Charakter als Geheimer Regierungsrat und zwei Jahre später den Roten Adlerorden IV. Klasse erhielt.

Seine ganze Kraft unter Hintenansetzung der eigenen Person stellte Emmerling stets in den Dienst der Landwirtschaft. Zahlreich sind seine wissenschaftlichen Arbeiten sowohl auf speziell chemischem, physiologisch-chemischem, wie agrikulturchemischem Gebiet, die in den Berichten der „Deutschen chemischen Gesellschaft" in den „landwirtschaftlichen Versuchsstationen", in den „landwirtschaftlichen Wochenblättern für die Provinz Schleswig-Holstein" und anderen Fachzeitschriften Veröffentlichung gefunden haben. Erwähnung verdienen namentlich seine mit Engler zusammen im Jahre 1870 herausgegebene: „Synthese des Indigblaues", seine Arbeit über „Palmkernkuchen- und -mehl", sowie sein größeres, leider unvollendet gebliebenes Werk: „Studien über die Eiweißbildung in der Pflanze"; seine umfangreichste Arbeit aber, mit welcher er sich ein dauerndes Denkmal in den Herzen der schleswig-holsteinischen Landwirte gesetzt hat, ist unbestritten die Festschrift: „Agrikulturchemische Untersuchungen, Versuche und Analysen mit besonderer Berücksichtigung Schleswig - Holsteinischer Landesverhältnisse", welche er aus Anlaß seiner und des Institutes 25jährigen Tätigkeit im Dezember 1895 herausgegeben hat.

Emmerlings Privatleben ist still und ruhig dahingeflossen. Er war eine zu vornehme Persönlichkeit, um der Reklame zu huldigen. Seinen Untergebenen war er ein humaner Vorgesetzter, seinen Freunden und Anverwandten ein treuer und auch opferwilliger Ratgeber, in seinem sonstigen, wenn auch ziemlich engen Umgangskreise ein liebenswürdiger und gern gesehener Gesellschafter. Seine Lieblingsbeschäftigung in den Mußestunden war und blieb die Musik, und auf der Geige war er nach dem Urteil seiner verhältnismäßig zahlreichen Musikfreunde vielleicht etwas mehr als ein hervorragender Dilettant. Emmerling ist unvermählt gestorben. Seine sterbliche Hülle ruht in seinem geliebten Heidelberg, wo seine Beisetzung am 20. März dieses Jahres stattfand.

Dr. H. Wehnert.

Bezirksverein Hamburg.

In der gemeinsamen Sitzung am 28./3. 1906 des Bezirksvereins Hamburg und des Chemiker-

Digitized by Google

vereins in Hamburg hielt Herr Dr. med. Hirschstein einen Vortrag über:

„Erste Hilfe bei Unfällen im chemischen Laboratorium".

Vortragender behandelt zunächst die in chemischen Laboratorien am häufigsten zur Beobachtung kommenden Verletzungen, die einfachen Schnitt- und Brandwunden. Die Versorgung der Schnittwunden geschieht am besten durch Reinigung der Wunde mit abgekochtem Wasser, dem eventuell in nicht zu starker Konzentration ein Desinfiziens (z. B. Lysol 2%, Borsäure 3%) zugesetzt werden kann, und Anlegung eines einfachen (Jodoform-, Airol- usw.) Gaze-Watteverbandes.

Die Brandwunden werden (eventuell nach Anstechen der Brandblasen mit ausgeglühter Nadel) am besten mit einem Pulververbande bedeckt, und zwar am vorteilhaftesten in Form der Bardelebenschen Wismutbrandbinde.

Dann geht Vortragender zu seinem Hauptthema, den Vergiftungen über. Es wird zunächst auseinandergesetzt, in welcher Weise der Organismus die in den Körper eingedrungenen Gifte unschädlich macht. Das geschieht bei den einzelnen Giften in ganz verschiedener Weise: ein Teil passiert den Körper unverändert und wird durch die drüsigen Organe, Niere, Darm, Lunge usw. wieder ausgeschieden, andere, besonders die Metalle, werden in der Leber festgehalten und dort fixiert, wieder andere erleiden chemische Umwandlungen und werden durch die verschiedensten Prozesse, Oxydation, Reduktion, Paarung, Spaltung, in ungiftige Verbindungen übergeführt.

Was die Hauptsymptome anbelangt, die nach Vergiftungen zur Beobachtung kommen können, so stehen bei einer großen Anzahl von Stoffen die Verätzungserscheinungen in Mund und Rachen im Vordergrunde, häufig tritt Erbrechen, Kolik, Darmkatarrh auf, Störungen der Herztätigkeit lassen sich sehr oft feststellen, schließlich Veränderungen der Gesichtsfarbe, der Atmung bis zu den Erscheinungen der vollständigen Bewußtlosigkeit.

Die Behandlung von Vergiftungen geschieht zum Teil mit äußeren physikalisch wirkenden, zum Teil mit chemisch wirkenden inneren Mitteln.

Zu den physikalischen Mitteln gehört das Erregen von Brechreiz durch Kitzeln des Schlundes, um das Gift wieder aus dem Körper zu schaffen. Dieses Erbrechen kommt besonders leicht zustande, wenn man den Vergifteten reichliche Mengen von warmem Wasser oder Milch trinken läßt. In Fällen von Bewußtlosigkeit mit Aufhören der Atmung muß künstliche Atmung eingeleitet werden. Eventuell kommen von physikalisch wirkenden Mitteln noch kalte Kompressen oder Tieflagerung des Kopfes bei Bewußtlosen, Schluckenlassen von Eisstückchen bei Verätzungen usw. in Frage.

Zu den chemisch wirkenden Mitteln, den Gegengiften im engeren Sinne, gehören zunächst eine Anzahl Stoffe, die bei jeder Vergiftung oder doch wenigstens bei einer großen Zahl von Vergiftungen angezeigt sind. Zunächst ist hier der Sauerstoff zu nennen, der durch handliche Apparate (Roth-Draeger) in zweckmäßiger Weise dem Vergifteten zugeführt werden kann, und besonders bei Blut- und Nervengiften, eventuell in Verbindung mit künstlicher Atmung, gute Dienste leistet. Ferner gehören hierher die sogenannten einhüllenden Mittel, wie Eiweißwasser (2—3 Eiweiß auf 1 Liter Wasser), Milch (nicht anzuwenden bei Phosphor-, Canthraidin-, Arsenvergiftung), Leinsamen, Tragant, Gummi arabicum u. a. Bei allen Alkaloid- und Glykosidvergiftungen wendet man am besten Gerbsäure an, als Tannin oder auch in Form von Tee-, Eichenrinde-, Walnußblätterabkochungen.

Die spezielle Behandlung einiger häufig vorkommender Vergiftungen wird etwa nach folgenden Grundsätzen durchzuführen sein. Bei den reinen Ätzgiften (starken Säuren und Laugen) ist vor allen Dingen das reichliche Trinken von warmem Wasser oder Milch angezeigt, unter eventuellem Zusatz von Magnesia usta oder Kalkwasser bei Säuren, Wein-, Zitronen-, Essigsäure bei Alkalien. Die gleiche Behandlung empfiehlt sich bei Oxal- und Carbolsäurevergiftungen, bei denen sich allerdings die Ätzwirkung mit einer Zell- bzw. Blutschädigung kombiniert. Von den Giften, die zu gleicher Zeit Ätz- und Zellwirkung entfalten, kommen vor allen Dingen noch Quecksilber in Form von Sublimat und Arsen in Frage. Die Behandlung von Sublimatvergiftungen muß sich im wesentlichen auf die bei den Ätzgiften anzuwendende Methode der reichlichen Flüssigkeitszufuhr und der Erregung von Brechreiz beschränken, während die Arsenvergiftung ein bestimmtes Gegenmittel, das frischgefällte Eisenhydroxyd, verlangt, das am besten aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Magnesia usta im Bedarfsfalle schnell zu bereiten ist.

Von den reinen Zellgiften ohne Ätzwirkung wäre zunächst der Phosphor zu nennen. Als Gegenmittel wird hier besonders das Kupfersulfat angewendet, das sowohl chemisch als auch brechenerregend wirkt und eventuell mit Darreichung von oxydierenden Mitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, ozonhaltiges Terpentinöl kombiniert werden kann.

Von schädlichen Gasen und Dämpfen, die häufig im Laboratorium zu Schädigungen Veranlassung geben, kommt in erster Linie das Chlor in Betracht, ferner die Dämpfe von Stickstoffdioxyd, bei denen das Einatmen von Wasserdampf oder Ammoniak zu empfehlen ist. Ein Blutgift, das in Gasform häufig in den Körper eindringt, ist der Schwefelwasserstoff, der ebenso wie das Kohlenoxyd, vor allen Dingen mit Sauerstoffzufuhr eventuell unter Anwendung der künstlichen Atmung zu behandeln ist. Auch bei den allerdings gewöhnlich recht schnell zum Tode führenden Blausäure- bzw. Cyankaliumvergiftungen, wären diese Mittel nach vorheriger Entleerung des Magens zu versuchen.

Von den Alkaloiden geben besonders Opium und Morphium häufig zu Vergiftungen Anlaß. In diesen Fällen, und überhaupt bei allen narkotischen Mitteln, ist besonders die Hebung der Herztätigkeit anzustreben, durch Darreichung von Äther, Kaffee usw., während bei bereits eingetretener Bewußtlosigkeit auch hier künstliche Atmung mit Sauerstoffzufuhr eingeleitet werden müßte.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 20.** **18. Mai 1906.**

Alleinige Annahme von **Inseraten** bei den **Annoncenexpeditionen** von **August Scherl** G. m. b. H., und **Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Lunge u. Berl: Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß (Schluß) 881.
VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom am 26. April bis 3. Mai 1906 (Schluß).
Allgemeiner Bericht 894.
Abteilungssitzungen 895.

Referate:

Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben) 925.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Werke der Neu-Jersey Zinc. Co. zu Palmerton 932; — Der Außenhandel Frankreichs; — Explosion im Kalibergwerk der Gewerkschaft „Desdemona"; — Handelsnotizen 934; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Internationaler Verein der Lederindustrie-Chemiker 937; — Verein deutscher Ingenieure; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 938; — Patentlisten 940.

Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung in Nürnberg: Einladung der Abteilung für Mineralölchemie.

Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß.

Von G. Lunge und E. Berl.

(Schluß von S. 869.)

V. Erörterung der Frage über die Bildung von Stickstofftrioxyd und dessen Existenz im Gaszustande.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß Raschig den klaffenden Widerspruch zwischen der auf Grund physikalischer Methoden nachgewiesenen weitgehenden bzw. totalen Spaltung des Stickstofftrioxyds in NO und NO_2 und seinen eigenen Versuchen, die anscheinend die dauernde Existenz dieses Körpers erwiesen, mit dem Satze abfertigt: „Also ist Avogadros Hypothese falsch." Er gibt auch zu, daß er damit einen der Hauptpfeiler unseres ganzen Lehrgebäudes abgräbt, ohne an seine Stelle einen anderen, geschweige denn einen besseren setzen zu können. Jedenfalls ist der Mut Raschigs zu bewundern, mit der er die letzten Konsequenzen aus seinen Versuchen zieht, und die ihm zu einem solchen Ausspruch brachten. Es muß darauf hingewiesen werden, daß Raschig Avogadros Hypothese als solche verwirft und nicht etwa jene kleinen Differenzen meint, welche die Gase, vermöge der Abweichung vom idealen Gaszustand ebenso zeigen, wie Abweichungen gegenüber dem Boyleschen und Boyle-Mariotteschen Gesetz, und welche die Avogadrosche Hypothese ebenfalls als Grenzgesetz erscheinen lassen. Wir wollen gegenüber Raschig darauf hinweisen, daß die Avogadrosche Hypothese der kinetischen Gastheorie zugrunde liegt, und daß mit der Unrichtigkeit ersterer auch die letztere und die aus ihr ableitbaren Folgerungen zu verwerfen sind. Hinfällig wäre dadurch das Boylesche und Boyle-Mariottesche Gesetz über den Zustand der Gase, die Theorie der verdünnten Lösungen und mit ihr die moderne Dissoziationstheorie, die auf einem der Avogadroschen Hypothese analogen Gesetz aufgebaut sind; wertlos würde dadurch das klassische Handbuch von Nernst: „Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik", da es, falls es auf falscher Grundlage stände, naturgemäß falsche Anschauungen und Lehren verbreiten müßte.

Wir können es nicht glauben, daß Raschig selbst diesen seinen Ausspruch aufrecht erhalten wird, umsomehr, als er auf Versuchen aufgebaut ist, die, wie wir erwiesen haben, sowohl was ihr Ergebnis als auch ihre Interpretation anbelangt, keineswegs haltbar sind.

Das Hauptargument, auf das Raschig sich stützt, ist dieses: daß trotz des physikalischen Verhaltens, das für Stickstofftrioxyd eine praktisch vollständige Dissoziation ergibt, seine Versuche angeblich die Dauerexistenz des chemischen Individuums N_2O_3 erkennen lassen, und daß dieses beim Übergang des Stickoxyds in Stickstoffperoxyd stets als Zwischenstufe auftritt.

Wir hoffen, im vorgehenden überzeugend nachgewiesen zu haben, daß diese Annahme unrichtig ist, daß die Oxydation des Stickoxyds zu Peroxyd eine unmittelbare ist, und daß die chemische Analyse bei unvollständiger Umsetzung nur ein Verhalten vortäuscht, das auf teilweise Bildung des chemischen Individuums N_2O_3 schließen lassen könnte. Schon in einem früheren Teile dieser Untersuchung haben wir den Beweis geführt, daß auch die Absorptionsverhältnisse des molekularen Gemisches $NO + NO_2$ sich vollständig von diesem Gesichtspunkte aus betrachten lassen, und daß vor-

Digitized by Google

züglich die Ergebnisse der Untersuchung mit verdünnten Natronlaugen zum Schlusse drängen, daß hier kein chemisches Individuum, sondern ein physikalisches Gemisch vorliege. Wir haben für die Erklärung der Absorptionsverhältnisse jenes Gemisches der Anschauung Raum gegeben, daß primär die Lösung des Peroxyds und sekundär eine Reduktion desselben durch Stickoxyd zu Nitrit erfolge, und von diesem Standpunkte aus haben wir die Versuche von Raschig selbst ungezwungen deuten können. Auf Grund der älteren Versuche Lunges stehen wir weiter auf dem gleichen Standpunkt, daß das Verhalten des flüssigen Stickstofftrioxyds bei der Destillation bei niedriger Temperatur, wobei zunächst Stickoxyd entweicht und schließlich reine Untersalpetersäure zurückbleibt, einen wichtigen Faktor für die Annahme weitgehender Dissoziation abgibt.

Wir halten das Gegenargument Raschigs, daß zahlreiche Substanzen, z. B. Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, die sich nicht ohne Zersetzung bei Atmosphärendruck destillieren lassen, doch in Gasform selbst bei erhöhter Temperatur recht beständig sind, nicht für stichhaltig. Raschig übersieht hierbei, daß ein Vergleich des Verhaltens dieser Körper gegenüber dem des flüssigen Salpetrigsäureanhydrids bei der Destillation nicht zu ziehen ist. Der fundamentale Unterschied zwischen beiden Fällen liegt darin, daß N_2O_3 ein exothermer, H_2O_2 und O_3 endotherme Stoffe sind. Beim ersteren muß mit steigender Temperatur ein starker und endlich völliger Zerfall eintreten; letztere werden nach dem Prinzipe des kleinsten Zwanges bei Temperaturerhöhung immer stabiler. Der Grund, warum der Zerfall bei der Destillation erfolgt, ist ein völlig verschiedener. Beim Salpetrigsäureanhydrid ist er begründet durch den Zerfall in Folge der Temperatursteigerung, wobei hier eine rasche Gleichgewichtseinstellung in die beiden Komponenten erfolgt, nämlich NO, das gasförmig entweicht, und N_2O_4, das flüssig zurückbleibt; im Falle des Ozons und des Wasserstoffsuperoxyds aber erfolgt der Zerfall dadurch, daß die Stoffe aus dem labilen Zustand, der scheinbar durch die früher geringe Zerfallgeschwindigkeit bei der tieferen Tempatur als der stabile erscheint, nunmehr durch die gesteigerte Zerfallgeschwindigkeit in den wirklich stabilen übergeführt werden, der dem Gleichgewichtszustand der höheren Temperatur entspricht. An Stelle der Temperaturerhöhung kann bei H_2O_2 und O_3 die Zerfallsgeschwindigkeit durch Katalysatoren erhöht werden, während im Falle des N_2O_3 durch rasche Gleichgewichtseinstellung tatsächlich praktisch sofort das Gleichgewicht erreicht wird, das durch Katalysatoren nicht verschiebbar ist.

Auch die weiteren Argumente, die Raschig für die dauernde Existenz des N_2O_3 ins Feld führt, scheinen uns nicht dazu angetan zu sein, seine Anschauung zu stützen. Raschig stellte nach S. 1297 Versuche an, die das Verhalten eines mit Stickstoff stark verdünnten Gemisches von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd gegen Natronlauge zum Gegenstand haben. Bei Gegenwart von Stickstoff findet er das Verhältnis von N zu O kleiner als ohne Stickstoffbeimischung und schließt daraus (S. 1299), daß die Dissoziation durch Verdünnung mit einem inertem Gase im Gegensatz zur Theorie nicht erhöht werde. Diese Versuche sind an sich nicht derart, daß hieraus irgend welche Schlüsse zu ziehen sind, denn trotzdem er eine erhöhte Bildung von N_2O_3 bei längerer Zeitdauer erwartet, weisen die Versuche hierbei im Gegenteil eine geringere Bildung desselben auf (S. 1297).

Um das Verhalten des vergasten Stickstofftrioxyds zu erklären, das den Raum zweier Moleküle einnimmt, woraus bisher allgemein der Schluß seiner fast vollständigen Dissoziation gezogen wurde, nimmt Raschig Zuflucht zu der neuartigen Annahme von „Molekülassoziationen", die äußerst labile Verbindungen repräsentieren und chemisch sich wie ein Molekül, physikalisch aber, was Raumerfüllung anbelangt, wie zwei Moleküle verhalten sollen.

Bis jetzt konnte in allen Fällen, wo ein angeblicher Widerspruch gegen die Avogadrosche Hypothese auftauchte, das Verhalten der Körper durch ihren Zerfall in einzelne Komponenten erklärt und diese experimentell nachgewiesen werden. Raschig stellt sich nun heute als Gegner dieser bisher allgemein angenommenen Dissoziationstheorie vor; er behauptet, daß der Nachweis der vollständigen Spaltung von Salmiak und Phosphorpentachlorid noch ausstehe, und spricht von einem „faulen Frieden", der zwischen Freunden und Gegnern der Dissoziationstheorie geschlossen wurde.

Es muß betont werden, daß nicht allein die Messung der Dampfdichten, sondern damit übereinstimmend, die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit (Goldschmidt, Berl. Berichte **13**, 768 [1880]; Yeatman, Pharm. Journ. Trans. (3) **15**, 609 [1885]; Bender, Berl. Berichte **6**, 665 [1873]), sowie kolorimetrische Bestimmungen beim Phosphorpentachlorid (Deville, Compt. r. d. Acad. d. sciences **62**, 1157 [1862]; Liebigs Ann. **140**, 166 [1866]) und beim Stickstoffperoxyd (Salet, Compt. r. d. Acad. d. sciences **67**, 488 [1867]; Bull. soc. chim. (2) **11**, 479 [1868]) überzeugend in gleicher Weise die Erklärung der abnormen Dampfdichten durch Dissoziation ermöglichen. Wie wäre ohne diese der Befund zu interpretieren, daß z. B. bei Salmiak fast die halbe Dampfdichte gefunden wird, wo die Spaltung in Ammoniak und Salzsäure bei der Verdampfung eingetreten ist, daß aber nach den Versuchen von Baker (Chem. News **69**, 270 [1894]) der normale Wert der Dampfdichte und damit das richtige Molekulargewicht resultiert, wenn durch sorgfältigsten Ausschluß von Feuchtigkeit die Spaltung des Chlorammoniumdampfes völlig hintangehalten wird? Wir führen hier aus Windisch: „Die Bestimmung des Molekulargewichts", jene Körper an, bei denen eine vollständige Dissoziation experimentell erwiesen ist, und glauben damit, daß Raschigs Forderung, S. 1298, daß hierdurch die abnormen Dampfdichten einwandsfrei erklärt werden mögen, Genüge geleistet ist:

Jod, Stickstofftetroxyd, Jodtrichlorid, Vierfachchlorschwefel, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure, Schwefelsäurehydrat, Selentetrachlorid, Bromammonium, Jodammonium, Cyanammonium, Ammonsulfhydrat, Äthylammoniumsulfhydrat, Diäthylammoniumsulfhydrat, carbaminsaures Ammonium,

Digitized by Google

Chloralhydrat, Chloralmethylat, Chloraläthylat, Chloralbutylat, Chloralamylat.

Zur Beurteilung der von Raschig angenommenen neuen Molekulassoziationen, und zwar von verschiedenartigen Molekülen, wie hier NO und NO_2 unter Bildung des Doppelmoleküls N_2O_3, und nicht etwa gleichartiger wie z. B. Wasser als $(H_2O)_2$ resp. $(H_2O)_3$, oder $(CH_3COOH)_2$ (als Flüssigkeit in Benzol und als Essigsäuredampf) muß hervorgehoben werden, daß dieser Forscher noch andere Assoziationen annimmt, vorzüglich $2NO_2 + O_2$ und $N_2O_3 + O_2$, und diese Anschauung aus dem Verhalten von mit Sauerstoff gemischtem Stickstoffperoxyd und Stickstofftrioxyd (im Sinne Raschigs) gegen Zinnchlorür ableitet. Von der ersten Verbindung, also $2NO_2 + O_2$, ist bereits am Beginne seiner Abhandlung, S. 1293, die Rede, wonach Raschig Grund zur Annahme haben will, daß sich aus NO_2 und O äußerst labile Additionsprodukte bilden, welche mit Natronlauge freilich glatt wieder in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfallen, mit Schwefelsäure aber teilweise in Stickstoff und Ozon.

Man sieht aber, daß unsere Resultate den Raschigschen Anschauungen gerade zuwiderlaufen. Die Schwefelsäure, die eine Spaltung der Molekulassoziation $NO_2 + O_2$ unter Bildung von Ozon, Stickoxydul und Stickstoff hervorrufen soll, gibt völlig richtige Zahlen bei der Analyse, und Natronlauge, der von ihm eine glatte Spaltung der Molekülverbindung zugeschrieben wird, verhält sich hierbei durch Eintreten einer Oxydationsreaktion im Entstehungszustand ähnlich wie das Zinnchlorür. Wir hatten oben Gelegenheit, auf ähnliche Vorgänge im statu nascendi hinzuweisen, deren innerer Mechanismus noch ziemlich dunkel ist. In diesem Falle ist es doch besser, dies einzugestehen, als zu Annahmen zu greifen, die, an sich unwahrscheinlich, in ihrer weiteren Verfolgung zur Kollision mit tausendfach bewährten Grundanschauungen führen, welche die Hauptfundamente unseres chemischen wie physikalischen Lehrgebäudes sind.

VI. Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Im zweiten Teile seiner Arbeit beschäftigt sich Raschig mit den Vorgängen in der Bleikammer und fügt seinen früheren Gleichungen noch weitere hinzu, die die Bildung und den Zerfall einer neuen Zwischenstufe, die er Nitrosisulfonsäure nennt, versinnlichen sollen. Bevor auf seine Theorie der Schwefelsäurebildung des näheren eingegangen wird, möge die Besprechung der aus seinen analytischen Befunden zu ziehenden Schlüsse und seiner Anschauungen über den technischen Prozeß vorgenommen werden. Es wurde bereits in Kapitel I und II dieser Arbeit ausführlich dargelegt, daß Raschig im Irrtum ist, wenn er annimmt, daß im Kammerbetrieb große Stickstoffverluste entstehen, einerseits durch unvollständige Absorption im Gay-Lussacturm (Stickstoffperoxyd soll nach ihm geringere Lösungsgeschwindigkeit als das Gemisch $NO + NO_2$ aufweisen), andererseits durch Spaltung von am Ende des Kammersystems entstandenem Stickstoffperoxyd in Stickstoff oder Stickoxydul durch die konzentrierte Absorptionssäure des Gay-Lussacturmes. Raschig zieht aus seinen analytischen Ergebnissen auf S. 1289 den Schluß: „Der Schwefelsäurefabrikant, der seinem Gay-Lussacturm Gase zuführt, die vorwiegend NO_2 enthalten, erleidet also namhafte Salpeterverluste". Daß es ein unrichtiger Betrieb ist, wenn die Gase in der letzten Kammer überschüssiges NO_2 (d. h. über das Verhältnis $NO + NO_2$ hinaus) enthalten, ist längst bekannt und ist schon 1882 von Lunge und Naef, sowie in Lunges „Handbuch" ausführlich erörtert worden. Aber eben daselbst hat Lunge schon längst die Belege dafür gegeben, daß der Nachteil dieser unrichtigen Beschickung mit nitrosen Gasen auf anderen Seiten zu suchen sei, als in einer unvollständigen Absorption des NO_2 durch 60grädige Schwefelsäure. Trotzdem haben wir nun, um jeden Zweifel über diesen Gegenstand zu beseitigen, Veranlassung genommen, der Absorption von Stickstoffperoxyd durch 66grädige (wenn in dieser Abhandlung von „konzentrierter" Schwefelsäure die Rede ist, so ist immer 66° Bé. = 93—95% H_2SO_4 gemeint) und 60°ige (80%) Schwefelsäure nochmals zu untersuchen, eben wegen der Konsequenzen aus dieser Anschauung Raschigs. Das im ersten Teile dieser Arbeit niedergelegte experimentelle Material ließ uns zum Schlusse kommen, daß, was die Gesamtabsorption der wertvollen Stickstoffverbindungen anbelangt, konzentrierte und 80%ige Schwefelsäure beide als Absorptionsmittel anzusprechen sind, die weder durch Spaltung der Stickoxyde in wertlose Spaltprodukte, noch auch vielleicht durch geringe Absorptionsgeschwindigkeit irgendwie in Betracht zu ziehende Stickstoffverluste ergeben. Damit werden aber auch die am Schlusse von Raschigs Abhandlung ausgeführten Überlegungen ziemlich gegenstandslos. Raschig bezieht sich vorzüglich auf das auf einer irrigen Anschauung Cl. Winklers (von ihm selbst später als irrtümlich erkannt, vgl. Lunges „Handbuch" S. 188 und 191) basierende Patent von Brivet, Lasne und Benker (D. R. P. 17 154), wonach in das Austrittsgas auf dem Wege von der letzten Kammer zum Gay-Lussacturm noch einmal frische Röstgase zur Verhinderung der Bildung von N_2O_4 einzuführen seien. Dieses Verfahren unterliegt ohnehin großen Bedenken. Wenn nämlich die Mischung nicht sehr sorgfältig erfolgt, dann erleidet man durch Bildung der später zu besprechenden „Sulfonitronsäure" (der Nitrosisulfonsäure Raschigs) im Gay-Lussacturm, große Verluste. Die Anschauung Cl. Winklers, wonach N_2O_4 mit der Gay-Lussacsäure nur eine lose Verbindung abgebe, woraus die genannten Erfinder schlossen, daß im Turme nur wenig N_2O_4 absorbiert werde, sofern es nicht durch SO_2 zu N_2O_3 reduziert wird, taucht in wenig veränderter Gestalt in Raschigs Behauptung wieder auf. Das oben erwähnte Patent und damit auch diese Annahmen fanden bereits im „Handbuch" S. 552 und 553 eine durchaus abfällige Beurteilung, die durch die jetzt vorliegenden analytischen Befunde auf das ausdrücklichste unterstützt wird. In der Tat wissen alle erfahrenen Praktiker schon längst, und es ist neuerdings wiederum durch eine Arbeit von Inglis (J. Soc. Chem. Ind. **23**, 643; 690; 778 [1904]; **24**, 149 [1906]) und die sich hieran anschließende Diskussion erwiesen worden, daß von dem Ent-

Digitized

weichen irgend wesentlicher Mengen von nitrosen Gasen aus dem Gay-Lussacturm durch unvollständige Absorption bei normaler Arbeit nicht die Rede sein kann, und daß die Stickstoffverluste stets in dem Maße abnehmen, als der Turm leistungsfähiger konstruiert wird. Die Annahme „chemischer Verluste“ im Gay-Lussac, abgesehen natürlich von denjenigen, welche durch die reduzierende Wirkung des Koks entstehen, auf die ja L u n g e zuerst hingewiesen hat, ist längst schon von allen Seiten aufgegeben worden (vgl. „Handbuch“ S. 554) und müßte nach dem großen hierüber schon vorliegenden Materiale aus der Praxis durch ganz andere Argumente als durch die von R a s c h i g angeführten gestützt werden, wenn man ihr wieder Beachtung schenken sollte.

Zu R a s c h i g s Überlegungen über die analytisch verfolgbaren Vorgänge im G l o v e r t u r m e übergehend, muß darauf hingewiesen werden, daß die von diesem Forscher (diese Z. **18**, 1315 [1905]) als neues Ergebnis aufgestellte Anschauung, wonach der Gloverturmprozeß genau derselbe ist wie der Bleikammerprozeß, und wonach er, da er sich bei höherer Temperatur vollzieht, stärkere Säure liefert, in der Tat längst Gemeingut der Fachwelt ist; dieser Tatsache ist im „Handbuche“ an mehreren Stellen ausführlich gedacht. Auf S. 1319 behauptet R a s c h i g, daß dieselbe Schwefelsäure von 60° Bé., welche im kalten Gay-Lussacturm salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure) aufnimmt, diese im Gloverturm bei einer um 100° höheren Temperatur wieder vollständig abgebe. Man könne also dem Schaden, der infolge allzu starker Konzentration der niederfallenden Schwefelsäure und hierdurch bedingter stärkerer Absorption an Stickoxyden eintritt, durch h o h e T e m p e r a t u r entgegenwirken. Hier hat R a s c h i g übersehen, daß die „Nitrosulfonsäure“ (Nitrosylschwefelsäure) in konz. Schwefelsäure selbst beim Siedepunkt derselben, also sogar 250° über der Temperatur des Gay-Lussacturms oder 200° über der höchsten der Bleikammern, durchaus beständig ist, durch Hitze daher niemals die salpetrige Säure aus der konz. Schwefelsäure ausgetrieben werden kann. Auch 60°ige nitrose Schwefelsäure kann nimmermehr durch Hitze allein denitriert werden; selbst bei gleichzeitiger Wirkung von SO_2, wie sie im unteren Teile des Gloverturms auf 60°ige Säure eintritt, wird dies nicht bewirkt, und wenn man nicht im oberen Teile des Turmes die Denitrierung durch Verdünnung befördert und faktisch durchgeführt hat, so kommt unten stets eine nitrose Säure heraus (alles das ist im „Handbuche“ ausführlich beschrieben). Beabsichtigt man also eine wirkliche Denitrierung, so ist unbedingt entweder starke Verdünnung, wie in der alten Kochtrommel, oder Einwirkung von SO_2 auf schon einigermaßen durch Kammersäure (oder geradezu durch Wasser!) verdünnte Nitrose, wie im Gloverturme, notwendig.

Um nun nochmals über den Einfluß der Hitze auf die Absorptionsverhältnisse von Stickoxyden in 80%iger Schwefelsäure direkte Belege zu erlangen, haben wir im Anschluß an die im Abschnitt I und II niedergelegten Versuche folgenden angestellt: Eine Kugel mit flüssigem Stickstoffperoxyd wurde in der früher beschriebenen, durch einen Gummikappenverschluß über dem eingeschliffenen Glashals dazu tauglich gemachten D r e c h s e l schen Flasche zerbrochen. Mit Hilfe von Sauerstoff wurde das nitrose Gas in eine mit 45 ccm 80%iger Schwefelsäure gefüllte H u g e r s h o f f sche Waschflasche mit Glasspiraleinsatz eingeleitet, die in einem auf 160° erhitzten Schwefelsäurebade stand. Die diesen Apparat unabsorbiert verlassenden Gase wurden durch einen mit kalter konz. Schwefelsäure beschickten, mit kaltem Wasser gekühlten ähnlichen Absorptionsapparat geführt und nach 35 Minuten langem Durchleiten die Analyse der Absorptionssäuren vorgenommen. Anfänglich wurde alles gefärbte Gas schon in dem ersten Gefäße absorbiert, gegen Ende der Operation war eine schwache Färbung der Gase, die den ersten Absorptionsapparat verließen, zu bemerken. Die Analyse ergab (die Versuchsdaten werden der Kürze wegen nicht im einzelnen angeführt), daß im ersten auf auf 160° erhitzten Absorptionsapparat von der in beiden Apparaten absorbierten Menge 92,19%, im zweiten gekühlten 7,71% zurückgehalten wurden. Die weitere Analyse zeigte, daß im Absorptionsapparat I das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5 = 55,43 : 44,57$ war, daß also infolge der erhöhten Temperatur eine gewisse Sauerstoffabspaltung aus der bei der Absorption entstandenen Salpetersäure erfolgte, eine Tatsache, die mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmt, und die ja von L u n g e (vgl. „Handbuch“ 3. Aufl. I, 190) näher verfolgt worden ist. Dieser Versuch erweist aufs neue, daß bei höheren Temperaturen (wir sind noch um ein Beträchtliches über die Temperatur der Denitrierzone im Gloverturm hinausgegangen) der durch die Hitze allein erfolgende Anteil der Denitrierung ein sehr geringer ist, denn wäre er größer, so hätte sich naturgemäß eine solch hohe Absorptionsziffer nicht ergeben können. Wir müssen darum auch die früher angeführte Behauptung R a s c h i g s, daß die Denitrierung ganz wesentlich durch Temperatursteigerung im Gloverturm eintrete, und daß aus diesem Grunde die Gloversäure keine nennenswerten Mengen Stickoxyde in Form von Nitrosylschwefelsäure enthalte, als unrichtig zurückweisen.

Was die Behauptungen R a s c h i g s über den Zustand der reagierenden Stoffe in der K a m m e r betrifft, so muß vorzüglich seine von den bisherigen Annahmen abweichende Anschauung besprochen werden, der zufolge dort k e i n e s w e g s G a s e u n d F l ü s s i g k e i t e n miteinander reagieren, sondern a u s s c h l i e ß l i c h G a s e, und daß die tatsächlich immer beobachtete Nebelbildung nicht von den aufeinander reagierenden Körpern, sondern nur von dem Reaktionsprodukt, der Schwefelsäure, herrühre. Hier vergißt er zunächst, daß die von ihm selbst postulierten, in die Reaktion eingetretenen Zwischenkörper, die Nitroso- und Nitrosisulfonsäure, keine Gase sein können, und daß beide Körper, falls sie wirklich in der Kammer auftreten, dort nur in schwefelsaurer Lösung vorhanden sein können. Die Annahme von Dunst- und Nebelteilchen läßt sich also auch hier nicht umgehen, noch viel weniger deren Bedeutung für die Vorgänge in der Bleikammer. Mögen die Zwischenkörper wie auch immer beschaffen sein, immer werden sie nur in schwefelsaurer Lösung vorliegen, und die über sie erfolgen-

Digitized by Google

den Reaktionen als heterogene, an der Grenze zwischen Flüssigkeitstropfen und Gasphase erfolgend, zu denken sein. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Medien eine Funktion der Berührungsfläche ist, so wird jene nur dann größere Beträge erreichen, wenn diese möglichst groß gemacht wird, mit anderen Worten, die Auflösung in feinste Dunst- und Nebeltröpfchen von teilweise ultramikroskopischer Größe (man vergleiche die Beobachtungen Zsigmondys über den Zigarettenrauch, S. 152, in seiner Schrift: „Über die Erkenntnis der Kolloide") bedingt eben die auftretenden Umsatzgeschwindigkeiten. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß zur Durchführung der Reaktion in der Kammer viel mehr Wasser benötigt wird, als der Tension des Wasserdampfes bei der jeweiligen Reaktionstemperatur entspricht. Dazu kommt noch der Umstand, daß, wie im „Handbuch" S. 472 des näheren ausgeführt wird, infolge der Tensionsverminderung durch die trocknende Schwefelsäure auch ein großer Teil des in Form von Wasserdampf eingeführten Wassers sich zu Flüssigkeitsnebeln kondensiert. Alles dies erweist die Unhaltbarkeit von Raschigs Annahme, daß in der Bleikammer nur Gase reagieren, zu schweigen davon, daß man jetzt an vielen Orten von vornherein ausschließlich mit Wasserstaub arbeitet. Die Behauptung Raschigs, daß letzterer sich beim Einblasen in die Kammer zu Dampf auflöse, ist entschieden irrig. Solcher anscheinende „Dampf" ist, wie jeder mit Dampfmaschinen Bekannte weiß, mangels besonderer Überhitzung ein Gemisch von wirklichem Dampf mit dem Auge unsichtbaren Tröpfchen von flüssigem Wasser, also auch ein heterogenes Gebilde. Die im „Handbuche" an mehreren Orten gegebenen Berechnungen erweisen dies zur Evidenz.

Gerade der Umstand, daß ein Teil der Bildungsreaktionen, insbesondere die hydrolytische Spaltung der nitrosen Säuretröpfchen im Innern der Kammer, unbedingt das Wasser im flüssigen Zustande verlangt, wird aus der Praxis des Kammerbetriebes durch zwei wichtige Umstände erwiesen. Erstens dadurch, daß diese Reaktionen durch den Anprall des Kammerinhaltes an die Kammerwände oder an zwischen die Kammern eingeschaltete Elemente mächtig befördert werden; hier kommen eben die vorher durch Gaszwischenräume voneinander getrennten Nebeltröpfchen zum schnelleren Zusammenfließen und zur Reaktion aufeinander. Wenn die Reaktionen unter Gasen einträten, so wäre nicht abzusehen, warum ein solcher Anprall befördernd einwirken könnte, da ja, wie Lunge und Naef seinerzeit nachgewiesen haben, schon bald nach Eintritt der Gase, etwa in der Mitte der ersten Kammer, das Gasgemisch homogen ist, die Gase also bereits durchgemischt sind. Zweitens dadurch, daß, wie allbekannt, der Kammerprozeß, der doch bei der Erhöhung der Temperatur eine schnell vermehrte Geschwindigkeit zeigen müßte, wenn nur Gase und wirkliche Dämpfe aufeinander wirkten, im Gegenteil über ein gewisses Optimum hinaus, etwa 80°, langsamer verläuft, also z. B. im Sommer im gleichen Raume immer weniger Säure gebildet wird als im Winter. Die Erklärung dafür ist jedenfalls die, daß alsdann zu wenig Wasser im flüssigen Zustande verharrt, und daß der an Wasserdampf als solcher eben den Reaktionen oder zu mindest an den hydrolytischen nicht teilnimmt. Wären nur Gase und Dämpfe bei der Reaktion beteiligt, so wäre ein derartiges Zurückgehen der Reaktionsgeschwindigkeit bei solch mäßigen Temperaturerhöhungen ganz unerklärlich.

Merkwürdigerweise findet Raschig in seiner langen Abhandlung, die sich größtenteils direkt oder indirekt mit einer gegen Anschauungen von Lunge gerichteten Polemik beschäftigt, keinen Raum, um die gewichtigsten Einwürfe Lunges gegen seine Theorie zu erwähnen, geschweige denn zu widerlegen, die in Kürze nochmals klar hingestellt sein mögen:

1. Es ist unbedingt untunlich, die beim Zusammentreffen der Agenzien unvermeidliche und beim Kammerbetriebe notorisch vor sich gehende massenhafte Bildung von Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, zu verschweigen, oder sie als nur ausnahmsweise bei fehlerhaftem Betriebe auftretend hinzustellen.

2. Es ist unbedingt untunlich, die von Raschig aufgestellten Reaktionen als die wesentlichen oder gar alleinigen in den Kammern hinzustellen, denn wenn die von ihm als Zwischenkörper angenommene „Nitrososulfonsäure" so schnell in andere Formen überginge, daß man ihre Existenz hier (so wenig wie auch sonst) nicht zu erweisen vermag, so muß man doch umsomehr verlangen, darüber Auskunft zu erhalten, wohin die durch Koppelung dieser Säure mit schwefliger Säure und nachfolgende Hydrolyse entstehenden stabilen, nicht reversiblen Endprodukte kommen, die dem Raschigschen Reaktionsschema gemäß unbedingt und an vielen Stellen, also auch in erheblichen Mengen in der Kammer entstehen müßten, nämlich Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak.

Über das Ammoniak bewahrt er trotz der mehrfachen Hinweise Lunges in seiner letzten großen Abhandlung überhaupt völliges Schweigen. Daß die einmal (möglicherweise auch sonst ganz ausnahmsweise) bemerkte Anwesenheit kleiner Spuren von Ammoniak in einer besonders schweflig gehaltenen Kammer hier gar nicht mitsprechen kann, wo man allenthalben und erhebliche Mengen von Ammoniak finden müßte, ist von Lunge schon früher mehrfach betont worden. Auch von Hydroxylamin sagt er gar nichts.

Von Stickoxydul handelt doch wengistens eine Stelle auf S. 1317. Raschig hat früher angegeben, daß diejenigen Moleküle von Nitrososulfonsäure, die nicht mit salpetriger Säure reagieren, Gelegenheit haben, in Stickoxydul und Schwefelsäure zu zerfallen. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß dann, falls die Reaktion über diesen Zwischenkörper ginge, ein großer Teil der Stickstoffoxyde als N_2O verloren gehen müßte. Diesem Einwurfe möchte Raschig dadurch begegnen, daß er, mit Rücksicht auf die von Lunge (diese Z. **18**, 65 [1905]) behauptete und neuerdings von ihm selbst erwiesene Tatsache (diese Z. **18**, 1318 [1905]), wonach unverbundene schweflige Säure neben salpetriger Säure in der Kammer vorkommt, annimmt, daß der Prozeß umkehrbar sei, und daß jener Teil von Nitrososulfonsäure, der nicht mit salpetriger Säure weiter reagiert, in salpetrige und schweflige Säure zurück zerfalle.

Digitized by Google

Diese Annahme ist aber eine durchaus unrichtige. Es ist unbestritten unzulässig, für einen Körper ohne Änderung der äußeren Bedingungen, wie Temperatur, Konzentration, Druck oder Änderung des Lösungsmittels, zuerst seine Bildung und (wenn nicht die Möglichkeit einer Veränderung durch Reaktion mit einem anderen Körper vorliegt) hierauf seinen Zerfall anzunehmen. Unter der Annahme eines Gleichgewichtszustandes erfolgt die Bildung des Produktes, hier der Nitrososulfonsäure, bis zu jenem Betrage, der dem Gleichgewichte unter den gegebenen Umständen entspricht. Wird durch eine Veränderung des gebildeten Reaktionsproduktes dieses aus dem Gleichgewichte entfernt, dann erst vermag eine Neubildung einzutreten. Einen vollständigen Rückzerfall anzunehmen, ist indes unstatthaft. Die Veränderungen, die demnach ein Körper von der Konstitution der Nitrososulfonsäure, wenn wir einen Augenblick die Möglichkeit seiner Existenz annehmen, unter Bleikammerverhältnissen erfahren kann, sind folgende:

1. Es ist anzunehmen, daß diese Säure in erster Linie mit dem in der Kammer in großem Überschusse vorhandenen Sauerstoff unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, reagieren würde.
2. Nächstdem würde sie an vielen Stellen, wo Stickoxydmangel und Schwefligsäure-Überschuß vorhanden sind, unter Bildung von Hydroxylamindisulfosäure und Nitrilotrisulfosäure reagieren, deren Hydrolyse-Endprodukte Hydroxylamin und Ammoniak sind.
3. An vielen Stellen der Kammer müßte aus ihr durch sofortige Hydrolyse Stickoxydul entstehen.
4. Nur bei genügender Anwesenheit reaktionsfähiger Stickoxyde würde dann außer den Vorgängen 1—3 auch das Raschig sche Reaktionsschema eintreten. Raschigs Behauptung (S. 1314), daß es unbillig sei, zu verlangen, daß man das Entstehen der Nitrososulfonsäure nachweise, weil jedes Molekül Nitrososulfonsäure unter Kammerbedingungen sogleich ein Molekül salpetriger Säure aufsuche, um unter Bildung von Stickoxyd und Sulfonitronsäure (Nitrosisulfonsäure Raschigs, s. u.) zu zerfallen, ist doch wohl nicht ernst zu nehmen, da eine so außerordentlich labile Verbindung, wie die Nitrososulfonsäure es sein müßte, jeder Art von möglicher Veränderung zugänglich wäre und diese im vorangehenden des Ausführlicheren dargelegt sind.

Wie schon öfters erwähnt, führt Raschig in seiner letzten Arbeit ein neues Zwischenglied für die Bleikammerreaktionen ein, dessen Bildung angeblich auf die der hypothetischen Nitrososulfonsäure folgen und zur Schwefelsäure überleiten soll, nämlich die von ihm „Nitrosisulfonsäure" genannte blaue Verbindung, der er die Formel

$$SO_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown N - OH \\ \quad\;\, \| \\ \quad\;\, O \end{array}$$

oder brutto SO_5NH_2 zuerteilt. Dieser Körper ist vorzüglich von Sabatier (Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1479 [1896]) studiert und von Trautz (Z. physikal. Chem. **47**, 601 [1904]) in den Vordergrund der Betrachtung gestellt worden. Letzterem Forscher gebührt also das große Verdienst, auf die Wichtigkeit dieses Körpers für die Bleikammer hingewiesen zu haben, Raschig aber nicht minder das Verdienst, daß er diesen glücklichen Gedanken mit der ihm eigenen Energie aufgriff und mit großem Scharfsinn die Konstitution dieses Stoffes, der noch bis heut nur in konz. Schwefelsäurelösung erhalten werden konnte, zu erweisen trachtete. Hierbei steht Raschig zweifelsohne auf festerem Boden, als bei vielen seiner anderen Annahmen. Wir akzeptieren in dieser Abhandlung für unsere Betrachtungen die Raschig sche Formel, obwohl die weiter unten angeführte Darstellungsweise dieses Körpers durch Einwirkung von NO auf Nitrosen vom spez. Gew. 1,70—1,84 möglicherweise zu einer anderen Formulierung führen könnte. Immerhin wollen wir uns gestatten, den, wie wir glauben, von ihm nicht glücklich gewählten Namen der Säure durch einen anderen zu ersetzen, wozu wir uns für berechtigt halten, da ja diese Verbindung in Lösung und in Salzen längst bekannt war und auch von Raschig nicht im freien Zustande isoliert worden ist. Raschig wählt den Namen Nitrosisulfonsäure, um auszudrücken, daß sie zwischen Nitrososulfonsäure, $NO.SO_3H$, und Nitrosulfonsäure (Nitrosylschwefelsäure), $NO_2.SO_3H$, stehe. Nun erachten wir keineswegs Raschigs Argumentationen, die ihn zum Ersatz der Nitrosylschwefelsäureformel für die Kammerkristalle durch die Nitrosulfonsäureformel veranlassen, für entscheidend. Die Gründe, die seinerzeit Lunge veranlaßten, an Stelle der schon von Michaelis vorgeschlagenen Nitrosulfonsäureformel, also der einer echten Schwefelstickstoffsäure, die Anschauung als Nitrosylschwefelsäure, also einer Säure mit Schwefel-sauerstoffbindung zu vertreten, sind nach unserer Ansicht ganz überwiegend. Raschigs Hauptargument für die Nitrosulfonsäureformel ist dies: daß es ihm gelungen ist, die Verbindung SO_5NH aus einer unzweifelhaften Schwefelstickstoffsäure, der Hydroxylaminomonosulfosäure, mit Hilfe von Caroschem Reagens darzustellen. Es hätte dieser, zweifelsohne sehr interessanten Reaktion gar nicht einmal bedurft, um ein Argument für die Formel:

$$SO_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

zu liefern, denn ein solches liegt doch schon längst in der allbekannten Darstellungsmethode der Kammerkristalle aus SO_2 und Salpetersäure vor

$$SO_2 + NO_2 \cdot OH = SO_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

Aber dem steht denn doch die gleichfalls bekannte Tatsache gegenüber, daß die Verbindung SO_5NH ebenso leicht und glatt aus Schwefelsäure und salpetriger Säure entsteht, entweder durch Einleiten von nitrosen Gasen, von einer dem stöchiometrischen Gemenge $NO + NO_2$ (das ja von Raschig gerade als Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, angesprochen wird) möglichst nahestehenden Zusammensetzung, oder noch bequemer, durch Auflösung von Natriumnitrit in überschüssiger konz. Schwefelsäure. Wir kommen also zu der Verbindung SO_5NH sowohl dann, wenn wir eine Nitroverbindung, als wenn wir eine Nitrosoverbindung zum Ausgangspunkte wählen. Ist aber diese Verbindung einmal gebildet, so verhält

Digitized b

sie sich unbedingt wie eine Nitrosoverbindung, indem sie durch Wasser augenblicklich quantitativ zu Schwefelsäure und salpetriger Säure hydrolysiert wird, welch letztere, da sie unter diesen Verhältnissen nicht beständig ist, sofort in H_2O, NO und NO_2 zerfällt, nach dem Schema:

$$1.\ SO_2\genfrac{<}{}{0pt}{}{OH}{ONO} + H_2O = SO_2\genfrac{<}{}{0pt}{}{OH}{OH} + NO\cdot OH.$$

$$2.\ 2NO.OH = N_2O_3 + H_2O.$$

$$3.\ N_2O_3 = NO + NO_2.$$

Diese Verhältnisse lassen sich ja in einfachster Weise, analog mit unzähligen anderen Fällen, dadurch erklären, daß da, wo ursprünglich eine Nitroverbindung mit unmittelbarer Bindung des Stickstoffs am Schwefel entstanden war, diese sofort durch Umlagerung in die tautomere Nitrosoverbindung übergeht. Ob dies schon bei den festen Kammerkristallen, wie sie aus SO_2 und HNO_3 entstehen, der Fall ist, das können wir nicht sicher wissen. Wohl aber können wir es mit aller Bestimmtheit von deren Lösung in Schwefelsäure, der sogenannten Nitrose, behaupten, die sich in allen Beziehungen als ein Abkömmling der salpetrigen Säure, also als Lösung von Nitrosylschwefelsäure verhält, und die uns allein bei allen Betrachtungen über Schwefelsäurefabrikation interessiert. Übrigens lassen auch anderweitige strukturchemische Überlegungen, für die wir Herrn Prof. A. Werner zu Danke verpflichtet sind, ebenfalls die Lungesche Nitrosylschwefelsäureformel als die wahrscheinlichere gelten. Abgesehen davon, daß bei der Bambergerschen Reaktion der Bildung von Diazoniumnitrat nach

$$C_6H_5\cdot NO + 2NO = C_6H_5\cdot \underset{\underset{N}{\|}}{N}\cdot NO_3$$

eine Wanderung des Stickstoffs eintritt, die sich auch bei obiger Oxydation durch Caroschеs Reagens möglicherweise vollzieht, gibt es eine Reihe von Beispielen, wo die einwertige NO-Gruppe die Rolle eines einwertigen Elementes vertreten kann, wie z. B. in den bisher dargestellten Nitrososalzen

$$ON.Cl.AlCl_3;\ ON.Cl.FeCl_3;\ (ONCl)_2PtCl_4;$$

$$(ON\,Br)_2\,Pt\,Br_4;\ \left(Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right)NO$$

(Reineckesches Salz)

und namentlich

$$SO_2\genfrac{<}{}{0pt}{}{Cl}{ONO}$$

die völlig der Formel der Nitrosylschwefelsäure

$$SO_2\genfrac{<}{}{0pt}{}{OH}{ONO}$$

entspricht.

Da einerseits die Nitrososulfonsäure eine durchaus hypothetische Verbindung ist, anderseits für SO_5NH mit zu mindest gleichem Rechte die Nitrosylschwefelsäureformel anzuwenden ist wie die Nitrosulfonsäureformel, da ferner auch (wie Raschig selbst zuzugeben scheint) eine Umänderung des Vokals o in i eine derartige Zwischenstellung kaum richtig markiert, so gestatten wir uns, für die Säure

$$SO_5NH_2 = SO_2\genfrac{<}{}{0pt}{}{OH}{\underset{\underset{O}{\|}}{N}\cdot OH}$$

den Namen: „Sulfonitronsäure" in Vorschlag zu bringen. Diese Formel zeigt eine Vereinigung einer Sulfogruppe SO_3H mit einer Nitronsäuregruppe

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{N}-OH$$

wobei aber allerdings ein wesentlicher Unterschied zwischen dieser Nitronsäuregruppe, die wegen Anwesenheit eines vierwertigen Stickstoffs als einwertige Gruppe auftritt und der zweiwertigen Pseudonitronsäuregruppe von Hantzsch, (z. B. $C_6H_5CH = NOOH$) besteht. Unser Name paßt sich der Konstitution des Körpers an und bei seiner Anwendung ist ein Irrtum, wie er leicht beim Namen Nitrosisulfonsäure gegenüber den ähnlich klingenden Namen Nitroso- und Nitrosulfonsäure eintreten kann, völlig ausgeschlossen.

Diese Sulfonitronsäure, deren Bildung bei der gewöhnlichen Nitrometerreaktion eintritt, und die Lunge schon gelegentlich der Konstruktion seines Nitrometers beschrieben und auch durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäuren von spez. Gew. 1,70 bis 1,84 (Dingl. Journ. **233**, 240 [1879]) erhalten hat, spielt nach Trautz, trotzdem sie im Kammerbetriebe nur ausnahmsweise auftritt, eine wesentliche Rolle bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, zu Schwefelsäure und Stickoxyd. Wir stimmen diesen Ausführungen völlig bei und sind zur Anschauung gekommen, daß dasselbe auch für den Gloverturm und mithin für den Bleikammerprozeß überhaupt gilt, d. h. daß die Sulfonitronsäure das Zwischenprodukt zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure repräsentiert und bei der Betätigung dieser als Sauerstoffüberträger ebenfalls als Durchgangsstufe auftritt.

Ganz besonders wichtig ist der Reduktionsvorgang der von der Nitrosylschwefelsäure, SO_5NH, zur Sulfonitronsäure, SO_5NH_2, führt. In seiner bereits angeführten Abhandlung gibt Sabatier, neben der im Sinne der Crum-Lungeschen Reaktion im Nitrometer verlaufenden Reduktion durch Quecksilber, eine Reihe von anderen Reduktionsmitteln an. Für uns ist es von Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß bereits R. Weber (Wagners Jahrsb. 1867, S. 172) schweflige Säure auf eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure einwirken ließ, Versuche, die auch von Sorel, Sabatier (l. c.) und Trautz wiederholt wurden. Alle Forscher konnten zeigen, daß die Wirkung der schwefligen Säure am besten in einer Lösung von SO_5NH in 80%iger Schwefelsäure vor sich geht, aber auch in konzentrierten Säuren, wenn auch langsamer. Durch Erhitzen wird die durch Bildung der Sulfonitronsäure verursachte Blaufärbung außerordentlich stark beschleunigt und bleibt dann auch bestehen, wenn man bis zum Sieden erhitzt. Trautz (a. a. O. S. 599) konnte bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Stickoxyd auf ein Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, auch bei hoher Konzentration (93%) der Schwefelsäure, die Bildung der Sulfonitronsäure beobachten, und die Versuche von Lunge, Sabatier und Trautz, sowie die weiter unten angeführten Versuche lassen uns zur Anschauung kommen, daß tatsächlich eine direkte Reduktion der Nitrosylschwefelsäure durch schweflige Säure zu Sulfonitronsäure erfolgt. Die

Digitized by Google

hierauf bezüglichen Versuche Raschigs haben aufs neue erwiesen, daß hier ein Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer ca. 70—80%igen Schwefelsäure existiert. Nicht die außerordentlich geringe Hydrolyse, die z. B. in 80%iger Schwefelsäure anzunehmen ist, sondern die Konzentrationsverhältnisse des Säuregemisches selbst erachten wir von großem Einflusse auf die Reduktionswirkung. Besonders seit den Untersuchungen von Menschutkin über die katalytische Wirkung der Lösungsmittel wissen wir, daß u. a. deren Konzentration eine große Rolle bei Umsatzreaktionen spielt. Ersehen wir doch aus Raschigs eigenen Versuchen, wie sehr die Bildung und Beständigkeit der verschiedenen Produkte, der Schwefelstickstoffsäuren und auch der Sulfonitronsäure von der Konzentration der angewandten Säure abhängig ist. Wir glauben nicht an einen fundamentalen Unterschied in der Wirkung des Quecksilbers oder Kupfers einerseits, der schwefligen Säure andererseits bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure, demzufolge die Metalle direkt, die schweflige Säure nur auf das Hydrolysenprodukt, die salpetrige Säure, zu wirken vermöge.

Alle Autoren, Lunge, Sabatier, Trautz und Raschig betonen in gleicher Weise, daß die Sulfonitronsäure eine äußerst unbeständige Säure sei und schon bei Gegenwart von Luftsauerstoff entfärbt werde. Diese Beobachtungen machten wir zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, ausgehend von der Anschauung, daß unter Bleikammerbedingungen, also bei großem Sauerstoffüberschusse, angesichts der leichten Oxydationsfähigkeit der Sulfonitronsäure der im Nitrometer vor sich gehende Zerfall

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\ \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}-OH\end{matrix}\right. = H_2SO_4 + NO$$

wie er von Raschig auch für die Bleikammer angenommen wird, in dieser jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß vielmehr hier die Vereinigungsgeschwindigkeit von Sulfonitronsäure und Sauerstoff unter Bildung der Nitrosylschwefelsäure ($2SO_5NH_2 + O = H_2O + 2SO_5NH$) größer sein müsse als die Zerfallsgeschwindigkeit der Sulfonitronsäure im Sinne der oben angeführten Nitrometerreaktion. Ein Versuch, der dies erweisen sollte, fiel günstig aus. 0,3 ccm einer Nitrose, die 8 ccm Stickoxyd im Nitrometer ergab, wurden in einigen ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in ein Nitrometer gebracht, das dann mit 25 ccm Sauerstoff beschickt wurde. Bei starkem Schütteln nahm das Gasvolumen ziemlich rasch ab, aber weder eine Färbung der Säureschicht, noch des Gasraumes waren bemerkbar. Das Volumen verringerte sich bis $^1/_2$ ccm, um sich dann später wieder auf 8 ccm, d. i. den vom Stickoxyd der Nitrose eingenommenen Raum zu vergrößern. Das Ausbleiben der Färbung ist ein augenscheinlicher Beweis, daß tatsächlich beim Schütteln die Oxydation der Sulfonitronsäure schneller vor sich gegangen war als ihr Zerfall. Denn im entgegengesetzten Falle müßte sowohl eine Färbung der Säure, als auch eine solche des Gasraumes auftreten, die letztere durch Stickstoffperoxyd, das aus dem entweichenden NO durch Sauerstoff entsteht und das bei der unvollständigen Berührung zwischen Gas und Säure nicht momentan vollständig von der Säure absorbiert wird. Es war also hier gelungen, mit Hilfe von Nitrosylschwefelsäure Sauerstoff quantitativ auf Quecksilber zu übertragen, und die Annahme, daß die Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger zu wirken imstande ist, war hierdurch erwiesen.

Wir gingen nun daran, an Stelle des Quecksilbers als reduzierendes Agens schweflige Säure zu verwenden und Sauerstoff an diese durch Vermittlung von SO_5NH zu übertragen.

Zu diesem Versuche verwendeten wir eine Versuchsanordnung, die sich bereits bei andersartigen Versuchen (diese Z. **18**, 252 [1905]); Z. anorg. Chem. **44**, 267 [1905]) gut bewährt hatte. Ein Kolben von 1200 ccm Fassungsraum war mittels eines Dreiweghahns in Verbindung mit einem mit Quecksilber gefüllten Kugelnitrometer. Durch geeignete Stellung des Dreiweghahns konnte der Glaskolben mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert werden. Im Nitrometer wurden dann bestimmte Mengen schwefliger Säure und Sauerstoff abgemessen und in den evakuierten Kolben einströmen gelassen und auf solche Weise ein stöchiometrisches Gemisch $2SO_2 + O_2$ hergestellt. Von diesem konnte durch Herübersaugen ins Nitrometer eine bestimmte Menge abgemessen werden. Das Nitrometer war durch einen längeren Schlauch mit einer Bunteschen Bürette in Verbindung, in der sich eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure befand. Vor dem Versuche wurde die Buntesche Bürette evakuiert, darauf das Flüssigkeitsgemisch und später das Gasgemisch eintreten gelassen. Sobald eine Füllung des Nitrometers verbraucht worden war, wurde aus dem Glaskolben neuerdings Gasgemisch herübergesaugt, abgemessen und in der Bunteschen Bürette zur Reaktion gebracht.

Versuch I. Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure. Bei diesem Versuche gelang es, nach längerem Schütteln 173 ccm des Gasgemisches ($2SO_2 + O_2$) zur Vereinigung zu bringen. Die Säure sowie der Gasraum blieben andauernd farblos. Der Prozeß geht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten, die die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrosylschwefelsäure in konz. schwefelsaurer Lösung zum Gegenstand haben, langsam vor sich. Nach Beendigung des Versuches zeigte der schwache Geruch des Säuregemisches, daß noch etwas unoxydierte schweflige Säure in Lösung war. Wir erwärmten 5 Minuten auf 30° zur Austreibung der letzteren und titrierten hierauf mit Permanganat. 50 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ verbrauchten jetzt 2,15 ccm Nitrose, während am Beginn 50 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ 2,22 ccm Nitrose entsprachen. Es war aber immer noch eine Spur schweflige Säure gelöst, die eine höhere Reduktionswirkung dem Permanganat gegenüber bedingte. Wäre die Kontraktion nur auf Rechnung von gelöster SO_2 zu setzen gewesen, so hätte sich ein wesentlich größerer Verbrauch an Permanganat ergeben müssen. Schon der nur schwache Geruch des Säuregemisches spricht gegen diese Annahme. Mit Berücksichtigung dieser geringen Absorption von SO_2 erweist sich die Nitrosylschwefel-

Digitized

säure unverändert, hat also als wahrer Katalysator gewirkt.

II. Versuch: 20 g einer 5%igen Lösung von SO_5NH in 79%iger Schwefelsäure zur Anwendung gebracht. Innerhalb einer halben Stunde konnten 590 ccm des stöchiometrischen Gasgemenges zur Vereinigung gebracht werden. Bei intensivem Schütteln, d. h. feiner Verteilung der Tröpfchen und größerer Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas, gelang es, sowohl die Flüssigkeit als auch den Gasraum farblos zu halten. Bei schwächerem Schütteln und schließlich in der Ruhe trat bald eine intensive Blaufärbung der Flüssigkeit ein, und oberhalb derselben konnte durch die Oxydation des entweichenden NO zu N_2O_4 eine starke Braunfärbung konstatiert werden. Es wird auf dem Wege des einfachen Schüttelns niemals gelingen, die Verteilung der Flüssigkeit zu solch feinen Tröpfchen zu erzielen, wie sie zweifelsohne in der Kammer vorliegt (s. o.). War aber schon hier das Ausbleiben der Färbung zu konstatieren, so muß unter Kammerbedingungen, wo die Bildung zu feinsten Nebeltröpfchen in größtem Maßstabe vor sich geht, die Einwirkung des Sauerstoffs noch besser erfolgen, als es hier der Fall gewesen ist.

Auch hier war am Ende der Operation ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure im Säuregemische zu konstatieren. Die Titration ergab vor dem Beginn des Versuches, daß 10 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ 1,84 ccm Säuregemisch und nach dem Versuche 1,96 ccm brauchten. In der Tat war hier das Säuregemisch praktisch unverändert geblieben, hatte vielleicht sogar etwas an Reduktionskraft gegen Permanganat verloren.

Versuch III. Wie der vorige angestellt, wobei 650 ccm Gasgemisch katalysiert wurden. Auch hier ergab die Titration einen geringen Rückgang, demzufolge von 50 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ vor dem Versuche 2,30 ccm nach dem Versuche 2,80 ccm Nitrose oxydiert wurden.

Versuch IV. Anwendung von 15 ccm einer 5%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 79%iger Schwefelsäure. Versuchstemperatur 65°. An Stelle der B u n t e bürette wurde ein kleines Kölbchen benutzt, das wie die ganz aus Glas gefertigten Spritzflaschen einen Glasschliff trug. Die beiden Glasröhren waren horizontal abgebogen und durch Hähne verschlossen. In das Kölbchen wurde das Säuregemisch eingeführt, hierauf evakuiert und dann wie früher das stöchiometrische Gasgemisch $(2SO_2 + O_2)$ eingeleitet. Das Kölbchen wurde in einem Thermostaten, der auf 65° geheizt war, geschüttelt. Es gelang innerhalb kurzer Zeit, 1025 ccm des Gasgemisches zu katalysieren. Es bedarf hier sehr starken Schüttelns, um die Blaufärbung des Säuregemisches auf einem Minimum zu erhalten. Jedenfalls steigt mit der Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitrosylschwefelsäure durch die gelöste schweflige Säure, und es bedarf energischen Schüttelns, um diese zu oxydieren, bevor noch der Zerfall eintritt, der sich durch schwache Färbung des Gasraumes in der Tat manchmal zeigte. Auch hier ergab die Titration vor Beginn und nach Beendigung des Versuches das gleiche Resultat wie früher: vor Beginn oxydierten 5 ccm $^1/_2$-n. $KMnO_4$ 2,36 ccm Säure, am Ende des Versuches aber 2,64 ccm.

E s i s t d e m n a c h d u r c h v o r s t e h e n d e V e r s u c h e a u f s e n t s c h i e d e n s t e e r w i e s e n, d a ß d e r Z e r f a l l d e r S u l f o n i t r o n s ä u r e b e i G e g e n w a r t v o n S a u e r s t o f f g e g e n ü b e r i h r e r O x y d a t i o n z u N i t r o s y l s c h w e f e l s ä u r e z u r ü c k t r i t t, u n d d a ß d i e l e t z t e r e a u c h h i e r a l s Z w i s c h e n k ö r p e r f ü r d i e Ü b e r t r a g u n g v o n O a u f SO_2 w i r k t. Ihre Bedeutung für den Bleikammerprozeß geht also weit hinaus über die ihr bisher allein zugeschriebene Bedeutung, durch Hydrolyse in Schwefelsäure und das Gemisch $NO + NO_2$ zu zerfallen. Es ist oben experimentell aufs bestimmteste gezeigt worden, daß die N i t r o s y l s c h w e f e l s ä u r e s e l b s t a l s S a u e r s t o f f ü b e r t r ä g e r z u w i r k e n v e r m a g, und daß in den Gleichungen, welche die Bleikammervorgänge wiedergeben sollen, dieser Wirkung gedacht werden muß. Wir behalten uns vor, die Eigenschaft der Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger noch in anderen Fällen, vorzüglich bei organischen Reaktionen, zu studieren.

Die gewonnene Erkenntnis wollen wir sofort zur Erklärung der R e a k t i o n e n i m G l o v e r t u r m verwenden, die in ihrer Bruttogleichung früher von L u n g e in folgender Form gegeben wurde:

$$2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO \ \ldots a)$$

Da wir nach den letzten Untersuchungsergebnissen die Sulfonitronsäure als Zwischenstufe annehmen müssen, so werden wir statt der obigen Bruttogleichung folgende Einzelvorgänge als hintereinander sich abspielend annehmen dürfen:

$$1.\ 2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2 \ \ldots\ldots b)$$

$$2.\ 2SO_5NH_2 + O = 2SO_5NH + H_2O \ \ldots\ldots c)$$

Das heißt: Die Nitrosylschwefelsäure reagiert unter dem Einflusse des Schwefeldioxyds in der Art, daß sich Schwefelsäure und Sulfonitronsäure bilden, wobei ein Stellungswechsel in der Bindung zwischen S, O und N eintritt. Die letztere oxydiert sich durch den massenhaft im Überschusse vorhandenen Sauerstoff sofort weiter zu Nitrosylschwefelsäure, die also wieder regeneriert erscheint und demnach als Katalysator den Sauerstoff auf SO_2 und H_2O überträgt.

Außerdem kann aber auch die Sulfonitronsäure, worauf für die im Nitrometer im Kleinen vor sich gehende Reaktion von T r a u t z aufmerksam gemacht worden ist, direkt in Schwefelsäure und Stickoxyd zerfallen, was durch höhere Temperatur, wie früher von uns gezeigt, sehr befördert wird, indem diese Temperaturerhöhung die Zerfallgeschwindigkeit stärker als die Oxydation der blauen Verbindung beeinflußt:

$$3.\ SO_2\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ N{-}OH\\ \| \\ O\end{array}\right. \rightarrow SO_2\!\left\langle\begin{array}{l}OH\\ OH\end{array}\right. + NO \ldots (d)$$

(Formulierung nach R a s c h i g.)

Daher werden wir die Reaktion d) namentlich im heißeren Teile des Turmes anzunehmen haben. Außerdem wird aber auch, namentlich im obersten Teile des Turmes, wo durch die Verdünnung mit

Digitized by Google

Kammersäure ein Überschuß von Wasser vorhanden ist, auch die einfache hydrolytische Spaltung der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäure und nitrosen Gasen vor sich gehen:

$$4.\ 2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2 \quad ..e)$$

Im Endresultate kommt, falls die richtigen Bedingungen gegeben sind (genügende Dimension des Gloverturms, gute Verteilung der Gase und Flüssigkeiten, genügend hohe Temperatur beim Eintritt der Gase, genügende Verdünnung der Nitrose im oberen Teile des Turmes durch Kammersäure) die Säure unten im Turme sowohl denitriert, wie auf ca. 60° B (oder darüber) konzentriert an — letzteres teils durch direkte Eindampfung im unteren, heißeren Teile des Turmes, teils durch Neubildung von Schwefelsäure.

Welche Rolle im einzelnen die Temperaturen für die bisher erörterten Vorgänge spielen, ist bisher nur sehr unvollkommen bekannt. So viel ist aber ganz selbstverständlich, daß, abgesehen von diesem Faktor, die im Gloverturme sich abspielenden Vorgänge notwendigerweise auch weiterhin eintreten müssen, wenn die Gase in die Bleikammer hinübergetreten sind. Die eben erklärten Prozesse sind unbedingt als für das ganze System in betracht kommend anzusehen, nur spielen sie sich im Gloverturm bei höherer Temperatur, bei stärkerer Konzentration der Gase und bei geringeren Wassermengen, in den Kammern aber zwischen weniger heißen und konzentierten Gasen und den Wasser- und Säurenebeln ab, die eine Lösung der Nitrosylschwefelsäure resp. Sulfonitronsäure in Schwefelsäure repräsentieren. Für den Gloverturm kommt noch der Umstand hinzu, daß infolge der Füllung mit den zur Mischung der Gase und zur Verteilung der Flüssigkeiten angebrachten Einsätzen eine innigere Berührung der Gase mit den Säureteilchen und dadurch wesentlich stärkerer Umsatz erzielt wird. Diese Umstände, wonach durch die sauerstoffübertragende Wirkung der Nitrosylschwefelsäure eine starke Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure unter besonders günstigen Bedingungen in Bezug auf Temperatur, Konzentration und feine Verteilung erfolgt, machen die Berechnungen Lunges (Handb. S. 594) erklärlich, wonach im Gloverturm ungefähr 200 mal soviel Säure produziert wird, als im gleichen Raume der Kammer. In dem Maße als die Säure im Gloverturm herabsinkt, wird sie durch die kombinierte Wirkung von SO_2, H_2O und höhere Temperaturen denitriert (Reaktionen a, d, e) und gleichzeitig konzentriert. Die eben gegebene Formulierung stimmt mit der Anschauung von Trautz (l. c. S. 606), daß die größte Menge der Schwefelsäure im Gloverturm auf einem anderen Wege als dem der lokal getrennten Bildung und Hydrolyse allein produziert werden muß, und daß in der Tat die Hauptproduktion auf dem Wege der gleichzeitigen Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure am selben Ort vor sich geht.

In der Bleikammer selbst haben wir Rücksicht zu nehmen auf die zum Ersatz der Stickstoffverluste hinzugekommene Salpetersäure. Diese verschwindet sofort und zwar jedenfalls, indem sie durch SO_2 in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird:

$$SO_2 + NO_2.OH = SO_5NH \quad ....f)$$

Außer dieser relativ geringen Menge von Nitrosylschwefelsäure wird eine große Menge derselben sich fortwährend auf anderen Wegen neubilden müssen. Hierzu können wir als allgemeine Darstellung des Vorganges die von Lunge in seinem Handbuche, S. 671, gegebene Bildungsformel verwenden: $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$. Man hat dieser Formel nicht ganz mit Unrecht vorgeworfen, daß sie nur als Bruttogleichung auszusprechen sei, und daß ein Vorgang, an dem gleichzeitig eine so große Anzahl verschiedener Molekülgattungen teilnehmen, nach der Anschauung von Van't Hoff, der Vorgänge mit geringen Molekülzahlen als am wahrscheinlichsten eintretend ansieht, sich nicht vollziehen dürfte. Der Weg, der zur Nitrosylschwefelsäure führt, kann wohl über die Sulfonitronsäure gehen, nicht aber im Sinne Raschigs durch die Nitrososulfonsäure, da sonst die im früheren angeführte Bildung von Stickstoffverbindungen, wie N_2O, NH_3 und NH_2OH unausbleiblich wäre, und da die hierdurch bedingt werdenden Stickstoffverluste nicht mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmen. Ferner mußte jede Formulierung mit N_2O_3 oder dessen Hydrat NOOH auszuschließen sein, da diese, wie im Kapitel V des näheren ausgeführt wurde, unter Bleikammerbedingungen nicht existenzfähig sind. Wir ersetzen daher die Bruttogleichung durch folgende Einzelgleichungen:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_5NH_2 \quad ....g)$$
(Sulfonitronsäure)

$$2SO_5NH_2 + O = H_2O + 2SO_5NH \quad ....h)$$
(Nitrosylschwefelsäure)

Wir haben versucht, das unter g) angegebene Reaktionsschema zu realisieren, um tatsächlich die Sulfonitronsäure aus den einfachen Spaltstücken aufzubauen. Zu diesem Zwecke wurde in einer mit einem dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossenen Glasröhre, in die eine Kugel mit flüssigem Stickstoffperoxyd gegeben wurde, durch eine auf den Boden reichende Glasröhre SO_2 eingeleitet und das Gas in einer Kältemischung bei —15° kondensiert; vorher war eine geringe Menge Eis hinzugefügt worden. Das nicht kondensierte Gas wurde durch ein Ableitungsrohr in einen Abzug geleitet. Durch die dritte Bohrung war ein unten pistillartig verbreiterter Glasstab geführt und durch Senken dieses, als eine beträchtliche Menge Schwefeldioxyd kondensiert und der ganze Gasraum sicher mit SO_2 gefüllt war, die mit Peroxyd gefüllte Kugel zerbrochen. Sofort wurde ein weißer Körper gebildet, der an einer Stelle violette Teilchen enthielt, die jedenfalls als flüssiges N_2O_3 anzusprechen sind. Gleichzeitig aber entwichen aus der Ableitungsröhre Ströme von braunem Dampf, trotzdem der Inhalt des Glasrohres fast farblos erschien. Nach dem Lüften des Stopfens wurde auch das Gas im Rohre braun, also war es mit Sicherheit als Stickoxyd erkannt und ebenso das entweichende Gas, das sich an der Luft unter Bildung von Stickstoffperoxyd oxydierte. Die weiße Substanz war in Wasser löslich, jedoch ebenfalls unter Bildung brauner Dämpfe. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, entfärbte diese Lösung augenblicklich Permanganat; es war demnach kein Zweifel, daß hier Nitrosylschwefelsäure entstanden war. Die Er-

Digitized by Google

klärung für den Prozeß war eine einfache. Tatsächlich mußte ein Teil des Stickstoffperoxyds im Sinne der Reaktion g) unter Bildung von Sulfonitronsäure reagiert haben und auf diese das heftig wirkende Oxydationsmittel Stickstoffperoxyd sofort unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure oxydierend gewirkt haben, und dies naturgemäß unter Bildung von Stickoxyd gemäß der Formulierung:

$$2SO_5NH_2 + NO_2 = 2SO_5NH + NO + H_2O \quad \ldots\ldots\text{i)}$$

Es ist demnach erwiesen, daß die Sulfonitronsäure nicht allein durch Sauerstoff, sondern noch viel schneller durch Stickstoffperoxyd in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird, und daß trotz der Erniedrigung der Temperatur auf —15° die Bildung sowohl der Sulfonitronsäure als ihre Oxydation praktisch momentan verläuft. Auch hier bildet wieder Nitrosylschwefelsäure das Endprodukt einer Reaktionsfolge, und es wäre ungerecht, nach Erweis der bisher angeführten Reaktionen an ihrer eminenten Wichtigkeit für den Kammerprozeß zu zweifeln. Die Reaktion i) muß notwendigerweise auch in der Bleikammer überall da auftreten, wo die nach Reaktion g) oder b) gebildete Sulfonitronsäure mit NO_2 zusammentrifft.

Wir haben später, als wir hierüber nach Literaturzitaten forschten, im Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 535, eine Notiz gefunden, wonach bereits vor langer Zeit ein ähnlicher Versuch durchgeführt wurde. Dieser wurde von Gauthier de Claubry angestellt und zeigte, daß tropfbares Schwefeldioxyd sich bei —20° mit N_2O_4 ohne weitere Wirkung mischen läßt. Ein Tropfen Wasser erzeugt aber unter stürmischer „Stickgasentwicklung" (es muß jedenfalls NO gemeint sein, das an der Luft sich weiter zu N_2O_4 oxydiert) Bildung von Kristallen, denen Salpetersäure anhängt. Des ferneren ist eine Verbindung als „Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid", $N_2O_3 . 2SO_3$, beschrieben (S. 537), die nach de la Prevostaye durch Einschließen von flüssiger SO_2 und N_2O_4 im Einschmelzrohr entsteht. Es entstehe eine gründliche Mischung, welche in 24 Stunden fast vollständig erstarre. Beim Öffnen des Rohres erfolgt, falls man nicht stark kühlt, eine Explosion, wobei eine auf den Kristallen stehende grünliche Flüssigkeit in roten Dämpfen verflüchtigt wird. Beim Lösen der bei 217° schmelzenden weißen Kristalle in konzentrierter Schwefelsäure sollen sich aus dieser Lösung Kristalle von Nitrosylschwefelsäure ausscheiden.

Wir haben diese vor mehreren Generationen, als die analytischen Methoden zur Untersuchung solcher Körper noch gar nicht existierten, durchgeführten Versuche noch nicht wiederholt, da der unserige so eindeutig war, daß eine Erweiterung der diesbezüglichen Experimente uns derzeit nicht als unbedingt geboten erschien. Übrigens kommt auch der von Raschig (diese Z. 18, 1303 [1905]) beschriebene „Vorlesungsversuch", bei dem durch Eintragen von Natriumnitrit und Natriumsulfit in konzentrierte Schwefelsäure und Zugabe von etwas Wasser die blaue Substanz gebildet wird (was in der Tat sehr leicht von statten geht) ganz auf die Reaktion g) heraus, da aus dem $NaNO_2$ sofort braune Dämpfe entstehen, die neben NO eben NO_2 enthalten.

Wir haben somit den Beweis erbracht oder es doch sehr wahrscheinlich gemacht, daß Schwefeldioxyd mit Stickstoffperoxyd und Wasser intermediär Sulfonitronsäure gibt, die sich sofort entweder durch Sauerstoff oder durch Stickstoffperoxyd in Nitrosylschwefelsäure verwandelt. Nur an jenen Stellen, wo diese beiden Oxydationsmittel fehlen, oder in zu geringer Konzentration vorhanden sind, oder an sehr heißen Stellen kann ein Zerfall in der schon oben unter d) formulierten Art: $SO_5NH_2 = H_2SO_4 + NO$ (Nitrometerreaktion) erfolgen.

Das in den Reaktionen d) und e) gebildete Stickoxyd kommt erst dann zur weiteren Reaktion, wenn es durch den Vorgang:

$$2NO + O_2 = N_2O_4 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\text{k)}$$

in Peroxyd übergegangen ist.

Die nach den Gleichungen c), f) und h) entstandene Nitrosylschwefelsäure wird da, wo sie einen Überschuß an SO_2 antrifft, die Synthese von H_2SO_4 aus SO_2, O und H_2O nach Gleichung b) und c) katalytisch bewirken, dort aber, wo sie Wasser, bzw. Nebel von verdünnter Schwefelsäure im Überschusse trifft, sich gemäß Gleichung e) hydrolytisch spalten. Für den Gloverturm, wo direkt eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 60grädiger Schwefelsäure gleichzeitig mit Kammersäure eintritt, sind die Gleichungen b), c), d) und e) als die typischen anzusprechen. Den Reaktion d) und i) ist der Umstand zuzuschreiben, daß in der ersten Kammer ein Überschuß an Stickoxyd über den Betrag des stöchiometrischen Gasgemenges $NO + NO_2$ hinaus zu erweisen ist (Lunge und Naef, Chem. Industr. 1884 S. 5), da die in der ersten Kammer vorhandene höhere Temperatur einen Reaktionsverlauf in diesem Sinne vorzüglich zu begünstigen scheint. In den nächsten Kammern, wo infolge der niedigeren Temperatur auch die Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds kleiner wird, werden auch diese Reaktionen etwas mehr in den Hintergrund treten; daher jetzt das Auftreten des Gemisches von etwa gleichen Teilen NO und NO_2, das bei regulärem Betriebe auch noch in der letzten Kammer vorwaltet, in der immer noch ein wenig SO_2 bis zum Schlusse vorhanden ist. Nur bei zu starker Beschickung mit Salpeter wird das SO_2 so gut wie ganz weggenommen, und jetzt erst geht die Umwandlung des übrigen NO zu NO_2 ebenfalls vor sich, wie die Analysen von Lunge und Naef zeigten.

Wir sehen demnach, daß die Nitrosylschwefelsäure, die in Schwefelsäure als „Nitrose" gelöst ist, der Angelpunkt des ganzen Prozesses bleibt. Sie bildet sich im Kammersystem notwendigerweise überall unter bekannten Umständen, und sie zerfällt daselbst durch „Denitrierung", entweder unter Mitwirkung von SO_2 und H_2O, wie im Gloverturm oder, durch Hydrolyse, in Schwefelsäure und nitrose Gase, d. h. $NO + NO_2$, wie in der alten Kochtrommel und in den eigentlichen Kam-

Digitized by Google

mern, in denen aber auch die anderen oben erklärten Reaktionen mitspielen. Ihre Bildung erfolgt direkt unter Zusammentreten von SO_2, N_2O_4 und H_2O zur Sulfonitronsäure, die unter Kammerbedingungen außerordentlich rasch durch N_2O_4 oder Sauerstoff in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt wird. Von größter Wichtigkeit aber ist die durch diese unsere Arbeit zum ersten Male erwiesene Rolle der Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger, da sie durch SO_2, dabei diese zu Schwefelsäure oxydierend, zu Sulfonitronsäure reduziert wird, und diese Verbindung aus eben angeführten Gründen sehr rasch wieder in Nitrosylschwefelsäure zurückverwandelt wird, so daß die letztere scheinbar unverändert aus dem Prozeß hervorgeht, also als echter Katalysator anzusprechen ist.

Bei dieser Betrachtungsweise operieren wir stets mit bekannten Substanzen und durchsichtigen Reaktionsgleichungen, die wir auch außerhalb der Kammer unter gleichen Bedingungen wie in dieser hervorrufen können. Auch sind alle diese Vorgänge von größter Einfachkeit in bezug auf die Zahl der aufeinander reagierenden Moleküle, und die Hereinziehung gar nicht darstellbarer Körper ist vermieden. Wir brauchen weder die hypothetische „Nitrososulfonsäure" Raschigs, noch das bei 50° und darüber nicht einmal spurenweise existierende N_2O_3, und mußten schon darum die auf der Wirkung dieser Körper beruhenden Hypothesen über den Kammerprozeß verwerfen.

Der Begriff der „Einfachheit" erstreckt sich allerdings nicht auf die Zahl der im Systeme vorsich gehenden Reaktionen, die wahrscheinlich noch größer als die der oben aufgezählten ist, ganz abgesehen von den unerwünschten Nebenreaktionen, die zur Bildung von N_2O usw. führen. Es ist eben gar nicht denkbar, daß aus den vier in Reaktion tretenden Körpern: SO_2, O_2, H_2O und NO_2 nicht mehrere Körper gebildet werden sollen, die notwendigerweise wieder mit den obigen Stoffen und untereinander in Reaktion treten, woraus dann viele Reaktionen sich ergeben müssen. Diese Komplikation liegt unbedingt in der Natur des Falles, und man könnte keinen größeren Fehler begehen, als alles in das Prokrustesbett eines einzigen Vorganges einzwängen zu wollen.

Am Schlusse angelangt, stehen wir nicht an, hier nochmals der wertvollen Anregungen, die die Ausführungen von Trautz und Raschig uns geliefert haben, zu gedenken. Wir glauben mit den in diesem letzten Abschnitte veröffentlichten, teilweise neuen Anschauungen über den Kammerprozeß diese Anregungen mit den früheren Anschauungen des Einen von uns zu einem Gesamtbilde des Kammerprozesses verarbeitet zu haben, das ohne die Einführung von rein hypothetischen Körpern oder Reaktionen unseren Kenntnissen volle Rechnung trägt, und dem, wie wir zu hoffen wagen, die Mehrzahl der Chemiker, und schließlich hoffentlich Raschig selbst, beitreten wird.

Auf die von Raschig aus seinen theoretischen Anschauungen heraus angestellten Betrachtungen über die Temperaturen im Kammerbetrieb, die allerdings auf der irrigen (schon oben widerlegten) Annahme fußen, daß die Körper dort nur in Gas- bzw. Dampfform aufeinander reagieren, wollen wir ebenso wenig eingehen, wie auf seinen Vorschlag, die Salpetersäurespeisung im Gay-Lussacturme vorzunehmen, um unseren Aufsatz nicht noch weiter auszudehnen. Der kundige Leser wird darüber seine eigenen Schlüsse ziehen können.

Zusammenfassung.

1. Flüssiges Stickstoffperoxyd, sowie auch das bei dessen Vergasung auftretende Gemisch von NO_2 und N_2O_4, geben bei der Absorption durch konzentrierte Schwefelsäure unter Anwendung eines leistungsfähigen Absorptionsapparates unter allen Umständen, auch bei Anwesenheit großer Mengen von verdünnenden Gasen, wie Luft, reiner Sauerstoff oder reiner Stickstoff, richtige Analysenresultate. Die dem entgegenstehenden Versuche von Raschig müssen auf Irrtum beruhen.

Bei der Absorption dieses Körpers in konzentrierter Schwefelsäure tritt auch ganz das zu erwartende Verhältnis des Sauerstoffgehaltes zum Stickstoffgehalte auf, wie es durch die Spaltung des Peroxyds in gleiche Teile einer Nitrosoverbindung (SO_5NH) und einer Nitroverbindung (HNO_3) sich ergeben muß.

2. Verdünnte Natronlauge gibt für Stickstoffperoxyd, wenn es darin im flüssigen Zustande oder als Gas, verdünnt durch ein inertes Gas (Stickstoff) aufgelöst wird, ebenfalls richtige Resultate, sowohl in bezug auf die Gesamtabsorption als auch auf das zu erwartende Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat.

Wenn dagegen das gasförmige Stickstoffperoxyd mit Sauerstoff, bzw. atmosphärischer Luft, gemengt in verdünnte Natronlauge eintritt, so erfolgt eine teilweise Oxydation des Nitrits im Entstehungszustande zu Nitrat, und das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat wird daher zugunsten des letzteren verschoben. Solche Gasgemenge dürfen also nicht durch Einleiten in verdünnte Natronlauge analysiert werden, wie es Raschig für richtig hält. Diese rasche Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Natriumnitrit im Entstehungszustande, im Gegensatz zu seiner äußerst langsamen Einwirkung auf fertiges Natriumnitrit, ist bisher noch nicht beachtet worden und hat vielleicht erhebliche Wichtigkeit für die Frage der Umsetzung von nitrosen Gasen in Salpetersäure oder Nitrate.

3. Gasgemische, welche neben Stickstoffperoxyd auch Stickoxyd enthalten, bis zu dem molekularen Verhältnisse $NO + NO_2$, geben bei der Absorption in konz. Schwefelsäure ebenfalls quantitativ richtige Resultate. Vermutlich erfolgt im ersten Augenblick die Lösung des Peroxyds zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; letztere wird aber im Entstehungszustande momentan durch das NO ebenfalls zu SO_5NH reduziert, so daß kein Verlust an Stickstoffverbindungen entsteht, und daher ein Gemenge gleicher Moleküle von NO und NO_2 ebenso wirkt, wie wenn N_2O_3 vorhanden wäre. Wenn mehr NO vorhanden ist, als dem Verhältnisse $NO + NO_2$ entspricht, so wird dieser Überschuß natürlich unabsorbiert entweichen.

4. Gemenge der unter Nr. 3 erwähnten Art dürfen nicht durch Absorption in verdünnter Natronlauge analysiert werden, da hierbei ein Verlust in der Gesamtabsorption entsteht, und auch das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat zugunsten des letzteren verschoben erscheint. Dieser Verlust und diese Verschiebung kommen daher, daß die Natronlauge zuerst ebenso wie die Schwefelsäure das Stickstoffperoxyd auflöst, wobei Nitrat und Nitrit entstehen, daß aber die reduzierende Wirkung des gleichzeitig vorhandenen NO auf das $NaNO_3$ selbst im Entstehungszustande viel zu langsam vor sich geht, um das $NaNO_3$ irgend vollständig zu $NaNO_2$ zu reduzieren, so daß also viel NO unabsorbiert entweicht. In diesem (und sicher auch in anderen Fällen) wirkt also ein Gemenge von gerade gleichen Molekeln NO und NO_2 n i c h t wie N_2O_3.

5. Die von Raschig behaupteten Verluste bei der Absorption von Stickstoffperoxyd durch konz. Schwefelsäure, die er einer Spaltung in Stickoxydul oder Stickstoff und Ozon und verhältnismäßig geringer Lösungsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds in der Säure zuschreibt, treten bei richtiger Manipulation gar nicht ein. Die Absorption geschieht vielmehr quantitativ, und der bei uns (gegenüber den von R a s c h i g behaupteten 15%) beobachtete, bis auf 3% reduzierbare, scheinbare Verlust war durch die Wasseranziehung des sehr hygroskopischen flüssigen Peroxyds beim Auswägen experimentell zu belegen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds, im Gegensatz zu R a s c h i g s Behauptung, eine außerordentlich große ist, nicht nur in ganz konzentrierter, sondern auch in 80%iger Schwefelsäure.

Hierdurch werden natürlich die aus diesen irrigen Annahmen gefolgerten Spekulationen über die technische Seite dieser Absorptionsvorgänge hinfällig.

6. Die Anwendung von Kautschuk zu Stopfen oder Rohrverbindungen (ohne besonderen Schutz der letzteren) führt bei Berührung mit nitrosen Gasen zu ganz erheblichen Fehlern bei den Analysen, und es sind daher alle mit derartigen Apparaten angestellten Versuche unzuverlässig. Auf Stickoxyd hat dies, natürlich nur wenn nicht Sauerstoff sich damit mischen kann, keine Anwendung.

7. Wenn man Stickoxyd mit überschüssiger Luft und viel Wasser zusammenbringt, so tritt, im Gegensatz zu der Behauptung von R a s c h i g, auch bei s o f o r t i g e m Schütteln eine Bildung von Salpetersäure über den bei Lösung von NO_2 in Wasser entstehenden Betrag hinaus auf, vorzüglich infolge der Oxydation der wässerigen Lösung von salpetriger Säure durch Luftsauerstoff. Die von R a s c h i g angenommene, an sich höchst unwahrscheinliche und von ihm selbst als „sehr merkwürdig" (S. 1295) bezeichnete Wirkung des Wassers, das aus einem Gemenge von NO_2 und N_2O_3 (wenn dieses letztere überhaupt bestände) nur das erstere herauslösen soll, existiert nicht.

8. Die Oxydation des Stickoxyds führt direkt zum Peroxyd, ohne über die Zwischenstufe des N_2O_3 (Stickstofftrioxyds) zu gehen. Der von R a s c h i g angenommene Knick in der Reaktionskurve an dem Punkte, wo nach ihm das NO sehr schnell in N_2O_3 übergegangen ist, das dann viel langsamer weiter in N_2O_4 übergeht, ist weder aus seinen eigenen Versuchen, noch aus den unseren zu ersehen. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen, und zwar ganz ebenso bei Anwendung von reinem Sauerstoff, wie bei der von atmosphärischer Luft, eine stetige Kurve, ganz wie es die Reaktionskinetik bei einer einfachen Zeitreaktion: $2NO + O_2 = N_2O_4$ erwarten läßt. Es hat sich unzweideutig erwiesen, daß dieser Vorgang kein momentan verlaufender ist, sondern eine gewisse Zeit beansprucht, bis zu deren Ablauf neben Molekülen von N_2O_4 (NO_2) und überschüssigem Sauerstoff immer noch NO vorhanden ist. Die Reaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ ($2NO_2$) verläuft als trimolekulare.

9. Durch die unter Nr. 8 erwähnte Beweisführung ist der von R a s c h i g angetretene Beweis für die anfängliche Bildung von N_2O_3 aus NO und Sauerstoff (gleichviel ob rein oder mit Stickstoff verdünnt) als unbedingt hinfällig erwiesen worden. Da, wie er selbst zugibt, ein sonstiger „chemischer" Beweis für die Existenz von gasförmigem N_2O_3 nicht möglich ist, und da alle früheren, auf physikalische Beobachtungen gegründeten Arbeiten die Annahme der Existenz von N_2O_3 im gasförmigen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen nur bis zu einem minimalen Betrage, bei 50° und darüber aber überhaupt gar nicht gestatten, so entfällt jede Berechtigung, gasförmiges N_2O_3 in der Atmosphäre der Bleikammer anzunehmen, und Theorien über den Kammerprozeß darauf zu basieren.

10. Durch den Beweis, daß R a s c h i g s Argumente für die Existenz erheblicher Mengen von N_2O_3 im Gaszustande keinerlei Boden haben, ist gleichzeitig sein Angriff auf das A v o g a d r o sche Gesetz abgeschlagen.

11. R a s c h i g s Behauptung, daß man die Kammerkristalle, SO_5NH, als Nitrosulfonsäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure ansehen müsse, ist für die Kristalle selbst unbeweisbar; für deren Lösung in Schwefelsäure aber ist jedenfalls die Nitrosylformel als die richtige anzusehen.

12. Die von R a s c h i g in seinen Arbeiten von 1888, 1904 und 1905 entwickelte Theorie des Bleikammerprozesses ist nach wie vor unhaltbar, da sie erstens die überall und notwendig erfolgende Bildung der Nitrosylschwefelsäure vollkommen ignoriert; da sie zweitens als wesentliches Zwischenglied eine bisher noch nie auch nur spurenweise dargestellte Verbindung, die Nitrososulfonsäure, einführt, durch deren Annahme nicht die mindeste Vereinfachung erfolgt; drittens, da aus dieser Theorie notwendigerweise die Entstehung erheblicher Mengen von Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak in den Kammern folgen würde, die aber nicht eintritt; viertens, da bei dieser Theorie eine fortwährende Bildung und Wirkung der salpetrigen Säure verlangt wird, die weder als solche, noch als Anhydrid in der Kammeratmosphäre anzunehmen ist.

Unter allen Umständen ist die Annahme der hypothetischen Nitrososulfonsäure völlig überflüssig, da die Sulfonitronsäure (s. u. Nr. 14) direkt aus SO_2, NO_2 und H_2O entsteht.

13. Die Nitrosylschwefelsäure wirkt als Sauerstoffüberträger, was sich am leichtesten im Nitrometer nachweisen läßt, aber natürlich auch auf

Digitized by Google

andere Fälle angewendet werden muß, und in der unter Nr. 15 entwickelten Reihe von Reaktionen des Bleikammerprozesses zum Ausdrucke kommt.

14. Die schon von T r a u t z herangezogene blaue Verbindung SO_5NH_2, die oben mit dem Namen „Sulfonitronsäure" bezeichnet ist, und die auch von R a s c h i g in seiner neuesten Arbeit (unter dem Namen Nitrosisulfonsäure) als Zwischenglied zwischen seiner hypothetischen Nitrososulfonsäure und der Schwefelsäure verwendet wird, bildet sich in der Tat, wenn auch nur vorübergehend, bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd oder von salpetriger Säure auf schweflige Säure, ebenso wie bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Sie geht äußerst leicht in Nitrosylschwefelsäure über, sei es durch freien Sauerstoff oder durch Oxydation mittels NO_2 unter Abspaltung von NO. Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits geht dann entweder durch Hydrolyse in Schwefelsäure und salpetrige Säure über (die aber keinen Augenblick in der Kammer bestehen kann, indem sie sich sofort in H_2O, NO und NO_2 spaltet), oder aber sie reagiert, wie im Gloverturm, mit schwefliger Säure, wobei Schwefelsäure und wiederum Sulfonitronsäure entsteht, die wie oben ausgeführt der Oxydation durch freien Sauerstoff oder durch NO_2 unterliegt. Das aus letzterem entstehende NO geht natürlich durch den Luftsauerstoff wieder in NO_2 über. Daneben kann auch die im Nitrometer eintretende und in R a s c h i g letztem Aufsatze auch für die Bleikammer angenommene Spaltung der Sulfonitronsäure in NO und H_2SO_4 einhergehen.

15. Aus obigem geht hervor, daß die von L u n g e 1885 aufgestellte Bleikammertheorie im wesentlichen ihre Gültigkeit behält, daß aber die Bruttogleichung: $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$, auf deren linker Seite zu viele Moleküle als aufeinander reagierend angenommen werden, durch die Einschiebung der n a c h g e w i e s e n e n Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in einfachere Gleichungen aufgelöst werden muß. Diese modifizierte Theorie wird durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt:

1. $$SO_2 + NO_2 + H_2O = O{-}N{<}\begin{matrix}OH\\SO_2OH\end{matrix}$$

2 a) $$\begin{matrix}O{-}N{<}\begin{matrix}OH\\SO_2OH\end{matrix}\\ O{-}N{<}\begin{matrix}SO_2OH\\OH\end{matrix}\end{matrix} + O =$$

$$2\,O{-}N{<}\begin{matrix}O\\SO_2OH\end{matrix} \quad \text{Nitrosulfonsäure}$$

$$\downarrow$$

$$SO_2{<}\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} \quad \text{Nitrosylschwefelsäure}$$

b) $2SO_5NH_2 + NO_2 = 2SO_5NH + NO + H_2O$

3 a) $$2\,SO_2{<}\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + H_2O$$

$$= 2\,SO_2{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + NO + NO_2$$

b) $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2$.

c) $SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4$.

4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

Die Reaktionen 1 und 2 (a und b) zeigen also die Bildung, erst der Sulfonitronsäure und dann die der Nitrosylschwefelsäure. Die Reaktionen 2 a) und 2 b) gehen parallel nebeneinander, je nachdem freier Sauerstoff oder NO_2 in der Gasmischung an einem bestimmten Orte vorwiegen. Ebenso gehen 3 a) und 3 b) nebeneinander: 3 a) da, wo Wasser vorwiegt, 3 b) da, wo weniger Wasser und mehr SO_2 vorhanden sind. 3 b) geht dann in 3 c) über, soweit nicht die Reaktion im Sinne von 2 a) und 2 b) eingetreten ist, welch letztere in der Kammer als vorwiegend angesehen werden kann, da eben O und NO_2 überall mit vorhanden sind. Alle unter Nr. 3 zusammengefaßten Reaktionen sind also solche, bei denen Schwefelsäure entsteht.

Zur leichteren Übersicht wollen wir diese Gleichungen nicht mit Strukturformeln, sondern mit Bruttoformeln ausführen:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_5NH_2$.
2. $2SO_5NH_2 + O = H_2O + 2SO_5NH$.
3. a) $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.
   b) $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2$.
   c) $SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4$.
4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

Z ü r i c h , im Februar 1906.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom.

26. April bis 3. Mai 1906.

(Schluß.)

Allgemeiner Bericht.

Auf das Telegramm, welches die deutschen und deutsch-österreichischen Chemiker am 30. April an den italienischen Unterrichtsminister B o s e l l i gerichtet haben (vergl. diese Zeitschrift **19**, 835 [1906]) ist folgende Antwort eingegangen:

R o m , den 2. Mai 1906.

Herrn Dr. G u s t a v K e p p e l e r,
Geschäftsführer des Vereins deutscher Chemiker.

Sehr geehrter Herr!

Ich bitte Sie, den deutschen Chemikern den Ausdruck meines Dankes für ihre freundlichen Grüße übermitteln zu wollen. Diese Grüße waren

by Google

mir um so wertvoller, als sie von Männern kamen, die stets im Dienste der Wissenschaft und ihrer nützlichen Anwendungen stehen. Ich denke, der Besuch von Tivoli erschien ihnen darum so reizvoll, weil dort das Echo der Harmonien Liszts wiederhallt, weil jene Lieblingsorte zu ihnen sprachen, die so mancher berühmte Deutsche besucht hat, jene Bäume, in deren Schatten eine erlauchte Kaiserin, getragen von künstlerischer Begeisterung, geruht hat.

Mit den besten Wünschen für die Entwicklung der Wissenschaft, die Deutschland so viel verdankt, und für den ungehemmten Fortschritt menschlicher Arbeit bin ich

Ihr

aufrichtig ergebener

P. Boselli.

Abteilungssitzungen.

Zu dem Referat über die Mitteilung von Basevi erhalten wir folgende Berichtigung:

Frankfurt a. M., 12. Mai 1906.

An die

Redaktion der „Zeitschrift für angew. Chemie"
Herrn Prof. Dr. B. Rassow

Leipzig.

In Heft 19 Ihrer Zeitschrift ist in dem Bericht über die Sitzung des Kongresses für angewandte Chemie in Rom auf S. 847 angegeben, daß Herr Basevi mitgeteilt habe, daß die Herreshofföfen in Italien eine gute Verbreitung finden und deren 5 in Betrieb sind. Dies ist ein Irrtum, denn es sind nicht 5, sondern 54 Herreshofföfen auf italienischen Werken aufgestellt.

Wir möchten Sie höflichst bitten, dies berichtigen zu wollen und begrüßen Sie

Hochachtungsvoll

Metallurgische Gesellschaft A.-G.

Sektion II.

Anorganische Chemie und die entsprechenden Industrien.

3. Sitzung.

Lunge - Zürich: *Untersuchungen über einige Fragen des Bleikammerprozesses* (s. die Zusammenfassung auf S. 892).

4. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Gabba, Schriftführer Dr. Bolis.

Zamboni gibt einen Bericht: „*Über den Stand der Zementindustrie Italiens*".

Die Mittelpunkte der italienischen Zementindustrie sind Casale Monferrato und Lombardei. Die Zementlager von Casale gehören zum Eocän, diejenigen von Lombardei zum Lias. Im ersten Bezirk fing man erst im Jahre 1876 an, Zement in rationeller Weise zu gewinnen. Der Casalesche Zement ist ohne Zweifel der erste Portlandzement Italiens, und noch jetzt, wo zahlreiche Portlandzementfabriken gegründet worden sind, ist er der gesuchteste. Die Zemente der Lombardei sind dagegen mehr geeignet, hydraulischen Kalk in Staub zu erhalten.

Klaudy spricht: „*Über die Zerstörbarkeit der Zemente*".

Er sagt, daß in den vielen Fällen, welche er Gelegenheit hatte zu studieren, er immer fand, daß das Auslaugen des Kalkes schädlich ist, weil es die Porosität erhöht. Auch die Alkalisulfate wirken sehr schädlich.

Prof. Leduc machte weiter eine Mitteilung: *Über „le platre"*, in welcher die verschiedenen Eigenschaften dieser Substanz studiert; besonders die Wirkung des Trockenwassers, des Sandes, der Temperatur.

Derselbe spricht dann: „*Über das an Kalk gebundene SiO_2 in den Zementen*".

Er sagte, daß es ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Tension des Wasserdampfes und der gebundenen Menge SiO_2 gäbe.

5. Sitzung.

Vorsitzender Gabba.

Prof. Garelli macht eine Mitteilung: „*Über die besten Mittel, um Thorium und Cerium aus dem Monazitsande zu erhalten*".

Er schlägt eine neue Methode vor, welche im wesentlichen darin besteht, Monazitsand mit Natriumperoxyd oder auch mit Natrium- und Kaliumchlorat zu schmelzen. In diesen Verhältnissen werden Cersalze in der Form CeO_2 erhalten. Die Masse wird mit H_2SO_4 behandelt, und die erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak erwärmt. Es wurden in diesen Verhältnissen Ce und Th niedergeschlagen. Es wird dann mit Oxalsäure behandelt. Th und Ce können dann mittels Salicylsäure oder auch mit Natriumthiosulfat getrennt werden. Die Vorteile dieser Methode bestehen in dem geringeren Verbrauch an Oxalsäure gegenüber der gewöhnlichen Methode. Verf. spricht dann über einige von ihm vorgeschlagene Anwendungen von Cersalzen; welche natürlich in rohem Zustande angewandt werden sollen. Cersalze als energische Oxydationsmittel können zum Bleichen von Wolle angewandt werden. Einige Versuche mit Wollenlumpen haben die besten Resultate gegeben. Als Gasreiniger (besonders für Acetylen) und als Trockenmittel in Arzneien können die Cersalze Verwendung finden. In der Analyse werden sie gewiß eine wichtige Rolle spielen, indem Ceroxalat viel weniger löslich in Wasser und in den Säuren ist, als die Oxalate der alkalischen Erden.

Digitized by Google

Sektion III A.

Metallurgie und Bergbau.

4. Sitzung.

M. Gin-Paris: „*Verfahren der Behandlung von Wolframerzen zur Gewinnung der technischen Wolframsäure*".

Redner gibt Einzelheiten über ein Verfahren, das er ausgearbeitet hat, um Wolfram durch Alkalibisulfat zu extrahieren, besonders dann wenn es auf zinnhaltige Mineralien angewendet werden soll.

Er beschreibt ferner ein neues Verfahren der Herstellung der Wolframsäure durch Vermittlung des Wolframoxytetrachlorürs.

Derselbe: „*Herstellung von Molybdän und Ferromolybdän mit geringem Kohlenstoffgehalt*".

Herr Gin erklärt ein Verfahren zur Fabrikation von Molybdän durch Elektrolyse des Molybdän-Natriumdoppelchlorides mit Anoden aus Kohlenstoffmolybdän und einer Kathode, die aus einem Bleibad besteht, das in einem Kasten aus Molybdänsulfid enthalten ist.

Er spricht auch von der Herstellung durch Einwirkung des Silicides auf das Dioxyd in seinem Kanalofen mit Induktionsheizung.

Endlich beschreibt er die Herstellung von Ferromolybdän durch Einwirkung von Molybdändioxyd auf 50%iges Ferrosilicium.

Derselbe: „*Über die Behandlung vanadinhaltiger Uranerze*".

Der Vortragende setzt seine Methode auseinander, die darin besteht, daß man Vanadium und Uranium löslich macht, indem man den Carnotit mit Alkalibisulfat behandelt, daß man dann das saure Vanadiumsulfat in das Divanadylsulfat überführt, und daß man die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat behandelt, um gleichzeitig ein unlösliches Hypovanadat und ein lösliches Doppelcarbonat von Uran und Ammoniak zu bilden.

Nachdem er die Beseitigung der Verunreinigungen beschrieben hat, schildert er ein zweites Verfahren, das auf der Eigenschaft des Eisenchlorides beruht, mit trübroter Farbe auf das Vanadiumsäureanhydrid zu reagieren, wobei Vanadiumtrichlorid entsteht, das bei 126° destilliert, und das man in Wasser auffangen kann. Dabei zersetzt es sich unter Zurückbildung reiner Vanadiumsäure.

So trennt man Vanadium mit Leichtigkeit von Uran, das in Lösung bleibt als Doppelchlorid von Uran und Kalium, von denen man Uran durch Kalkmilch als Hydroxyd fällen kann.

Dazu sprechen noch Guillet, Couturier und H. Goldschmidt, letzterer mit besonderer Berücksichtigung des Ferrovanadins für Stahlfabrikation.

Le Beau referiert über seine Arbeiten und diejenige von Gin betreffend die Herstellung von Chromsilicium.

M. Watteyne berichtet über die in Gemeinschaft mit M. S. Stassart gemachten Untersuchungen: „*Über Sicherheitsexplosivstoffe und deren Entzündbarkeit*".

Diese Versuche sind im Auftrage der belgischen Regierung vorgenommen worden, um die Bedingungen der Unentzündbarkeit der schlagenden Wetter zu studieren. Er bestätigt, daß diese Entzündbarkeit abhängt von der Ladungsmenge, da für jeden Sprengstoff eine Ladungsgrenze besteht, welche das Kriterium des Sicherheitsgrades darstellt. Es wurde die Ladungsgrenze bestimmt und man hat erkannt, daß die der ersten Sprengstoffversuche zu klein war. Bei weiteren Versuchen erhielt man jedoch praktisch befriedigende Resultate. Die sämtlichen Versuche wurden im Mörser vorgenommen; jede Beschickung entsprach der Potenz von 75 g Dynamit und wurde ohne Einhüllung verwendet. Die Dichte der Ladung influiert aber ebenfalls auf die Ladungsgrenze.

Max Bamberger-Wien führt den von ihm erfundenen Apparat „Pneumatogen" vor, welcher kürzlich auch in Courrieres angewendet worden ist und als bequemer Sauerstoffzuführer dient. Er ist gefüllt mit Kalium-Natriumsuperoxyd, welches wirksamer ist, als das Natriumsuperoxyd, auf welches schon die der Atmung entstammende Kohlensäure und Feuchtigkeit einwirkt.

M. A. Gautier: „*Theorie der vulkanischen Erscheinungen und der heißen Mineralwässer*".

Er bestätigt, in den Destillationsprodukten der vulkanischen Gesteine Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Kohlenoxyd, Salzsäure, Methan und andere Kohlenwasserstoffe gefunden zu haben. Er erwähnt einige Beispiele von geologischen Verschiebungen, welche wie diejenigen des schwarzen Meeres bis 3000 m erreichen können; wenn bei einer Verschiebung Granit in das Innere einer heißen Lavamasse gelangt ist, wird sicher eine große Entwicklung von Gasen und anderen vulkanischen Erscheinungen erfolgt sein.

Prof. Riccardi gibt gleichfalls noch einige Erklärungen zur Theorie der vulkanischen Erscheinungen und schließt sich im allgemeinen den Folgerungen Gautiers an.

Ingenieur Ermino Ferraris-Monteponi: „*Die Elektrometallurgie des Zinkes*.

Im Gegensatz zu der großen Umwälzung, welche die Verarbeitung der Eisen-, Kupfer- und Bleierze in den letzten 40 Jahren erfuhr, hat sich die bedeutende Zinkindustrie seit Beginn des 19. Jahrhunderts nur wenig verändert. Sie hat sich auf die Verbesserung einzelner Fabrikationsverfahren beschränkt und ihr ursprüngliches System beibehalten. Als einziger wichtiger Fortschritt ist die Einführung der Heizung durch Generatorgase zu nennen, wodurch der Ofen unabhängig von einer besonders geschickten Behandlung wird, und gleichzeitig ein geringerer Verbrauch an Brennmaterial stattfindet.

Die Zinköfen nutzen die Wärmeenergie des Brennstoffs nur sehr wenig aus, nämlich durchschnittlich im Verhältnis 1 : 10. Dieses schlechte Ergebnis wird dadurch verschuldet, daß die Erhitzung in tönernen Muffeln stattfindet, die die Wärme schlecht leiten. Obgleich die elektrothermische Erhitzung zunächst eine Energieumwand-

Digitized by Google

lung erfordert, hat sie doch für die Verarbeitung der Zinkerze, große Aussicht auf Erfolg, da die Wärme im Innern der Muffeln selbst erzeugt werden kann.

Die ersten Versuche zur Ausführung dieser Idee liegen schon weit zurück und wurden von den Brüdern C o w l e s in Cleveland gemacht, welche einen elektrischen Widerstandsofen (Amer. Pat. vom 9./6. 1885) benutzten. Derselbe fand jedoch keine industrielle Verwendung. Seit dem Jahre 1899 haben C a s a r e t t i und B e r t a n i Versuche angestellt, die Zinkerze direkt durch Einwirkung des elektrischen Stromes zu erhitzen. Ihr Ofen, der hinsichtlich der Wärmeausnutzung sehr gut konstruiert war, ist, wie es scheint, an der schlechten Kondensation des Metalles gescheitert. Hierauf folgen seit Februar 1900 meine Versuche mit einem patentierten (30./9. 1906) Ofen. Diese bis heute fortgesetzten Versuche haben mir zum praktischen Studium der Frage gedient. S a l g u e s in Crampagna arbeitet seit 1900 an der Darstellung von Zink und Zinkweiß mit seinem gleichfalls patentierten (30./4. 1901) Ofen. Der Ofen G. d e L a v a l s (patentiert 30./4. 1901) ist vielleicht der einzige, welcher in großem Maßstabe zur Produktion von Zink gedient hat. Es ist unbekannt, ob das Zink dabei in einer einzigen oder in mehreren Operationen erhalten wird.

Das Zink schmilzt bei 412°, verflüchtigt sich bei 942° und wird bei ca. 1000° mit Hilfe von Kohle aus seinem Oxyd in den Dampfzustand übergeführt. Die Dämpfe vereinigen sich sehr leicht mit Sauerstoff, den sie dem Wasserdampf und dem Kohlendioxyd zu entziehen suchen.

In den gewöhnlichen Öfen wird das Erz mit einem Überschuß von Kohle gemischt, das Zink abdestilliert, und die Asche einmal täglich entfernt. Bei den elektrischen Öfen mit kontinuierlichem Betrieb muß dagegen eine Schlacke gebildet werden, die häufig abgelassen werden kann. Ein Überschuß von Kohle ist hier zu vermeiden, weil er die tauben Teile des Erzes am Zusammenfließen verhindern würde. Gerade hierin ist der schwache Punkt der elektrischen Öfen zu suchen, weil die nach der Gleichung: $ZnO + CO = Zn + CO_2$ gebildeten Zinkdämpfe durch das Kohlendioxyd teilweise wieder oxydiert werden, und die oxydierten Teile die Kondensation des Zinks ungünstig beeinflussen.

Nun läßt sich aber die Zusammensetzung des Erzes durch Hinzufügen einer leichtflüssigen Schlacke ändern, welche das Zinkoxyd nicht allzureichlich lösen darf. Diese Bedingungen erfüllt das Eisencalciumsilikat am besten, von dem mindestens 25% verwendet werden müssen.

Nach diesen Erörterungen stellt der Vortragende Berechnungen über den Nutzeffekt seines elektrischen Ofens auf. Er findet, daß die Kosten für eine Tonne bei einem mittleren Betrieb ungefähr dieselben sind, wie bei den schlesischen und belgischen Zinköfen (ca. 40 Fcs.). Der Vortragende hofft bestimmt, daß sich das Interesse der Elektrometallurgen immermehr der Gewinnung des Zinkes zuwenden wird, und daß dann bald die Schwierigkeiten überwunden sind, welche heute der elektrothermischen Verarbeitung der Zinkerze noch im Wege stehen.

Ing. V. S p i r e k: „*Die Geschichte des Quecksilberhüttenwesens*"[1].

Ref. entwickelt die Geschichte des Quecksilberhüttenwesens vom Jahre 1530 bis jetzt, mittels zahlreichen Zeichnungen und Modellen. (Diese sind für das neue naturhistorische Museum in München bestimmt.) — Die Gewinnung des Quecksilbers basiert auf der Zersetzung des Zinnobers: des Quecksilbersulfids (HgS) mittels des g e b r a n n t e n K a l k e s in G e f ä ß ö f e n — (Destillationsprozeß) — oder mittels d e s S a u e r s t o f f s d e r a t m o s p h ä r i s c h e n L u f t i n d e n s p e z i e l l e i n g e r i c h t e n R ö s t ö f e n —; die folgende K o n d e n s a t i o n des fließenden Metalls ist eine der wichtigsten Operationen des Quecksilberhüttenwesens.

1. Die erste Gewinnung — Brennen und Kondensation — ist mittels Rösthaufen, welche man mit einer frischen Rasendecke bedeckt hat, vor sich gegangen.

2. Dann hat man im Jahre 1530 in Idria und Selvena die guten Öfen angewendet wie bei der Norhauser Schwefelsäuregewinnung.

3. 1633 Aludelofen von Dr. L o p e z S a a n e d r a in Peru, nach Almaden von Bustamente 1646 gebracht bis jetzt in Anwendung.

4. 1787 in Idria J o s e p h v o n L e i t h n e r hat Schachtöfen und doppelsohlige Flammöfen für Massenproduktion eingeführt.

5. 1842 M a r t i n E l o w a c k i Flammöfen mit liegenden Röhrenkondensatoren aus Gußeisen und Holz. — Idria — 1846 derselbe die Trennung der Heiz- und Röstgase durchgeführt.

6. In Toscana bei Ripa (Lucca) der erste Schachtofen mit kontinuierlichem Betriebe, Kondensationskammer m i t G u ß e i s e r n e n u n d m i t W a s s e r g e k ü h l t e n P l a t t e n b e d e c k t, 1842—1848 Hähnerofen in Idria genannt.

7. Schachtofen von V a l l a l h a 1848 mit W a s s e r t r o m m e l e x h a u s t o r.

8. C a i l l a n z in Siele Schachtofenkondensationskammern mit Wasserbrausen 1854.

9. U r é, Retortenofen in der Rheinpfalz 1847, verbessert in Siele 1894 von N a t h a n S p i r e k — jetzt Monteponi.

10. V o m E x e l i 1871 g e p a n z e r t e r S c h a c h t f l a m m o f e n und 1875 — gepanzerter Fortschaufler — 1878 für die Schachtöfen bei den Temperaturen unter 100° T o n kondensatoren; Essenheizung 1871, 1879 Stuppressen.

11. Die verschiedenen Fortschaufler mit Sohlenheizung und Lufterwärmung von C z e r m a k und S p i r e k 1878—1886.

12. In C a l i f o r n i e n 1875—1878 haben nach den H a s e n c l e v e r schen Schüttröstöfen H u t t n e r, S c o t t und L e i e r m o o r ihre Öfen gebaut.

13. 1882 C z e r m a k s Kondensator mit gußeisernen elliptischen stehenden Röhren.

14. 1884 der Trichterschüttröstofen von C z e r m a k, gebaut im Großen 1886—1888 (3 Öfen) von S p i r e k in Idria mittels Rootsblomer ventiliert.

15. In Italien 1890 C z e r m a k - S p i r e k - Schüttröstöfen und Schachtöfen S p i r e k — ein-

[1]) Vgl. diese Z. 18, 22 (1905).

geführt; jetzt ausschließlich in Anwendung. — Folgen Daten über Monte amiata; Quecksilber-Weltproduktion.

Major Stassano: „*Über die Fabrikation von Stahl im elektrischen Ofen*".

Beim ersten Auftreten des Projektes wurde seine Durchführbarkeit bezweifelt, während sie heute dagegen allgemein diskutiert wird. — Redner beweist dann, daß die ökonomischen Bedingungen dafür gegeben sind, daß sein Prozeß für Stahlbereitung, nicht aber für Roheisen, mit dem Bessemer- und Martinprozeß konkurrenzfähig ist, entgegen dem Gutachten der kanadischen Regierungsvertreter.

Seiner Berechnung legt Redner italienische Verhältnisse zugrunde, wobei er die Jahrespferdekraft nicht höher als 40 Lire einsetzt. Den thermischen Nutzeffekten entsprechend, berechnet er die Kosten der elektrischen Pferdekraftstunde auf 0,005 Centesimi gegen 0,021 C. mit Kohle erzeugten, wobei im letzteren Falle der thermische Nutzeffekt nur mit 20% angenommen wird, wegen der großen Mengen Luftstickstoffs, die mit erhitzt werden muß. Wenn aber der Nutzeffekt mit 20% für gewöhnliche Feuerungsanlagen sehr hoch ist, ferner, wenn ein Pferdekraftjahr nicht 8000, sondern in Wirklichkeit 8700 Stunden geben kann, so sind die Verhältnisse noch günstigere.

Redner beschreibt nunmehr seinen Ofen und gibt an Hand von Zeichnungen entsprechende Erläuterungen desselben. Zurzeit ist ein solcher für 1000 KW. im Bau begriffen. Er erwähnt ferner, daß sich Differenzen zeigen zwischen den Resultaten, die H. Goldschmidt bei ihm ermittelt hat, indem die Ausbeute 60% betrug gegen jetzt 51,4%, was dadurch begründet wird, daß er früher mit einphasigem Strom, jetzt aber mit Drehstrom arbeitet. Er führt noch eine Polemik gegen die kanadischen Regierungskommissäre, die bei ihm seinen Prozeß studiert haben.

Die Kosten für den Schmelzprozeß pro 1 Tonne Produkt wären im elektrischen Ofen 10,35 Lire für die Erzeugung von Stahl; im Martinofen muß man von diesem Betrag 5,60 Lire abziehen als Preis für das Roheisen, und es müßte das Brennmaterial — wenn beide Prozesse gleich teuer wären — 4,75 L. pro Tonne kosten. Diese Kosten dürften aber sicher höher, keineswegs aber niedriger sein.

In der folgenden Debatte werden die großen Fortschritte der elektrischen Stahlbereitung gewürdigt und deren Vorteile für Länder mit billigen Wasserkräften, besonders für Italien, anerkannt. Besonders aber wird von Goldschmidt hervorgehoben, daß in allen Fällen nur Öfen größter Leistungsfähigkeit, noch über 1000 KW. groß zur Anwendung werden kommen müssen.

Ingenieur G. Gin-Paris: 1. „*Über den elektrischen Widerstand von Gußeisen und Stahlen bei höherer Temperatur*".

Der Redner beschreibt die Methode, die er in der Hütte Plettenberg (Westfalen) angewendet hat, um in seinem Kanalofen für Stahl den Widerstand flüssigen Gußeisens zu bestimmen.

Für ein Gußeisen von 3,34% C, 0,78% Si und 2,75% Mn ist der Widerstand bei 1280° gleich 160 Mikro-Ohm-Zentimeter gefunden worden, also vier- bis fünfmal so groß als bei 0°.

Derselbe: „*Herstellung von Chrom und Chromlegierungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.*

Herr Gin schildert ein Verfahren, das sich auf Chrom und verschiedene andere Metalle anwenden läßt und das darin besteht, daß man zunächst das Oxyd des gewünschten Metalls elektrisch reduziert bei Gegenwart einer bestimmten Menge Si und C. Man erhält dabei ein Silicid, das man dann zum Reduzieren einer neuen Menge Oxydes verwenden kann, oder, was auf dasselbe hinauskommt, man unterwirft das Silicid einer Oxydationsschmelze bei Gegenwart des Oxydes oder einer anderen Sauerstoff abgebenden Verbindung des gewünschten Metalles, indem man Kalk hinzufügt, um das gebildete Silicium zu verschlacken.

Die Oxydationsschmelze wird ausgeführt in dem Kanalofen Gin ohne Elektroden oder in dem Rostofen, der versehen ist mit Elektroden aus Silicid.

Derselbe: „*Über die Behandlung der Nickelerze von Neukaledonien und die elektrometallurgische Herstellung des Nickels.*"

Herr Gin setzt auseinander, welchen Vorteil es hat, wenn man die Nickelerze von Neukaledonien konzentriert und dann erst in Europa elektrometallurgisch behandelt.

Er beschreibt dann sein Verfahren der Konzentration, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Sulfate des Eisens und Nickels bei hoher Temperatur und unter Druck beruht. Er zeigt, daß, wenn man bei einer Temperatur von 140—145° und unter Druck eine bestimmte Menge Schwefelsäure einwirken läßt auf ein Gemisch von Nickeloxydul und Eisenoxyd oder auf ein Mineral, das diese beiden Sauerstoffverbindungen enthält, daß dann allein das Nickel angegriffen wird, während das Eisenoxyd unangegriffen zurückbleibt. Nachdem er dann noch die Einzelheiten der Gewinnung des Sulfates und Oxydes vom Nickel beschrieben hat, schildert der Redner sein Verfahren der Gewinnung des Nickels durch Einwirkung der Siliciumverbindung auf das mit Kalk gemischte Oxyd.

Dr. Guertler-Göttingen: „*Über eine neue Methode für die Synthese von Mineralien und speziell von Edelsteinen*".

Man löst die Komponenten im entsprechenden Verhältnis in Alkalimetaboraten auf und dampft das sich bildende Metaborat ein, wobei man etwa bis zu einer Temperatur von 900° gelangen kann. Die Metaborate wirken stark sauer und haben verschiedene Schmelzpunkte. Es wird als Beispiel die Synthese des Spinells angeführt, den man erhält durch Auflösen von Magnesium- und Aluminiumoxyd in Natriummetaborat.

Saladin verliest eine Arbeit M. Kellers, in welcher eine elektrothermische Einrichtung von 1500 HP. beschrieben wird, mit welcher Stahl geläutert wird, der im Martin-Siemensofen erzeugt und in noch flüssigem Zustand in den elektrischen Ofen überführt wird.

Lebeau: „*Über die Darstellung von Kupfersilicid*".

Die definitive Zusammensetzung des Kupfersilicids entspricht der Formel $SiCu_4$. Das kristallisierte Silicium, löslich in Flußsäure, existiert eben-

Digitized by Google

falls im Kupfersilicid. Außerdem teilt der Redner auch noch Resultate mit bezüglich des Eisensiliciums Si_2Fe. Guertler bestätigt, daß seine Studien über das Nickelsilicium mit denen Lebeaus über das Eisensilicium übereinstimmen. Wahrscheinlich bildet sich Si_2Fe gelöst in der Masse des Eisensiliciums, aber wegen großer Zersetzlichkeit ist eine Bestimmung der Druck- und Temperaturverhältnisse nicht gut möglich. Lebeau berichtet noch, daß er das Si_2Ni darstellte und daher dessen Existenz nachweisen könne. Er macht aufmerksam auf die Irrtümer, die bei diesen Untersuchungen bei so hohen Temperaturen leicht möglich seien, indem Al und Si in die geschmolzene Masse eintritt.

Sektion III B.

Explosivstoffe.

Geheimrat Prof. Dr. Will: *„Über die Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine"*.

Ref. führte etwa folgendes aus: Die Bestrebungen, geeignete Zusätze zu Glycerin vor der Nitrierung oder zu dem fertigen Nitroglycerin zu finden, um diese schwerer gefrierbar zu machen, haben nach mancherlei Richtung Erfolg gehabt. Es ist nur zu erinnern an die Nitroglyceringemische, welche man neuerdings hergestellt hat, welche Monochlordinitroglycerin oder Dinitroglycerin enthalten und für praktische Zwecke als nicht gefrierbar gelten können.

Es sind in der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg noch nach einer anderen Richtung hin Versuche zu dem gleichen Endzwecke ausgeführt.

Es war zu erwarten, daß man durch Erhöhung der Zähigkeit des Glycerins oder vielmehr seines Nitroprodukts, die Gefrierbarkeit des letzteren vermindern würde, und ein dazu naheliegender Weg war die Anwendung durch Wasseraustritt kondensierter Glycerine.

Wohl hat schon im Jahre 1890 (Pat. Nr. 58 957 vom 17./8. 1890) ein Patent genommen auf die Vorbehandlung des Glycerins mit Schwefelsäure, um auf diesem Wege Polyglycerine zu bilden, welche dann ein nicht gefrierendes Gemisch von Nitromono- und Polyglycerinen liefern sollten.

Dieses Verfahren wurde nachgeprüft. Es ist aber nicht gelungen, beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefelsäure von 0,5—5% ein Produkt zu erhalten, welches sich zu einem brauchbaren Sprengöl hätte nitrieren lassen. Die Reaktion ergab offenbar nicht nur Gemenge von Glycerin mit Polyglycerinen resp. deren Sulfosäuren, sondern noch andere Nebenprodukte, welche bewirkten, daß bei der Nitrierung braune, nicht zu reinigende Öle entstanden.

Wege zur Herstellung anderer Glycerine sind auch schon angegeben worden.

Lourenzo (Liebigs Ann. **119**, 218 [1900]) hat die Kondensation von Glycerin mit durch Salzsäure gesättigtem, wässerigem Glycerin auf 130 versucht und dabei freilich in schlechter Ausbeute 5—9% eines bei 220—230° übergehenden Öles erhalten, das er für Diglycerin ansprach. Bei Wiederholung der Versuche wurden stets chlorhaltige Produkte erhalten, die weder durch fraktionierte Destillation, noch anderweitig vom Chlorgehalt zu befreien waren.

Auch durch Kondensation von Epichlorhydrin, Mono- und Dichlorhydrin mit Glycerin beim Erhitzen der Gemenge an der Luft oder im Einschlußrohr konnten immer nur chlorhaltige Gemenge gewonnen werden.

Es sind dann zahlreiche Versuche der Kondensation von Glycerin für sich und Anwendung von verschiedenen Katalysatoren und unter wechselnden Drucken durchgeführt worden.

Es gelang schließlich durch einfaches Erhitzen von Glycerin derart, daß nur die höher siedenden Anteile zurückflossen, das abgespaltene Wasser aber abdestillierte, erhebliche Mengen des Glycerins in Diglycerin überzuführen. Zweckmäßig erwies sich ein Erhitzen während 7—8 Stunden bis auf 290—295°. Dabei bilden sich 25—45% Diglycerin und je nach der Erhitzung eine etwas größere oder geringere Beimengung von Tri- oder Polyglycerinen (4—6%).

Die Isolierung des Di-, resp. Polyglycerins kann am besten durch eine fraktionierte Destillation bei 8—10 mm Druck bewirkt werden. Hierbei destilliert das Glycerin bei 160—220° über, das Diglycerin bei 220—270°.

Rein erhielt man das Diglycerin durch mehrfach wiederholte Vakuumdestillation. Es stellt eine wasserhelle, sehr zähe, süß schmeckende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit dar, die bei 8 mm Druck bei 245—250° unzersetzt destilliert. Die Viskosität des so erhaltenen Produkts war 11 mal größer als die des Glycerins, das spez. Gew. 1,33.

Das Diglycerin läßt sich leicht nitrieren in ähnlicher Weise wie das Glycerin selbst.

Man erhält ein ziemlich zähflüssiges, wasserunlösliches Öl, das sich sonst dem Trinitroglycerin sehr ähnlich verhält. Wie dieses, ist es in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol usw. leicht löslich, es detoniert leicht durch Stoß oder mit Hilfe einer Initialzündung, wie Knallquecksilber, zeigt bei der Detonation in Kieselgurmischung fast die gleiche Sprengwirkung, wie das gewöhnliche Trinitroglycerin, ist aber im allgemeinen weniger empfindlich als dieses.

Besonders bemerkenswert ist die Eigenschaft des Tetranitrodiglycerins, auch bei sehr hohen Kältegraden flüssig und zähe zu bleiben.

Diese Eigenschaften zeigen auch Gemenge desselben mit Trinitroglycerin, so daß ein verhältnismäßig geringer Prozentgehalt eines Glycerins an Diglycerin (20—25%) ein Gefrieren des daraus beim Nitrieren entstehenden Produkts bei in Betracht kommenden Wintertemperaturen verhindert.

Es scheint also hier ein einfacher Weg vorzuliegen, ein Dynamitglycerin zur Herstellung schwer gefrierbarer Nitroglycerine geeignet zu machen.

Man wird das Glycerin etwa 6—7 Stunden auf 295° in oben angegebener Weise erhitzen, hierauf mit frischem Glycerin auf etwa 20—25% Diglyceringehalt verdünnen und dann wie üblich nitrieren.

Ein mit einem solchen Produkt hergestellter 75%iger Gurdynamit gab die gleiche Bleiklotzausbauchung wie aus reinem Nitroglycerin hergestellter, war aber auch bei andauernder Abkühlung auf

Digitized by Google

Temperaturen von — 15—20° nicht zum Erstarren zu bringen.

Es ist lange bekannt, daß die Handelsglycerine sich bezüglich ihrer Gefrierfähigkeit und ihrer Fähigkeit, leichter oder schwerer gefrierbare Nitroglycerine zu liefern, erheblich unterscheiden. Diese Untersuchungen legen nahe, daß das Verhalten auf einen Gehalt an Diglycerin beruhen kann. Nach den vorstehenden Angaben wird es künftighin leicht möglich sein, diese Hypothese im Einzelfall zu prüfen.

Sektion IV A.

Industrie der organischen Produkte.

Ossian Aschan: *„Über das spezifische Gewicht als Erkennungskonstante organischer Verbindungen"*.

Außer dem Siedepunkt ist wohl das spezifische Gewicht die bequemste Erkennungskonstante für flüssige organische Verbindungen. Wenn es sich um die Unterscheidung isomerer Küpen handelt, welche häufig zusammenfallende Siedepunkte aufweisen, übertrifft die Dichte diesen. Dies erkennt man besonders in der alizyklischen Reihe, worin die häufig vorhandene Isomerie nicht nur auf die Gliederzahl der Ringkerne, sondern auch auf der relativen Größe der Seitenketten bzw. ihrer Stellung beruhen kann, was an der Hand von Beispielen erläutert wird. Um aber zweckentsprechend zu sein, müßten die Dichtebestimmungen einheitlich ausgeführt werden, was zurzeit nicht der Fall ist, indem hierin die größte Willkür betreffs der Temperatur der bei Bestimmung sowie der Wassertemperatur besteht. Vortragender schlägt vor, bei jeder flüssigen organischen Verbindung wenigstens eine Bestimmung bei 20° vorzunehmen und eine auf Wasser von +4° zu berechnen. Diese Normaldichte wäre künftig besonders zu bezeichnen, z. B. durch das Symbol [*d*]. Im Falle weiterer Bestimmungen wäre es angezeigt, wenigstens eine bei 0°, auf Wasser von +4° bezogen, auszuführen.

P. Sabatier - Toulouse: *„Neue Verfahren zur Leuchtgasfabrikation"*.

Sabatier teilt mit, daß sich auf die Wirkung katalytischer Substanzen, wie fein verteiltes Nickel, ein neues Verfahren zur Darstellung des Leuchtgases gründen lasse. Das Verfahren besteht darin, daß man Gase, die gleichzeitig Wasserstoff und Kohlenoxyd enthalten (Wassergas, gaz riché) mit Wasserdampf über fein verteiltes Nickel leitet, wobei sämtliches Kohlenoxyd verschwindet und ($CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$) ein Gemenge von Methan, Wasserstoff und Kohlensäure entsteht, aus dem sich die letztere leicht und ökonomisch entfernen lasse. Man erhält so ein vorzügliches und ungiftiges (CO-freies) Leuchtgas.

E. Ray - Turin: *„Kontinuierliche Destillation von Teer"*.

Vortragender beschreibt seinen Apparat zur kontinuierlichen Destillation von Teer. Dieser besteht aus einem System schwach geneigt lagernder Retorten, durch die im Zickzack die zu destillierende Flüssigkeit fließt. Für den Abzug der Dämpfe hat jede Retorte ein Steigrohr, genau wie die in der Leuchtgasfabrikation üblichen Retorten.

Sektion IV B.

Farbstoffe und ihre Anwendungen.

L. Caberti - Mailand: *„Über den Stand der Färbereiindustrie in Italien"*.

Vortragender demonstrierte die Bedeutung der Färbereiindustrie durch eine große Reihe von Zahlen.

Zacharias Procopios - Athen: *„Über die Chemie der Farblacke und ihre Anwendung in der Färberei"*.

Der Vortragende berichtete über die verschiedenen Theorien die über die Farblacke aufgestellt worden sind. Nach seiner Ansicht sind sie Lösungen der Farbstoffe in kolloidalen Salzen in denen drei- oder vierbasische Metalloxyde die Rolle der Säure und Calciumoxyd die der Base spielt und die sich durch Hydrolyse aus Metallsalzen gebildet haben z. B. $Al_2O_3 . CaO(C_{24}H_2O_4)$. Wir haben in den Lacken Substanzen von sehr hohem Molekulargewicht.

Ferruccio Jeveriri - Como: *„Färbereichemie und Seidenfärberei"*.

Der Vortragende besprach die verschiedenen Methoden der Beschwerung der Seide und ihren Einfluß auf die Methoden der Färberei.

Der Vortrag gab zu einer längeren Debatte über die Art der Fixierung der Beschwerungsmittel auf der Seidenfaser Anlaß.

Rudolf Lamprecht: *„Über Triphenylmethan-Farbbasen und -Salze"*.

Ref. hat eine große Anzahl neuer farbloser Salze der Triphenylmethancarbinole teils mit teils ohne Kristallwasser hergestellt; wasserfreie Salze kann man auch aus Carbthiolbasen, also solchen Basen, die OH durch SH ersetzt enthalten; der Gehalt an Kristallwasser spielt für die Farbigkeit der Salze keine Rolle.

Auch bei den Farbstoffen der Malachitgrün- und Kristallviolettreihe hat Vortragender die Reihe der Salze vervollständigt; er isolierte meist $SnCl_4$-Doppelsalze, ein orange, ein grünes und ein farbloses Salz des Malachitgrüns und ein violettes, ein grünes, ein orange und ein farbloses Salz des Kristallvioletts. Besonders interessant sind die vom Vortragende gewonnenen Carbthiolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe, in denen die SH-Gruppe fester gebunden ist als die Hydroxylgruppe in den Carbinolen.

E. Noelting - Mühlhausen i. E.: *„Über die beizenfärbenden Azofarbstoffe"*.

Verf. gibt einen historischen Überblick über die Entwicklung der Industrie der Azofarbstoffe, unter spezieller Berücksichtigung derjenigen, welche die Eigenschaft besitzen, unter Mitwirkung der Metallbeizen die Gespinstfasern anzufärben. Scharf zu unterscheiden sind zwei Klassen; diejenigen, welche auf mit Chrom oder Tonerde vorgebeizter Faser aufgefärbt und diejenigen, welche direkt auf Wolle aufgefärbt und alsdann durch eine Nachbehand-

Digitized by Google

lung mit Chromat entwickelt werden, die sogenannten Chromierfarbstoffe.

Wenn ein Azofarbstoff in die erste Kategorie gehört, weist er eine der folgenden Struktureigentümlichkeiten auf, indem er sich ableitet von

1. der Salicylsäure bzw. ihren Homologen,
2. der 1,2- oder 2,3-Oxynaphtoesäure,
3. der 2,8-, 3,6-Dioxynaphtoesulfosäure,
4. der 1,7-, 2,4-Dioxynaphtoesulfosäure,
5. dem Orthodioxybenzol (Brenzkatechin),
6. den 1,2-, 2,3- oder 1,8-Dioxynaphtalinen bzw. Sulfosäuren derselben, ganz speziell der 1,8-, 3,6-Sulfosäure,
7. dem Pyrogallol und 2, 3, 6-Trioxynaphtalin.

Weiter sind beizenziehend:

8. die Derivate, welche aus Oxyazofarbstoffen entstehen, durch Einführung einer Nitrosogruppe in Ortho zum Hydroxyl,
9. in den meisten Fällen ziehen auch die direkt durch Kuppelung von diazotierten Aminocarbonsäuren erhaltenen Farbstoffe auf Beizen, aber ihre Beständigkeit, besonders gegen Seife, ist eine ungenügende.

Manche der hier aufgeführten Farbstoffe, z. B. die Chromotrope, gehören auch in die zweite Klasse, in die der „Chromierfarbstoffe".

Diese letzteren sind entweder:

1. Para-Azoderivate des α-Naphtols,
2. Ortho-Azoderivate des in 4 bzw. 5 sulfonierten α-Naphtols,
3. Derivate des 1,8-Dioxynaphtalins, und zwar ganz speziell der 3,6-Disulfosäure des letzteren.

Die Derivate des 1,2- und 2,3-Dioxynaphtalins scheinen in bezug auf Chromierbarkeit noch nicht untersucht worden zu sein.

4. Und dies ist die wichtigste Klasse, sind es noch Derivate des Orthoaminophenols, des Orthoaminonaphtols und deren Sulfosäuren bzw. Carboxylderivaten, der Diaminophenole bzw. deren Sulfosäuren, und in einigen Fällen auch Orthoazoderivate der Anthranilsäure.

Herr B e r n t h s e n macht in der Diskussion darauf aufmerksam, daß es theoretisch nicht vorauszusehen war, daß die Farbstoffe aus 1-Amido-2-oxynaphtol in Verbindung mit β-Naphtol Beizenfarbstoffe liefern würden. Ferner sprechen Herr P n o p o k i s und der Vortragende.

B. R a s s o w - Leipzig: *„Über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin.*

Die Alkylierung des H y d r a z o b e n z o l s ist bisher nicht gelungen; sie ist wohl an der leichten Oxydierbarkeit oder Umlagerungsfähigkeit des Hydrazobenzols gescheitert. Durch Verwendung von Magnesiumoxyd als säurebindendes Mittel war es mir schon vor Jahren in Gemeinschaft mit O. B a u m a n n gelungen, in glatter Reaktion aus Hydrazobenzol und Benzoylchlorid M o n o b e n z o y l h y d r a z o b e n z o l, $C_6H_5.NH.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$, herzustellen. Das gleiche Hilfsmittel führte zum Ziel, als ich mit K u r t B e r g e r versuchte, das M e t h y l h y d r a z o b e n z o l herzustellen. Indessen läßt sich hierzu nicht jede Methylverbindung verwenden; weder mit Methyljodid, noch, wie ich kürzlich mit B e c k e r feststellte, mit Methylnitrat, Methylacetat oder Methylborat gelingt die Einführung des Methyls, sondern einzig und allein mit D i m e t h y l s u l f a t. Hiermit verlief die Reaktion aber sehr glatt nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NH.NH.C_6H_5 + 2SO_4(CH_3)_2 + MgO = 2C_6H_5.NH.N(CH_3).C_6H_5 + Mg(O.SO_2.OCH_3)_2 + H_2O.$$

Das M e t h y l h y d r a z o b e n z o l ist sehr viel beständiger an der Luft und beim Erhitzen als Hydrazobenzol; das Wasserstoffatom der unveränderten Imidgruppe zeigt eine bemerkenswerte Indifferenz: es läßt sich weder durch einen Säurerest, noch durch eine Nitro- oder Nitrosogruppe ersetzen; durch schwache Oxydationsmittel wird Methylhydrazobenzol nicht angegriffen, während es durch stärkere in Azobenzol übergeführt wird: es wird gleichzeitig mit dem Wasserstoff die Methylgruppe abgespalten und zu Formaldehyd oxydiert.

Durch Säuren erleidet Methylhydrazobenzol die gleiche Veränderung wie Hydrazobenzol, es wird fast quantitativ zu basischen Derivaten des Biphenyls umgelagert; man erhält als Hauptprodukt M e t h y l b e n z i d i n $H_2N^4.C_6H_4.C_6H_4.N^4HCH_3$, als Nebenprodukt M e t h y l d i p h e n y l i n, $H_2N^2.C_6H_4.C_6H_4.N^4H.CH_3$ oder $H_2N^4.C_6H_4.C_6H_4.N^2H.CH_3$. Die Konstitution der ersteren Verbindung ließ sich dadurch beweisen, daß sie durch Methylierung in die gleichen Produkte wie Benzidin selber übergeht.

Die Verwendung von Methylhydrazobenzol zur Herstellung von Farbstoffen war so gedacht, daß durch einseitige Diazotierung und Kuppelung z. B. mit einem Phenol zuerst Monoazofarbstoffe der Formel $HO.X.N_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.CH_3$ bereitet werden sollten, die dann durch Kombination mit Diazoniumsalzen unsymmetrische Disazofarbstoffe der Formel

$$HO \cdot X \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N^4HCH_3 \\ \diagdown N_2^2Y \end{matrix}$$

geben würden.

Dies ließ sich aber nicht in einfacher Weise realisieren. Bei der Einwirkung von genau einem Mol. Nitrit auf die salzsaure Lösung des Methylhydrazobenzols wird immer neben der NH_2-Gruppe auch die $NH.CH_3$-Gruppe angegriffen, so daß ein Gemisch von Diazoniumsalzen und Nitrosoverbindungen entsteht. Man kann allerdings die oben beschriebenen asymmetrischen Disazoverbindungen bereiten, muß dann aber zuerst durch z w e i M o l. Nitrit die Verbindung $Cl.N_2.C_6H_4.C_6H_4.N(NO)CH_3$ herstellen, diese mit einem Phenol oder Amin kuppeln, dann die Nitrosogruppe herausspalten und den nitrosofreien Monoazofarbstoff mit einer Diazoniumverbindung zur Disazoverbindung kuppeln. Die so erhaltenen Farbstoffe haben Affinität zur Baumwollfaser, zeigen aber sonst keine bemerkenswerten Eigenschaften.

B. R a s s o w - Leipzig. *„Über einige neue Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe."*

Vortragender hat zusammen mit O. R e u t e r den Einfluß der Anhäufung von Methylgruppen in Farbstoffen der Auramin- und Kristallviolettgruppe studiert. Da sich Dimethyl-o-toluidin nicht mit Phosgen zu Tetramethyldiamidoditolylketon kondensieren läßt, wurde als Ausgangsmaterial Auramin G, $H_2N.C(C_7H_6.NH.CH_3):C_7H_6:NH$

Digitized by Google

$(CH_3)Cl$ gewählt, das durch Hydrolyse das Dimethyldiamidodi-o-tolylketon (1) liefert; durch Methylierung erhält man aus Auramin G einen um ein Methyl reicheren Farbstoff (5), der bei der Spaltung das Trimethyldiamidodi-o-tolylketon (2) bildet; das tetramethylierte Keton (3) erhält man durch Methylieren des Dimethyldiamidodi-o-tolylketons.

Diese drei Ketone

$$\mathrm{CO}\left\langle\begin{array}{l}C_7H_6\cdot NH\cdot CH_3\\ C_7H_6\cdot NH\cdot CH_3\end{array}\right. \qquad \mathrm{CO}\left\langle\begin{array}{l}C_7H_6\cdot N(CH_3)_2\\ C_7H_6\cdot NH\cdot CH_3\end{array}\right.$$

1. 2.

$$\mathrm{CO}\left\langle\begin{array}{l}C_7H_6\cdot N(CH_3)_2\\ C_7H_6\cdot N(CH_3)_2\end{array}\right.$$

3.

wurden den Farbstoffkondensationen unterworfen.

Durch Einwirkung von Salmiak und Chlorzink erhält man so drei Auramine, von denen das erste das bekannte Auramin G ist, während die beiden anderen je eine Methylgruppe am Stickstoff mehr enthalten:

$$H_2N\cdot C\left\langle\begin{array}{l}C_7H_6\cdot NH\cdot CH_3\\ C_7H_6:NH\cdot CH_3\\ \qquad\ \ \dot{C}l\end{array}\right.$$

4.

$$H_2N\cdot C\left\langle\begin{array}{l}C_7H_6\cdot N(CH_3)_2\\ C_7H_6:NH\cdot CH_3\\ \qquad\ \ \dot{C}l\end{array}\right.$$

5.

$$H_2N\cdot C\left\langle\begin{array}{l}C_7H_6\cdot N(CH_3)_2\\ C_7H_6:N(CH_3)_2\\ \qquad\ \ \dot{C}l\end{array}\right.$$

6.

Mit der Vermehrung der Methyle am Stickstoff wird die Bildung der Farbstoffe immer schwieriger, die Ausbeuten werden schrittweise schlechter; zugleich wird aber auch die Nuance der Färbungen immer reiner gelb.

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe wurden durch Kondensation der drei Ketone (1, 2, 3) mit Dimethylanilin bereitet; der Versuch, Dimethyl-o-toluidin zu diesen Kondensationen zu verwenden, scheiterte an der auch schon bei anderen Gelegenheiten festgestellten Reaktionsträgheit dieses Körpers. Mit Dimethylanilin und PCl_3 oder $POCl_3$ wurden folgende Farbstoffe gewonnen:

$$C\begin{array}{l}\diagup C_7H_6\cdot NH\cdot CH_3\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ \diagdown C_7H_6:NH\cdot CH_3\\ \qquad\ \ \dot{C}l\end{array} \qquad C\begin{array}{l}\diagup C_7H_6\cdot NH\cdot CH_3\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ \diagdown C_7H_6:N(CH_3)_2\\ \qquad\ \ \dot{C}l\end{array}$$

7. 8.

$$C\begin{array}{l}\diagup C_7H_6\cdot N(CH_3)_2\\ -C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ \diagdown C_7H_6:N(CH_3)_2\\ \qquad\ \ \dot{C}l\end{array}$$

9.

In dieser Reihe ist der Einfluß der Zahl der Methyle am Stickstoff noch viel augenfälliger. Während der erste Farbstoff (7), obgleich er mit Kristallviolett isomer ist, eine ganz rote Nuance (ähnlich dem Hofmannschen Äthylviolett) zeigt, ist der Farbstoff (8) schon viel blaustichiger, und der Farbstoffe (9) mit sechs Methylen am Stickstoff und zwei an den Phenylkernen zeigt eine rein blaue Farbe, wie sie die Phenylderivate des Rosanilins und aus m-Toluidin hergestellte Alkylrosaniline haben. In derselben Reihenfolge sinkt aber auch die Färbekraft der Farbstoffe und zwar sehr erheblich.

Sektion V.

Industrie und Chemie des Zuckers.

4. Sitzung.

Präsidenten Barbé und Stoklasa.

Charles A. Browne-Neu-Orleans: *„Über die Zusammensetzung des Zuckerrohres und seiner Produkte in Louisiana“.*

Redner schildert die in Louisiana herrschenden Verhältnisse der Zuckerrohrkultur und beschreibt verschiedene Arten von Zuckerrohr. Er demonstriert das alte Louisianarohr, das seit vielen Jahren in Louisiana kultiviert wird, führt dann das D. 74 und gestreifte Rohr an, das seit neuer Zeit angebaut wird. Louisiana hat seit einem Jahre seinen eigenen Samen. Die Verhältnisse in Louisiana sind ganz andere wie in den anderen tropischen Ländern, nachdem es in Louisiana oft friert, und das Rohr unter dem Froste leidet. In Louisiana existieren ganz verschiedene Verhältnisse in den verschiedenen Teilen des Landes. So hat man eigene Methode und Kultur im Norden, andere auf der Golfküste.

Redner gibt Analysen des Zuckerrohres und beschreibt die einzelnen Methoden, um die einzelnen Bestandteile zu finden, so Wasser, Asche, Fette, stickstoffhaltige Substanzen und Zellulose.

Bezüglich Zuckers erwähnt er, daß Saccharose, Dextrose und Lävulose die einzigen Zucker sind, die sich in normalem Rohre finden. Die Pentosezucker, Xylose und Arabinose finden sich nur in Spuren vor, und zwar in zersetztem Rohre.

Maltose- und Raffinosegehalt im Zuckerrohre wird vom Redner bezweifelt.

Die Beziehungen zwischen Saccharose, Dextrose und Lävulose zueinander, während der Periode des Wachstums schildert er ausführlich und gibt ein Diagramm, worin er das Anwachsen der Saccharose und die Verminderung der Dextrose und Lävulose demonstriert.

Am Anfang des Wachstums ist der Gehalt an Dextrose und Lävulose gleich, später ist der Saft optisch inaktiv, dann wird die Polarisation positiv. Im letzten Falle nämlich halten sich Dextrose und Lävulose das Gleichgewicht.

Gummiarten und Säuren finden sich in allen Säften vor.

Redner schildert das Fabrikverfahren der Louisiana-Zuckerindustrie. Zuckerrohr wird gequetscht, dann kommt es in große 3 Rollenmühlen, wird dann maceriert und kommt in ein zweites System Rollmühlen. Die Extraktion beträgt zwischen 75—80%. Die Bagasse enthält 45—50% Wasser und wird als Feuerungsmaterial verwandt. Der Diffusionsprozeß hat sich in Louisiana nicht einzubürgern vermocht, und nur 3 Fabriken unter den 260 Zuckerfabriken wenden die Diffusion an. Die großen Ausgaben bei der Verdampfung, der Verlust der Bagasse als Feuerungsmaterial und die Schwierigkeit, die Rohrschnitzel zu verwenden,

Digitized by Google

haben bewirkt, daß die Diffusion in Louisiana große Gegner hat.

Letzter Zeit hat man, versucht die Bagasse zur Papierfabrikation zu verwenden. Sollte das glücken, dann ist es auch nicht ausgeschlossen, daß die Diffusion allgemein verwendet werden würde. Er erwähnt die Arbeiten von Prof. Dr. H. W. Wiley auf diesem Gebiete.

Die Klärung des Saftes geschieht auf vielfache Weise. Der Saft wird zuerst mit SO_2 behandelt so lange, bis 5 ccm $^1/_{10}$-n. Alkali 10 ccm Saft neutralisieren. Der Saft wird dann mit Kalk behandelt.

Filterpressen und Filtersäcke sind gewöhnlich im Gebrauche.

Weiter sind im Gebrauche Phosphorsäure und Kalkphosphat. In manchen Fabriken wird nur Kalk angewandt.

Das Kochen geschah früher in offenen Pfannen, wird jetzt aber in den meisten Fabriken in Vakuumapparaten und Kochapparaten ausgeführt.

Die Karamelisation, die beim Kochen in den Pfannen eintritt gibt den Sirupen einen Wohlgeschmack, der die Nachfrage nach Louisianasirup begründet hat.

Die Füllmasse kommt selten in große Maischen, sondern wird in kleine Standgefäße abgelassen und einige Tage sich selbst überlassen.

Das Einkochen der Nachprodukte geschieht so lange, bis die resultierende Melasse den gleichen Gehalt an Saccharose und reduzierenden Zuckern zeigt.

Redner erwähnt die Arbeiten von Stein bezüglich Gehaltes an Dextrose und Lävulose in den Melassen. Er findet auch, die Steinschen Arbeiten bestätigend, einen größeren Gehalt an Lävulose gegenüber der Dextrose.

Redner schildert die Bestimmung des Rendements und gibt einige Tabellen, welche die Zusammensetzung der einzelnen Fabriksprodukte angeben.

Pellet fragt, wie hoch das Rendement in Louisiana beträgt.

Browne antwortet, daß es 10% beträgt.

Stein fragt, wie die resultierende Melassen auf den Betrag bezogen würden.

Browne antwortet, daß bloß die Saccharose in Rechnung komme.

Horne-Neu-York schildert die Verhältnisse in Kuba im Vergleiche zu Louisiana.

J. D. Kobus: *„Die chemische Selektion des Zuckerrohres“.*

Verschiedene Stengel von demselben Rohre wechseln sehr bedeutend in dem Gehalte an Zucker, selbst wenn sie von demselben Alter sind.

Der Zuckergehalt in den verschiedenen Zuckerrohrarten variiert sehr bedeutend. Die Arten, welche von Samen gezogen werden, variieren nicht so bedeutend, als die von den alten Varietäten.

Der Saft von den stärkeren Pflanzen ist reicher in Zucker als der von leichten Pflanzen.

Pellet findet die Angaben Kobus gemäß seiner Erfahrung und stimmt im wesentlichen überein.

Sigmund Stein-Liverpool: *„Der Kampf zwischen Rüben- und Rohrzucker“.*

Redner schildert die Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation seit den letzten 100 Jahren und vergleicht die Fortschritte in der Rohrzuckerfabrikation. Nicht auf einmal ist die Rübenzuckerindustrie so groß geworden, wie sie heute ist, sondern nach und nach, Schritt für Schritt durch die einheitliche Forschung, stetes Vorwärtsschreiten aller beteiligter Kreise und unter Mitwirkung der Landwirtschaft.

Die Rohrzuckerindustrie hat wohl auch Fortschritte gemacht und ist gar nicht zu vergleichen mit der Rohrzuckerindustrie vor 50—80 Jahren. Die Rohrzuckerindustrie hat viel von der Rübenzuckerindustrie gelernt, viele Methoden nach den Kolonien gebracht und arbeitet rüstig weiter. Man muß aber nicht vergessen, daß dieser große Fortschritt nicht in allen Rohrzuckergebieten anzutreffen ist. Nicht alle Rohrzuckerfabriken sind modern. Wir treffen noch heute die meisten derselben in dem alten Urzustande, in den ganz primitiven Verhältnissen, in denen sie sich früher befanden.

Die Rohrzuckerindustrie leidet sehr mit der Arbeiterfrage. In den meisten Ländern spielten die Sklaven eine große und wichtige Rolle als Arbeiter. Diese Sklaven sind heute frei und sind nicht mehr so geneigt, die harten Feldarbeiten zu leisten. Die Regierungen haben in den verschiedenen Staaten die Einwanderung der gefärbten Rassen verboten. So stehen die Pflanzer heute ratlos da. Sie haben viele Arbeit und keine Arbeiter.

Die periodischen Erdbeben, die vielen Regen und Orkane bringen die Rohrzuckerindustrie auch oft in große Verlegenheit.

Wenn man den Kostenpreis pro Zentner Zucker betrachtet, so findet man, daß es nicht billiger kommt, einen Zentner Rohrzucker zu erzeugen als einen Zentner Rübenzucker.

Daß die Rohrzuckergebiete doch eine so große Rolle auf dem Weltmarkte spielen, hat die Ursache darin, daß die verschiedenen Regierungen der Rohrzuckerindustrie große Unterstützungen angedeihen lassen. Wie lange es aber dauern wird, weiß keiner. Wenn Amerika aufhören wird, Kuba einen Sondervorteil von 20% im Einfuhrzoll zu gewähren, wenn die Hawaiischen Inseln, Portorico und Louisiana nicht mehr denselben Staatsschutz genießen werden, den sie heute haben, wenn die westindischen Kolonien die Vorteile verlieren werden, die sie heute genießen, dann wird in der Rohrzuckerindustrie eine Stagnation eintreten, aus der sie sich nur schwer emporraffen wird. Die europäischen Rübenländer brauchen sich vor der Rohrzuckerindustrie nicht zu fürchten, denn die europäische Industrie steht auf zu starken Fundamenten.

Redner vergleicht die Rohrzuckerindustrie mit einer Treibhauspflanze, die nur bei sorgsamer Pflege und Unterstützung gedeihen kann. Er warnt vor den Aussprüchen vieler Leute, die in den hohen Rohrernten eine große Gefahr für die europäische Zuckerindustrie fürchten, diese hohen Rohrernten kosten auch viel Geld. Während man in Europa Pfennige und Cent ausgibt, gibt man in den Kolonien Dollar aus. Wie lange solche Ausgaben gemacht werden können, ist bloß eine Frage der Zeit. Alles hängt davon ab, wie sich die unter dem Sternbanner der Vereinigten Staaten stehenden Zuckerländer Hawaii, Portorico und Louisiana bezüglich der Zuckererzeugung ausdehnen werden. Wenn

Digitized by Google

nun einmal die Zeit eintritt, daß diese Länder mehr Zucker produzieren, als die Vereinigten Staaten konsumieren können, so daß die Vereinigten Staaten als Zuckerexportstaaten auf dem Weltmarkte erscheinen, dann wird es sich zeigen, wer den Kampf aushalten kann. Da wird wohl jene Industrie siegen, die sich schon frühzeitig daran gewöhnt hat, auf eigenen Füßen zu stehen, und diejenige Industrie, die nur durch Stützen dazu gebracht wurde, aufrecht zu stehen, muß und wird die Produktion bedeutend ermäßigen, und die besteingerichteten Fabriken werden bestehen bleiben.

L. S. Munson und Percy H. Walker: *„Über eine einheitliche Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker“.*

Seitdem Fehling die Anwendung alkalischen Kupfertartrates für die quantitative Bestimmung reduzierender Zucker vorschlug, sind eine ganze Menge Methoden ausgearbeitet worden, welche darauf beruhen, eine solche Kupferlösung zu reduzieren.

Unter diesen Methoden seien besonders hervorzuheben:

1. Allihns Methode zur Bestimmung von Dextrose.

2. Meißls Methode zur Bestimmung von Invertzucker allein und in Gegenwart von Saccharose, welche in Gewichtsmengen von 90—99% anwesend ist.

3. Hillers Methode für Invertzucker in Gegenwart von Saccharose, welche in weniger als 90% anwesend ist.

4. Herzfelds Methode für 1% von Invertzucker oder weniger und große Mengen von Saccharose.

5. Soxhlets Methode zur Bestimmung von Laktose.

6. Soxhlets Methode zur Bestimmung von Maltose.

7. Brown, Morris und Millars Methode für Dextrose, Lävulose und Invertzucker.

8. Kjeldahls Methode für Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Maltose, Laktose und Galaktose.

9. Defrens Methode für Dextrose, Maltose und Laktose.

In allen diesen Methoden ist das Sulfat des Kupfers dasselbe, nämlich 34,639 kristallierten Kupfervitriol in 500 ccm, welches dasselbe ist, was Fehling ursprünglich vorgeschlagen hat.

Das Alkalitartrat und die Methode, welche von verschiedenen Chemikern angewandt wird, variert ganz verschieden.

Die gegenwärtige Arbeit über reduzierende Zucker war nur unternommen worden, um eine einheitliche Methode zu finden, die mit einem Schlage alle reduzierenden Zucker bestimmt, dies hat zufolge, daß die Lösungen eigens zubereitet werden müssen speziell für Saccharose, wenn diese anwesend ist. Die Zeit spielt hier auch eine Rolle, in welcher die Analyse ausgeführt werden soll; ebenso die Genauigkeit und die Einfachheit der Methode.

Kupfersulfat und Alkalitartrat (bekannt als Soxhletsche Lösungen) sind allgemein als die besten anerkannt, und sind meistens in Anwendung. In Amerika speziell sind diese Lösungen besonders allgemein angewandt und speziell für volumetrische Analysen.

Zwei Methoden sind speziell angewendet worden.

Die älteren Chemiker kochen direkt eine kurze Zeit.

Die jüngeren Chemiker so Brown, Morris, Miller, Kjeldahl und Defren gebrauchen ein Wasserbad und kochen auch längere Zeit. Kjeldahl macht die Reduktion in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Es zeigte sich beim Vergleiche, daß beim langen Kochen im Wasserbade die Reduktion nicht vollständig war sogar nach 15 Minuten, und daß Oberflächenoxydation größer war, als wenn man direkt kocht.

Deshalb wurde von ihnen die Methode der direkten Kochung angewandt.

Bereitung der Lösungen:

1. Die $CuSO_4$-Lösung muß 34,639 g kristallisiertes $CuSO_4$ von höchster Reinheit in 500 ccm enthalten.

Dieses Salz soll nur Spuren von Eisen enthalten.

2. Die Tartratlösung muß 173 g K-Na-Tartrat und 50 g Natriumhydroxyd in 500 ccm enthalten.

Es ist nicht nötig, die Lösung täglich frisch zu bereiten, wie es viele Forscher empfehlen.

Wenn ein Niederschlag entsteht, so filtriert man denselben ab, bevor man die Lösung benutzt.

Redners Erfahrung ist es jedoch, daß die Lösung keinen Niederschlag absetzt.

Der Vorgang der Analyse wird so erklärt:

25 ccm Kupferlösung und 25 ccm des Tartrates werden genommen, in ein Becherglas von 400 ccm gegeben und mit 50 ccm reduzierter Zuckerlösung versetzt, oder wenn kleinere Mengen verwandt werden, so gibt man Wasser zu so zwar, daß man das Volumen auf 100 ccm bringt.

Man erhitzt das Becherglas auf einer Asbestplatte über einem Bunsenbrenner, reguliert die Flamme, daß das Kochen in 4 Minuten eintritt, und kocht noch weitere 2 Minuten. Man bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte.

Man filtriert das Kupferoxydul sofort über Asbest in ein Porzellangefäß. Man wäscht das Kupferoxydul mit Wasser von 60°, dann mit Alkohol (10 ccm) und endlich mit 10 ccm Äther.

Man trocknet 30 Minuten lang in einem Wasserofen, kühlt im Exsikkator und wägt das Kupferoxydul. Diese Methode ist im Regierungslaboratorium in Washington ausgeübt worden und gab gute Resultate.

Große Vorsicht muß mit dem Asbest geübt werden. Der Asbest muß mit Salzsäure (1:3) durch 3 Tage gewaschen werden.

Wenn Dextrose oder Invertzucker allein vorhanden waren, waren die Resultate überraschend genau.

Wenn Invertzucker und Saccharose zugegen waren, so waren die Resultate nicht so ganz exakt, besonders bei sehr großen Mengen von Saccharose.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmte Redner seine Formeln, um die verschiedenen reduzierende Zucker zu berechnen, so zwar von einem Gewicht von Kupferoxydul.

Digitized by Google

In diesen Formeln ist:

$y = Cu_2O$;

x = reduzierender Zucker.

1. Dextrose:

$y = 0.5614 + 2,3484x - 0.001\,209x^2$.

2. Invertzucker:

$y = 0.2460 + 2,2747x - 0.001\,077x^2$.

3. Für Invertzucker und Saccharose (0,400 g total):

$y = 6,3886 + 2,2279x - 0,000\,9703x^2$.

4. Für Invertzucker und Saccharose (2,000 g total):

$y = 20,6600 + 2,2021x - 0,000\,9030x^2$.

Diese Formeln korrespondieren mit den 4 Tabellen, die Redner veröffentlicht.

Es zeigte sich, daß die Formeln nicht für alle reduzierende Zucker Anwendung finden können. Bis heute waren bloß die Faktoren für Dextrose, Invertzucker und Mischungen von Invertzucker und Saccharose bestimmbar.

Seine Versuche werden fortgesetzt, und er will sehen, ob man auch Maltose und Laktose nach dieser Methode bestimmen kann, eine Arbeit, die er in den nächsten Monaten fortsetzen will.

E. Zalinski: *„Fortschritte in der Zuckerindustrie in Polen und Rußland"*.

Redner schildert den Boden, die klimatischen Verhältnisse in Polen und anderen Provinzen Rußlands und erörtert den Ertrag an Rüben pro Hektar und Zuckergehalt der Rüben.

Polen zeigte die besten Resultate sowohl was Zuckergehalt betrifft, als auch in bezug auf Rübenertrag.

Die Kultur ist eine intensive, die fabrikativen Methoden auf sind der Höhe der Zeit und viele bedeutende Neuerungen sind nach dem Westen Europas von Rußland aus gekommen. Der Zuckergehalt wechselt zwischen 14,2% und 15,3% Zucker in der Rübe.

Sachs-Brüssel sagt, daß er sich mit den russischen Verhältnissen sehr eingehend beschäftigt hat. Die Erträge sind hoch, doch sehr wechselnd. Auch die Düngung in Rußland läßt zu wünschen übrig. Vielleicht, daß man in Rußland keine Ausgaben für Düngung machen will. Einer seiner Freunde behauptete ihm einmal, daß Rußland Zucker für die ganze Welt machen könne. Das glaube er nicht, denn dazu gehört eine viel bessere und ganz eindringliche Kultivation.

Zalinski erwähnt hierauf, daß seit letzten Jahren die Düngungsverhältnisse sich gebessert haben, doch auf schwarzen Böden wird keine Düngung angewandt, und es sei auch nicht notwendig. Er verweist auf die eingehenden Arbeiten von Dr. Januschenski. In Polen wendet man sehr viel Superphosphat an.

Pellet sagt, daß es in Rußland schwer sei, auf eine einheitliche Zusammenstellung der Daten zu bauen.

Jaksch-Dymokur: *„Über das Abblatten der Rübe"*.

Man sagte, daß das Abblatten der Rübe im allgemeinen schädlich sei. Er bestreitet dies. Wenn man in Böhmen abblättert, so geschieht es, weil man die Blätter als Futtermittel benötigt, und man nimmt nicht alle Blätter ab, sondern nur die größeren und die dichtesten, und man schafft dadurch Luft und Licht für die Rübe, welche dieselbe im Wachstum unterstützen können. Eine Schädigung des Zuckergehaltes findet Redner nicht. Wenn der Landwirt Futter braucht, so wird er stets abblättern.

Die gefaßte Resolution, das Abblatten zu verbieten, findet er gefährlich und bittet, die Resolution fallen zu lassen, weil man nur dadurch die Landwirte gegen die Fabrikanten aufreizen würde.

Strohmer-Wien bemerkt hierzu, daß der böhmische Landesverein für Agrikultur sich gegen das Abblatten der Rübe ausgesprochen hat. Eine solche Körperschaft muß doch wissen, was sie tut.

Stocklassa-Prag: Wenn das Abblatten mit Vorsicht geschieht, so ist es nicht schädlich, ja sogar nützlich. Redner stimmt Herrn Jaksch vollkommen zu. Er hat viele Analysen ausgeführt und gefunden, daß die abgeblätterten Rüben keinen geringeren Zuckergehalt haben, ja noch mehr Zucker aufweisen als die unabgeblätterten.

Zalinski sagt, daß man in Rußland auch abblattet, doch nur wenn die erste Vegetationsperiode vorüber ist.

Strohmer-Wien glaubt, daß eine gefaßte Resolution nicht zurückgenommen werden kann, und daß die Resolution nur von Nutzen sein könne.

Sachs-Brüssel meint, die Majorität hat sich in der 4. Sitzung einmal für die Resolution entschieden, und es geht doch nicht an, eine nochmalige Abstimmung vorzunehmen.

Der Präsident Maraini hält das Schlußwort und hofft, daß die Beratungen der 5. Sektion von großem Nutzen für die gesamte Zuckerindustrie sein werden. Er hofft, daß die gefaßten Resolutionen eine Verbesserung in vielen Richtungen herbeiführen werden.

Es sprachen und dankten dem Präsidenten:

1. für Belgien und Frankreich: Sachs-Brüssel;

2. für England und Amerika: Stein-Liverpool;

3. für Rußland: Zalinski;

4. für Österreich-Ungarn: Strohmer-Wien.

Hiermit wurden die Sitzungen des Kongresses geschlossen.

5. Sitzung.

A. Gröger-Prerau, Ing.-Chem.: *„Über Raffinerieausbeuten"*.

Die Höhe der Ausbeute einer Raffinerie an netto weißer Ware hängt vornehmlich von drei Faktoren ab:

1. Von der Zusammensetzung des zur Verarbeitung gelangenden Rohzuckers.

2. Von der Größe des während des Raffinationsprozesses stattfindenden Zucker- bzw. Polarisationsverlustes.

3. Von der Menge und Reinheit der resultierenden Restmelasse.

In Besprechung dieser Faktoren an der Hand des Redner zur Verfügung stehenden Zahlenmaterials ergab sich in Kürze folgendes:

Zu 1. Die Zahlen für die Zusammensetzung des Einwurfes sind von verschiedenen Fehlerquellen beeinflußt. Von den Differenzen zwischen den bei den üblichen Handelsanalysen, sowie von Feh-

Digitized by Google

lern bei der Probenahme, und durch die nicht in Berücksichtigung gezogenen Lagerungsverluste. Nach einem angeführten Beispiel ergab sich daraus in Summa eine Differenz von —0,274% gegenüber dem bezahlten Rendement.

Es ist ferner um so schwieriger, eine Weißausbeute gleich dem Rendement zu erzielen, je höher dieses unter sonst gleichen Umständen ist. Daher ist, wenn die sonstigen Verhältnisse dies gestatten, die Verarbeitung von niedrig rendierendem Zucker und besonders auch von Nachprodukten von Vorteil.

Eine Ausbeute gleich dem Rendement ist weiter nur bis zu einer gewissen Höhe des Verhältnisses von Asche zu organischem Nichtzucker möglich, und es weisen diesbezüglich die mährischen Rohzucker im Vergleich zu denen Böhmens und Deutschlands die günstigere Zusammensetzung auf.

Einen nachteiligen Einfluß auf die Ausbeutemöglichkeit übt endlich auch die Erscheinung aus, daß im Laufe der Jahre bei annähernd gleichem Rendement die Polarisation der Rohzucker einen ersichtlichen Rückgang zeigt.

Zu 2. Die Manipulationsverluste an Zucker betrugen als Minimum im Durchschnitt von vier Jahren ohne Osmose 0,87% der eingeführten Polarisation. Einfluß auf die Höhe derselben nehmen besonders die Intensität der Osmose, die Höhe der Temperatur, welcher die Zwischenprodukte ausgesetzt sind, und die Menge der Füllmasse aller Kochungen.

Zu 3. Die Menge der Melasse hängt bei gleichem Quotienten von der Menge des in den Betrieb eingeführten Nichtzuckers und von der Höhe des Zuwachses an solchem während des Betriebes ab. Letzterer beträgt nach L i p p m a n n 0,36%, nach R o y d l 0,5 und 0,35%, während Redner nur einen solchen von 0,14—0,17% konstatieren konnte.

Die Höhe des Melassequotienten hängt vornehmlich und in allererster Linie von dem Gehalt derselben an rechtsdrehenden Substanzen ab, welche nicht Rohrzucker sind. Diese werden teils als solche durch den Einwurf in den Raffineriebetrieb eingeführt, teils entstehen sie während desselben aus der Saccharose unter dem Einflusse der Wärme (die Überhitzungsprodukte H e r z f e l d s).

In Zusammenfassung des Gesagten ergibt sich, daß der besprochene Betrieb im Durchschnitt von 6 Jahren bei der alten Reservenarbeit mit mäßiger Osmose und im Durchschnitt von 4 Jahren nach Einführung eines modernen Nachproduktenverfahrens (F r e i t a g) ohne jede Osmose sehr annähernd das Aschenrendement ausbrachte.

Eine andere Raffinerie erzielte bei höchst intensiver Osmose im Durchschnitt von 14 Jahren eine Ausbeute von 1,56% über Rendement, dies bei einem Nichtzuckerverhältnis von 1 : 1,24 und folgenden Verlusten: in Melasse und Osmosewasser 0,56 + 1,91 = 2,47% und durch die Manipulation 1,88%.

Dr. E. V i v i a n i und Dr. D. G a l e a t i: *„Über die Bestimmung des Rohrzuckers in der italienischen Zuckerrübe"*.

Wenn auch die wässerige Extraktion in der Kälte jetzt als die exakteste Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers in der Zuckerrübe anerkannt wird, so hielten die Referenten eine Bestätigung der in anderen Ländern erhaltenen Ergebnisse für italienische Rüben wegen der so verschiedenen Klima- und Bodenverhältnisse für angebracht. Während zweier Kampagnen verglichen sie die verschiedenen Bestimmungsmethoden und folgten dabei streng den von P e l l e t gegebenen Vorschriften (H. P e l l e t, Dosage du sucre crystallisable dans la betterave. Nancy 1893). Folgende Tabelle enthält die hauptsächlichsten Resultate:

Analysen-Methoden	Bestimmung Nr. 80 Bx Grad 12,0—14,6 Nichtzucker des Saftes 2,9—3,4 %	Bestimmung Nr. 70 Bx Grad 13—16 Nichtzucker des Saftes 2,1—8,4 %	Bestimmung Nr. 60 Bx Grad 15,6—17,7 Nichtzucker des Saftes 2,1—3,5 %	Bestimmung Nr. 50 Bx Grad 17,4—20,1 Nichtzucker des Saftes 1,8—2,6 %	Bestimmung Nr. 50 Bx Grad 17,3—20 Nichtzucker des Saftes 2—2,4 %
Alkoholische Extraktion . . .	Zucker 8,6	Zucker 10,20	Zucker 12,40	Zucker 14,60	Zucker 16,00
Warme alkoholisch. Digestion	„ 8,45	„ 10,20	„ 12,30	„ 14,70	„ 16,00
Kalte alkoholische Digestion	„ 8,50	„ 10,20	„ 12,40	„ 14,75	„ 16,10
Warme wässerige Digestion . .	„ 8,60	„ 10,35	„ 12,45	„ 14,60	„ 16,00
Kalte wässerige Digestion . .	„ 8,60	„ 10,30	„ 12,40	„ 14,60	„ 16,00

Schon P e l l e t hat gezeigt, daß die oben genannte Methode innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Resultate gibt, wie die anderen Methoden. Die Tabelle der Verff. bestätigt dies, sie zeigt, daß besonders ein oft gemachter Einwand nicht zutrifft, das basische Bleiacetat fälle in wässeriger Lösung die optisch aktiven Begleitstoffe des Zuckers nicht aus. Man erkennt aus der Übersicht, daß auch ein höherer Nichtzuckergehalt des Saftes keinen Unterschied in den Ergebnissen der verschiedenen Methoden bedingt.

Bei Anwendung der Schnellmethode nach K r ü g e r und L e D o c t e mit den von diesen angegebenen Apparaten erhielten die Verff. regelmäßig Resultate, die von der P e l l e t schen Methode um 0,20—0,35% abwichen. Der Widerspruch klärte sich folgendermaßen auf: Zu den abgewogenen 26,048 g des Rübenbreies ist nach der Vorschrift von K r ü g e r und L e D o c t e ein Volumen von 78,14 ccm der Bleiacetatlösung hinzuzufügen. Bei den italienischen Rüben dagegen sind nur 76,32 ccm der Bleilösung zuzusetzen, da bei ihnen

Digitized by Google

26,048 g Substanz 23,68 ccm Saft liefern (23,68 + 76,32 = 100). Dieses Saftvolumen in dem Normalgewicht ergibt sich aus folgender Gleichung, welche die Verff. festgestellt haben nach Grundlage der Zusammensetzung der italienischen Rüben, gegenüber dem Saft, der in denselben einen durchschnittlichen Gehalt von 97% und ein spez. Gew. von 1,067 hat.

$$v = \frac{26048 \times 97}{100 \times 1,067} = \text{ccm } 23,68.$$

Folglich darf man bei den italienischen Rüben das Verhältnis des Volumens der Bleiacetatlösung zu dem Substanzgewicht nicht zu 78,14/26,048 = 3,00 setzen, sondern man muß dafür 76,32/26,048 = 2,93 nehmen.

Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse konnten die Verff. auch die Schnellmethode mit den anderen in Einklang bringen.

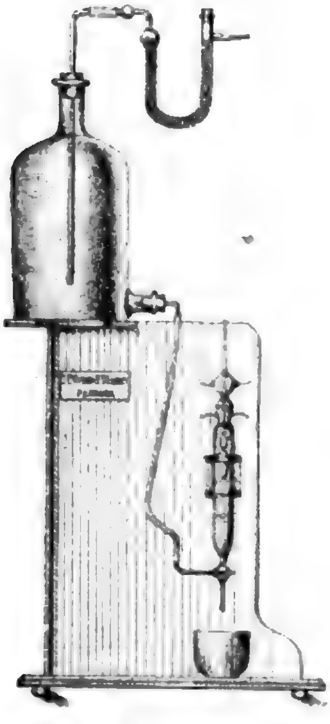


Fig 1.

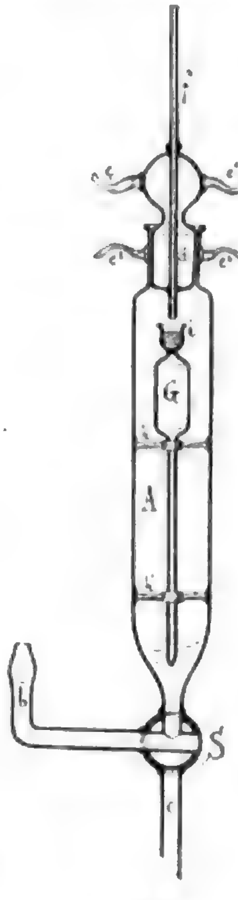


Fig. 2.

D i e s e l b e n: *„Neuer Apparat zur Bestimmung des Zuckergehaltes in der Zuckerrübe"*.

Für die Bestimmung des Zuckers nach der im vorstehenden Referat erwähnten Schnellmethode haben Verff. einen Apparat konstruiert, dessen Gesamtansicht durch Fig. 1 gegeben ist. Der charakteristische Teil desselben (Fig. 2) besteht: 1. aus einem Gefäß A mit dem Dreiwegehahn S, der nach Belieben eine Verbindung mit dem Rohr b oder mit dem Abflußrohr c gestattet. Das Gefäß ist oben mit einem Glasstopfen D versehen, der von einem engen Röhrchen f durchsetzt wird. Der feste Verschluß wird durch Gummiringe gesichert, die über den Stäbchen e zu befestigen sind. 2. aus einem Schwimmer G, der in den Führungen h beweglich ist. Das obere Gefäß i enthält Quecksilber.

Die Funktion des Apparates ist folgende: Man läßt aus dem oberen Gefäß (siehe Fig. 1) durch den Hahn S Bleiacetatlösung zufließen. Dies geschieht so lange, bis der Schwimmer in Tätigkeit tritt und durch das Gefäß i einen Quecksilberverschluß bewirkt. Der Flüssigkeitsdruck wird dadurch konstant gehalten, daß die obere Flasche in bekannter Weise nach M a r i o t t e eingerichtet ist. Die Lösung läßt man dann nach Drehung des Hahnes S durch das Rohr c abfließen. Man kann so automatisch zu dem Rübenbrei, welcher sich in der Schale unter der Bürette befindet, eine ganz bestimmte Menge Flüssigkeit zutreten lassen. Auf dem Apparat ist außerdem das Gewicht der Rübensubstanz angegeben, welches zu verwenden ist.

A u l a r d - Genappe: *„Über Kochung und Entzuckerung"*.

Redner passiert Revue über die bekannten Verfahren der Ausbringung des Zuckers aus Füllmassen.

Seit dem Jahre 1891 beobachtet er genau alle Verfahren und findet bloß einige noch in Anwendung, so z. B.:

1. Das Verfahren von W u l f f.
2. Die Verfahren von R a c y m a e k e r s und S t e f f e n, so das erste, wo die Füllmasse direkt in dem Apparate bleibt, das zweite, wo in die Füllmasse in ein Gefäß mit doppeltem Boden kommt.
3. Verfahren von R e b o u x, F r e i t a g G r o ß e u. a., welche in der langsamen Kochung der niederen Produkte besteht, in einer Kochpfanne mit innerem Rührwerk.
4. Verfahren von H u c k e und L a u k e, welche teilweise in der Kochung in dem Apparate bestehen, und die Beendigung in einem Malaxeur geschieht, der geschlossen ist, und mit einer Luftpumpe in Verbindung steht.
5. Andere ähnliche Verfahren, welche ähnlich eingerichtet sind.

Er will keine Vergleiche anstellen, doch muß er sagen, daß alle Verfahren gut sind, wenn sie richtig angewandt werden, und sie geben stets Z u c k e r und M e l a s s e.

Redner hat mit großem Erfolge die Verfahren von R. R a c y m a e k e r s und S t e f f e n angewandt sowohl in Frankreich als auch in Belgien und ist ein ausgesprochener Freund dieser Verfahren. Doch auch mit F r e i t a g s Verfahren hat er gute Resultate erzielt.

Mit dem ersten Verfahren erzielte er einen Reinheitsquotienten in der Melasse von 59—61.

Redner hat seit 20 Jahren Vergleiche angestellt zwischen den verschiedenen Verfahren vom rein industriellen Standpunkte.

Diese Erfahrungen will er erörtern:

Der Apparat L e x a - H e r o l d findet nicht seinen Beifall, trotz seiner großen Fläche ist die Wärmeverteilung in den Füllmassen eine minder günstige zu nennen, als in den vertikalen Apparaten.

Redner vergleicht ferner die vertikalen und die horizontalen Apparate und kommt zu dem Schlusse, daß die vertikalen die besten seien.

Nicht der Kocher an der Pfanne ist der Künstler, sondern der Apparat, den man ihm anvertraut. Es besteht keine „Kunst im Kochen". Gibt man

Digitized by Google

dem Kocher einen Apparat mit einer großen Heizfläche, so kocht der Apparat allein. Das Kochen beruht nämlich auf rein physikalischen, mechanischen und chemischen Prinzipien.

Das Wort nahmen Pellet, Aulard, Grière und Fischmann, welche sich im großen und ganzen mit dem Redner einverstanden erklären.

K. C. Neumann-Prag: „*Enthielten die Rüben der Kampagne* 1905—1906 *neben der Saccharose noch andere hochpolarisierende Substanzen?*"

Es ist bekannt, daß oft Rüben eine höhere Polarisation zeigen als die merklichen Ausbeuten in den Rohzuckerfabriken. Oft ist die unrichtige Zuckerbestimmung in den Rüben der Grund dieser Differenz. Oft ist schlechtes Musternehmen der Rübenschnitte und Säfte Schuld.

In der letzten Kampagne wurde Redner darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Fabrikation, am meisten bei geraden Würfeln und Granulated, die Abläufe eine ungewöhnlich hohe Polarisation und eine große Menge Raffinose (bis 3%) aufwiesen.

Redner glaubte, sofort behaupten zu können, daß die Raffinose schon in den Rüben enthalten sein und sich in den Rübensäften zeigen müsse.

Redner hat in einigen Gegenden Böhmens Versuche angestellt.

Der Zweck seiner Analysen war, zu konstatieren, ob die direkte Polarisation des Rübensaftes mit dem Zuckergehalt nach Clerget übereinstimmt, und im negativen Falle wie viel die Rüben an Raffinose enthalten?

Der Saft wurde saccharifiziert und in einem Kolben von 50 ccm abgemessen, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, zu 100 ccm gebracht filtriert und polarisiert. Es wurde der Reinheitsquotient ausgerechnet, aus dessen Höhe man auf ausgereifte Rüben schließen konnte.

Zucker wurde nach Clerget bestimmt. Es ergab sich zwischen der direkten Polarisation und der Bestimmung des Zuckers nach Clerget eine Differenz zwischen 0,32—0,40%.

Redner hat 3 Versuchsreihen ausgeführt. Die erste Versuchsreihe zeigte Unterschiede —0,32 bis —0,43%, die zweite —0,27 bis — 0,48%, die dritte —0,33 bis — 0,55% und bei allen 15 Bestimmungen, welche zu verschiedener Zeit unter Anwendung verschiedener Methoden und Rechnungsformeln bei den frischen Rüben, deren Saftpolarisation zwischen 18,9—22,3% variierte, unternommen wurden, betrug die Differenz zwischen der direkten Polarisation des Saftes und dem Zuckergehalt nach Clerget nach Ausschließung der Grenzresultate —0,35 bis —0,44%.

Durch diese Versuche bewies Redner, daß die Ursache der Differenzen nicht in dem analytischen Gange der Untersuchung zu suchen waren, sondern in dem eigentümlichen Charakter der Rüben, welche in der Kampagne 1905/06 eine ungewöhnliche Menge von rechtsdrehenden Bestandteilen enthalten haben. Redner hofft, daß in naher Zukunft über die Unterschiede und die Ursachen der Zerstörung oder die Anhäufung der raffinoseähnlichen in dem Zuckerfabriksbetriebe nähere Aufklärung bringen wird.

G. Carnielli-S. Vito al Tagliamento: „*Über die schnelle Keimung des Rübensamens*".

Redner schildert seine Vorschläge, die Rübensamen rasch zur Keimung zu bringen, und erwähnt meistens die in Deutschland wohl bekannten Methoden.

Dr. Julius Stoklasa: „*Über die Enzyme der Zuckerrübe*".

Aus unseren Beobachtungen ergibt sich heute als feststehend, daß wir im Zuckerrübenorganismus nachstehende Enzyme isoliert haben und zwar: 1. die Oxydase, 2. die Invertase und 3. die glykolytischen Enzyme.

Die glykolytischen Enzyme, welche als Atmungsenzyme zu betrachten sind, werden von dem lebenden Protoplasma sowohl bei der normalen als auch anaeroben Atmung der Zuckerrübe ausgeschieden.

Die glykolytischen Enzyme riefen in zahlreichen Fällen augenblickliche, alkoholische Gärung hervor, welche ihren Kulminationspunkt in 6—8 Stunden erreicht hatte.

In der angeschlossenen Tabelle finden sich die Resultate unserer Beobachtungen der Wirkung von Enzymen in reiner Glukoselösung. Als Antiseptikum wurden 1—2% Salicylsäure verwendet.

Die Gärung der Enzyme zeigt bei vollständigem Zutritt von Luft, sobald sie länger als 24 Stunden dauert, eine Entwicklung von Wasserstoff, und zwar sind wir imstande, in dem entweichenden Gase neben Kohlendioxyd auch Wasserstoff zu konstatieren.

Durch unsere Forschungen ist es uns gelungen, den Nachweis zu erbringen, daß der Abbau der Kohlenhydrate mit der Bildung der Milchsäure und

Tabelle

Enzym aus der Zuckerrübe. Temperatur 25° Verwendet wurden stets 10 g des Enzyms.

Lösung, in der die Gärung vor sich geht	Verwendetes Antiseptikum	Dauer der Gärung in Stund.	Gefundene Menge des $C_3H_6O_3$ in g	Gefundene Menge des CO_2 in g	Gefundene Menge des C_2H_5OH in g	Gefundene Menge des $C_2H_4O_2$ in g
15% Glukoselösung	1% Salicylsäure	68	0,23	0,862	0,800	0,196
15% „	1% „	59	0,36	0,813	0,793	0,182
15% Fruktoselösung	1% „	60	0,12	0,400	0,296	0,093
15% Glukoselösung	2% „	38	0,08	0,386	0,289	0,014
15% „	2% „	54	0,09	0,268	0,245	0,022
15% „	1% „	44	0,08	0,310	0,360	0,011
15% „	1% „	48	0,04	0,340	0,364	0,018

Digitized by Google

derjenigen des Alkohols und des Kohlendioxyds nicht abgeschlossen ist, sondern, daß bei Sauerstoffzutritt auch immer Essigsäure entsteht.

Wir haben ferner die Bildung von Ameisensäure nachgewiesen, was von besonderem Interesse ist. Aus der Ameisensäure bildet sich bei der Abspaltung von Kohlendioxyd schließlich Wasserstoff. Der Wasserstoff, welcher bei der Degradation der Kohlenhydrate und zwar durch die Wirkung der Enzyme als Endprodukt entsteht, geht in statu nascendi durch Oxydation zum großen Teil in Wasser über. Es ist ganz gut wahrscheinlich, daß dem Wasserstoff, der in statu nascendi bei der Spaltung der Kohlenhydrate[1]) entsteht, in der chlorophyllhaltigen Zelle eine bedeutungsvolle Funktion bei der Assimilation des Kohlendioxyds zugewiesen ist; es ist die Möglichkeit der Bildung von CH_2O durch Reduktion des CO_2 nach der Formel:

$$CO_2 + 4H = CH_2O + H_2O$$

nicht ausgeschlossen.

Wir erklären daher nochmals, wie wir in anderen Arbeiten wiederholt hervorgehoben haben, daß wir die Möglichkeit der Bakterienwirkung und ihre Konsequenzen stets im Auge behalten haben, und daß die von uns durch Enzyme hervorgerufenen Gärungsprozesse in einer Zeitdauer absolviert waren, innerhalb welcher die Bakterien noch gar keine Wirkung oder doch nur eine ganz unverhältnismäßig geringe zu erzielen vermocht hätten.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß im Zuckerrübenorganismus nachstehende glykolytische Enzyme vorhanden sind:

1. Laktolase, welche die Hexosen in Milchsäure spaltet. Buchner nennt das Enzym Laktacidase.

2. Die Alkoholase, welche eine alkoholische Gärung verursacht.

3. Acetolase, welche die Essigsäurebildung hervorruft. Buchner nennt das Enzym Glukacetase, und endlich

4. Formilase, welche die Ameisensäurebildung bewirkt.

Dr. H. Claassen-Dormagen: *„Über die neuesten Fortschritte in der Saftgewinnung aus Rüben.“*

Die neueren Verfahren zur Verbesserung der Saftgewinnung suchen ihr Ziel entweder bei Beginn oder am Schlusse des Saftgewinnungsprozesses zu erreichen. Alle Verfahren, welche zu Anfang der Saftgewinnung einsetzen, beruhen auf der Einwirkung der Wärme auf die zerkleinerten Rüben. Diese Erwärmung sucht man möglichst schnell auszuführen und glaubt, dadurch die Saftgewinnung zu beschleunigen und reinere Säfte durch Koagulation des Eiweißes in den Zellen zu erzielen.

Aus dem Verhalten der Rübenzellen bei der Erwärmung geht nun aber hervor, daß eine schnelle oder plötzliche Einwirkung der Wärme kaum eine andere Wirkung hervorrufen kann, als die Erwärmung der Schnitzel bei der üblichen Diffusionsarbeit. Der Saft kann aus den Zellen erst nach ihrer Abtötung gewonnen werden, also nachdem sie eine Temperatur von 55—60° angenommen haben. Diese Temperatur liegt so wenig von der Gerinnungstemperatur des Eiweißes (70—75°) entfernt, daß in der kurzen Zwischenzeit der Anwärmung von 60° auf 70—75° weder merkliche Mengen Zucker, noch Nichtzucker ausgelaugt werden. Tatsächlich ist bisher auch niemals der Beweis erbracht, daß mehr Eiweiß bei plötzlicher Erhitzung in den Schnitzeln bleibt; aus den Analysen, die bekannt sind, kann man keinen Unterschied in dieser Beziehung finden.

Mehr Erfolg darf man von den Verbesserungen am Schluß der Saftgewinnung erwarten, nämlich von der Wiederverwertung der Diffusionsabwässer. Bei Rückführung dieser wird die Berührung der ausgelaugten Schnitzel mit Wasser, also eine stärkere Auslaugung von Nichtzuckerstoffen vermieden, so daß reinere Säfte gewonnen werden. Außerdem werden dabei die sonst in den Abwässern verloren gehenden Mengen Zucker und löslichen Nichtzuckerstoffe in den Preßlingen gewonnen, welche somit ein wertvolleres Futter als bisher bilden. Ganz besondere Vorteile bietet dieses Verfahren in Fabriken, welche die Preßlinge trocknen und guten Absatz für die Trockenschnitzel haben. Innerhalb der praktisch gegebenen Grenzen kann man in solchen Fabriken größere Mengen Trockenfutter von höherem Zuckergehalt herstellen. Für viele Fabriken ist die Beseitigung der Diffusionsabwässer an und für sich eine Lebensfrage, die auf diese Weise nicht nur ohne Kosten, sondern sogar mit Vorteil gelöst werden kann.

Sektion VI B.

Gärungsgewerbe, mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung.

3. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Effront.

E. Guillaume-Paris bespricht sein neues Verfahren und seinen neuen Apparat zur Läuterung alkoholischer Flüssigkeiten.

Prof. Dr. Hahn-Kapstadt spricht hierauf: *„Über die Gärung des Traubenmostes in warmen Klimaten mit besonderer Berücksichtigung der Weinbereitung in Südafrika“.*

Der Weinbau wurde 1653 vom Kap durch den ersten Gouverneur eingeführt. Die Reben wurden vom Rhein und aus Frankreich bezogen. Der erste Muskatellerwein wurde 1659 gekeltert. Im Jahre 1681 wurde der erste Branntwein aus Wein dargestellt. Im Jahre 1710 wurde der erste Kapwein nach Java und Europa exportiert.

1687	betrug die Anzahl der Weinstöcke	500 000
1710	„ „ „ „ „ „	2 729 300
1821	„ „ „ „ „ „	22 400 000
1900	(letzter Zensus)	78 574 124

Das mit Wein bepflanzte Areal ist ungefähr 28 000 Acres. Da der Westen der Kapkolonie einen warmen, trockenen Sommer, der Osten aber einen warmen, feuchten Winter hat, beschränkt sich der Weinbau auf den Westen der Kapkolonie und zwar auf die Küstendistrikte in der Nähe von Kapstadt, wo die Weinberge nicht der Bewässerung

[1]) Daß Wasserstoff und häufig auch Methan bei der Zersetzung der Kohlenhydrate entstehen, und zwar durch Einwirkung der Schizomyceten, Mucorarten usw., ist bekannt.

Digitized by Google

bedürfen, und auf einige angrenzende Binnendistrikte, wo die Trauben ohne Bewässerung nicht zur Reife kommen.

Der Export von Kapwein ist jetzt sehr gering, während er im Anfang des vorigen Jahrhunderts bedeutend war. Von 1815—1822 wurden vom Kap nach England 18 939 tons Wein importiert, während in demselben Zeitraum aus Frankreich nur 11 211 tons nach England importiert wurden.

Oidium herrscht auch am Kap, und die Phylloxera wird bald den letzten alten Weinstock zerstört haben. Die zerstörten Weinberge werden mit veredelten amerikanischen Reben neubepflanzt. Die Weine der neuen Anlagen sind in Qualität nicht wesentlich verschieden von denen der alten Weinberge, aber die Produktion ist viel größer als früher. In den Küstendistrikten ist der Ertrag der Weinberge im Durchschnitt $86^1/_2$ Hektoliter pro 10 000 Weinstöcke und in den Binnendistrikten das Doppelte.

Bis 1880 wurden am Kap ausschließlich Süßweine und sherryartige Weine gemacht mit 18 bis 20% Alkohol. Seit 1880 werden in den Küstendistrikten leichte Weißweine und leichte Rotweine gemacht, da man die alte Art der Weinbereitung aufgegeben hat, welche vorzugsweise in der Hinzufügung von Weinspiritus zu dem halbvergorenen Most bestand.

Jetzt bemüht man sich, durch passende Kühlvorrichtungen die erste stürmische Gärung, welche etwa 8 Tage dauert, zu verlangsamen und den Wein in kühlen Kellern ausreifen zu lassen. Natürlich muß die größte Reinlichkeit in allen Operationen sorgfältig beachtet werden, um der bei der hohen Mittsommertemperatur stets drohenden Essiggärung vorzubeugen und die Essigfermente fern zu halten.

Es werden nun am Kap leichte Weißweine und Rotweine gewonnen, welche in der Totalsäure, flüchtigen Säure, Alkoholgehalt und Extrakt den Rheinweinen gleichen und sehr süffig sind. Dieselben haben aber nur wenig Bukett. Der Autor ist der Ansicht, daß die Weinbereitung noch bedeutend verbessert werden kann, wenn Mittel und Wege gefunden sind, um die erste Gärung noch mehr zu verlangsamen, und wenn der Wein in noch kühleren Kellern ausreifen kann.

In den Binnendistrikten ist der Zuckergehalt des Mostes so hoch — von 22—27% —, daß dort nur Süßweine gemacht werden können. In den Binnendistrikten werden viele Rosinen gewonnen.

Ph. Malvezin - Bordeaux spricht hierauf: „*Über die Rolle und den Einfluß der Diastasen auf die Krankheiten der Weine*".

Verf. erinnert zunächst an zwei von den im Jahre 1904 entdeckten Diastasen und zwar die Pastorase und die Mannitase. Er gibt der Ansicht Ausdruck, daß für jede Gärungsform eine bestimmte besondere Diastase zu finden sei. Malvezin berührt die Arbeiten Woods und Loews über die Anwesenheit oxydierender Diastasen in kranken Reben und bemerkt, daß er bei Anwesenheit von Coxylis die Steigerung des Gehalts oxydierender Diastasen beobachten konnte.

Van Laer verliest ein Memorandum de Geyters: „*Über die Mahlung der Malzprobe für Handelsanalysen*".

Er bemängelt auf Grund eigener Erfahrungen die Fehler der Seckmühle, welche der letzte Kongreß als einheitliche Laboratoriumsmühle bestimmt habe. Seine weiteren Vorschläge gipfeln in einer Vereinheitlichung der Malzanalyse, wozu Clees-Wien bemerkt, daß die gegenwärtige Tagung nicht der geeignete Ort für diese Angelegenheit sei, da die Sektion VI B. nur sehr wenige dem Brauereigewerbe angehörende Teilnehmer habe. Die wichtigsten Persönlichkeiten, die für die einheitliche Regelung der Methoden der Malzanalyse in Frage kämen, seien nicht beim Kongreß anwesend.

Zum Schluß der sehr weitschweifigen Debatte wird es van Laer anheimgestellt, sich mit den Brauereiversuchsstationen ins Einvernehmen zu setzen, um sie zu veranlassen, eine permanente internationale Kommission zur einheitlichen Regelung der Malzanalyse einzusetzen. Van Laer wird der nächsten Sitzung der Sektion entsprechende Vorschläge machen.

Elion - Amsterdam berichtet hierauf: „*Über seine zwanzigjährigen Erfahrungen bei der fabrikmäßigen Herstellung der Reinhefe*".

Er erklärt die von ihm zur Anwendung gebrachten Apparate.

Effront - Brüssel berichtet hierauf: „*Über die diastatischen Wirkungen des Bacillus subtilis*".

Nach einer längeren Diskussion wird die Sitzung geschlossen.

4. Sitzung.

Präsident Prof. Gayon - Bordeaux:

Boidin verliest eine Arbeit von Boidin und de Lavallée: „*Über die Bestimmung der Menge der in der Körnerfrucht enthaltene vergärbaren Substanz*".

Die Verff. bemerken einleitend, daß bisher nicht eine genügend exakte Methode bekannt war, die es gestattete, den industriellen Wert der zur Spiritusfabrikation verwendeten stärkehaltigen Substanzen zu bestimmen. Diese Tatsache, auf die besonders durch Willy und Krug aufmerksam gemacht haben, ist auch von Delbrück in der letzten Auflage des Lehrbuches von Maercker (1903) betont worden. Die hauptsächlichen Fehlerquellen bei der quantitativen Bestimmung der Stärke sind folgende: 1. gelangt stets eine gewisse Menge unvergärbarer Substanzen als Stärke zur Bestimmung, und 2. zerstört man eine gewisse Menge von Saccharose bei der Hydrolyse des Dextrins durch Säure.

Da die Verff. häufig derartige Analysen durchzuführen haben, und da sich bei der Durchführung dieser Analyse durch verschiedene Laboratorien stets Differenzen ergaben, bemühten sie sich, eine bessere Methode zu finden, deren Prinzip im nachstehenden angegeben ist: Die Körner werden in ganzem oder in geschrotetem Zustande unter Zusatz organischer oder anorganischer Säure während kurzer Zeit gekocht. Man unterbricht diese Operation, wenn die Stärke lösbar geworden ist. Der erhaltene Brei wird in einen Kolben gebracht, den man mit einem Wattepfropfen versieht und dann sterilisiert. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Säure mit Alkali und setzt dann der neutralisierten Masse

Digitized by Google

Reinhefe zu. Die weitere Bestimmung erfolgt in der bisher üblichen Weise.

Monti-Turin spricht: *„Über die Konzentration von Weinen und Mosten auf kaltem Wege"*.

Marbach-Wien bespricht: *„Die Schwierigkeiten, Preßhefe nach den südlichen Ländern zu senden"*. Es sei auch nicht angängig, die Preßhefe zu trocknen, da sie viel von ihrer Triebkraft hierbei verliere und häufig überhaupt nicht in getrocknetem Zustande verwendbar ist. Die verschiedenen Backpulver lockern wohl den Teig; es fehle ihnen jedoch die vielfachen enzymatischen Wirkungen der Hefe, die das Gebäck verdaulich machen. Verf. empfiehlt, bei der Preßhefefabrikation in südlichen Ländern nicht von stärkehaltigen Stoffen, sondern von zuckerhaltigen Stoffen auszugehen. Dazu braucht man noch die nötige Stickstoffmenge in Form von Eiweiß, Pepton und Amid zuzumischen, um eine geeignete Nährlösung für Aussat und Vermehrung der Hefe zu haben. Als zuckerhaltige Substanz würde man am bequemsten Rohr- resp. Rübenzucker verwenden können. Da jedoch diese Zucker fast in allen Staaten mit einer Konsumsteuer belastet sind, so wäre es Sache der betreffenden Staaten, Steuerfreiheit für diesen doch nicht zum Konsum gelangenden Zucker zu gewähren und dadurch die Vorbedingungen für neue Preßhefeindustrie zu schaffen. Gegenwärtig steht als steuerfreie zuckerhaltige Substanz nur die Melasse zur Verfügung, die Melasse muß entsprechend vorbehandelt werden. Auch Trockenschlempe in Lösung gebracht, sterilisiert und geklärt, bildet ein gutes Hefenährmittel. Sobald man den Bedarf nach derartigen Extrakten einstellt, würde sich in den Ländern, wo das Rohmaterial vorhanden ist, eine diesbezügliche Industrie entwickeln und den Bedarf reichlich decken. Auch Kleie und alle Arten Hülsenfrüchte würden sich zur Herstellung durch Extrakte eignen und in ausgezeichneter Weise auch Bierhefe, worauf zuerst Emil Bauer aufmerksam gemacht hat. Verf. empfiehlt schließlich die Errichtung kleiner, einfach eingerichteter Hefefabriken nach diesem Verfahren in den südlichen Ländern, wodurch die Gefahren weiter Transporte der Hefe in heißen Klimaten vermieden würden.

L. Rivière-Paris spricht: *„Über die Verarbeitung der Nebenprodukte der Spiritusbrennereien auf nassem Wege"*.

Redner geht von der Verwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure aus, die jetzt nach neuer Methode in großen Menge zu für die Industrie annehmbarem Preise hergestellt werden kann. Die Kieselfluorwasserstoffsäure benutzt er zur Extraktion des Kaliums. Rivière schlägt ferner vor, an Stelle der Melasse die vergorenen Flüssigkeiten selbst, bevor dieselben destilliert werden, dieser Behandlung zu unterwerfen.

E. Barbet-Paris spricht hierauf: *„Über die Gewinnung von Glycerin aus den Trestern der Spiritusfabrikation."*

Nach der Destillation werden die Trester eingedampft. Man läßt hierauf die Pottasche resp. das Kaliumtartrat (wenn es sich um Weintrester handelt) auskristallisieren und konzentriert so weit als möglich. Der auf diese Weise erhaltene Sirup wird mit ungebranntem Kalk in Pulverform vermischt, wodurch man ein granuliertes Gemenge erhält. Dieses wird so gut als möglich mit denaturiertem Alkohol ausgelaugt. Der glycerinhaltige Alkohol wird abdestilliert und fast vollständig wieder gewonnen; das Glycerin sammelt sich am Boden des Apparates. Es wird hierauf gereinigt und konzentriert. Das „Gärungsglycerin" ist etwas süßer, wie das durch Verseifung der Fette gewonnene Produkt.

5. Sitzung.

Präsident Zecchini.

Ph. Malvezin-Bordeaux: *„Die Technik der Pasteurisation der Weine"*.

Verf. erwähnt, daß die Pasteurisation des Weines einwandfreie Resultate liefert, wenn man die in Flaschen abgefüllten Weine pasteurisiert, wie es Pasteur angegeben hat. Der Vortragende bespricht hierauf eine neuartige Anordnung, die er anwendet, um beim Pasteurisieren günstige Resultate zu erzielen. Ferner bespricht der Verf. den Einfluß der verschiedenen Metalle auf den Wein. An diesen Vortrag schließt sich eine längere Diskussion, worauf Malvezin noch einen Vortrag über die künstliche Alterung des Weines hält. Der Verf. erinnert zunächst daran, daß die künstliche Alterung der Weine von Jahr zu Jahr an Bedeutung gewinnt. Sein Vater, Ph. Malvezin, habe bereits vor langen Jahren gemeinsam mit Villon versucht, mit Hilfe von Ozon, sauerstoffhaltigem Wasser und reinem Sauerstoff, ein Verfahren zur künstlichen Alterung der Weine zu finden. Verf. bespricht hierauf die verschiedenen bisher angewendeten Verfahren und zeigt, daß man heute im Großen dieselben Resultate erzielen kann, wie früher im Kleinen. Außerdem beschreibt er verschiedene Apparate, die insbesondere den Bukettverlust verhindern sollen.

Mestre-Bordeaux spricht über: *„Studien, betreffend die Pasteurisierung alter und neuer Weine"*.

Verf. hat Versuche mit mehr als 2000 Weinsorten durchgeführt, wobei er auch in der Lage war, die Weine einzelner belgischer Weingärten Dezennien hindurch analytisch zu beobachten. Auf den eigentlichen Gegenstand seines Vortrages übergehend, bemerkt der Verf., daß die Pasteurisierung zumeist bei kranken Weinen angewendet wird, weshalb sich die diesbezüglichen Erfahrungen zumeist auf solche beziehen. Früher habe sich der Konsument dem produzierten Weine angepaßt, d. h. er habe den Wein getrunken, der produziert war. Heute müsse sich der Produzent der Geschmacksrichtung der Konsumenten anpassen, und es sei Aufgabe der modernen Kellerwirtschaft, Wege zu finden, um dies dem Produzenten zu erleichtern. Verf. tritt sehr warm für die Pasteurisierung der Weine ein und widerlegt alle gegen die Zweckmäßigkeit des Pasteurisierens erhobenen Einwände.

Avellino-Paris spricht: *„Über die Modifikationen, welchen die gerbsauren Substanzen und die organischen Salze und Säuren während des Alterns des Weines unterworfen sind.*

Trillat-Paris spricht: *„Über die Alterung der Spirituosen und Weine.*

Verf. bemerkt, daß die Aldehyde beim Altern des Weines eine normale Funktion ausüben. Die

Digitized by Google

Aldehyde können jedoch auch von Krankheiten des Weines herrühren.

Forti-Asti teilt mit: „*Daß man bei der alkoholischen Gärung der Weine zwei Phasen unterscheiden müsse: eine stürmische Gärung und eine darauf folgende langsame*".

Nach der Beobachtung des Verf. ist die erste stürmische Gärung eigentlich keine alkoholische, sondern nur die Vorbereitung zu einer solchen. In diesem Vorbereitungsstadium werden die allzu leicht veränderlichen Stoffe ausgeschieden, vor allem die gefährlichsten Mikroorganismen, von welchen er besonders die Schimmelpilze, Mikroderma und viele Bakterienarten hervorhebt. Die zweite Periode stellt die wirkliche alkoholische Gärung dar. Der Verf. hält sich für berechtigt, aus seinen vielfachen Erfahrungen, von denen er einige Beispiele zitiert, zu schließen, daß in diese Phase der Gärung die Tätigkeit von Bakterien hineinspielt, deren Wirkung noch systematisch zu studieren wäre, und unter denen sich gewisse Rassen befinden, die denjenigen, welche bei der fauligen Gärung vorkommen, verwandt sind. Wenn man nun die Weine von dieser zweiten Phase pasteurisieren würde, so könnte man dadurch Organismen zerstören, welche die eigentliche Reifung des Weines hervorrufen. Es müßte denn bewiesen werden, daß der eigentliche Reifungsprozeß durch die Enzyme von Mikroben bewirkt war, die bei der Pasteurisierung nicht zerstört werden. Verf. hält das Pasteurisieren für Großbetriebe sehr zweckmäßig, für Kleinbetriebe empfiehlt er das Filtrieren, da das Pasteurisieren eine Manipulation sei, welche Installationen und Fachkenntnisse erfordere, die beim Kleinbetrieb selten vorhanden sind.

Der Vortrag Fortis gab Anlaß zu einer lebhaften Debatte, wobei sich Prof. Mestre-Bordeaux energisch für die Pasteurisation einsetzte. Zum Schluß der Sitzung sprach sich Mestre für die Bildung einer permanenten internationalen önologischen Kommission aus, welche die Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Weinchemie zusammenfassen und dem nächsten Kongreß Bericht erstatten sollte. Der Vorschlag Mestres wurde von der Versammlung mit lebhaftem Beifall angenommen und dürfte darüber in der nächsten Sitzung Beschluß gefaßt werden.

Ch. Billon, Assistent an der Weinuntersuchungsstation der Bourgogne zu Beaune (Cote-d'Or): „*Die Bestimmung des Glycerins*".

Das Glycerin ist einer von den Körpern, die sich im Wein am schwersten genau bestimmen lassen, sei es, weil die Abscheidung aus dem Wein unvollständig ist, sei es auf der anderen Seite, weil es Zucker oder Salze mit niederreißt. Der Redner hat die Fehlerquellen der bekanntesten Methoden studiert und hat daraufhin versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen mit Hilfe eines Verfahrens, das sich auf die von Pasteur und Trillat stützt, und das trotzdem nicht mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Dies erreicht er dadurch, daß er den Wein zuerst mit Kalkmilch neutralisiert, dann mit starkem Alkohol auszieht und die Lösung in reinem Essigäther reinigt; die Wägung wird ausgeführt mit einem Teile, der bei 60—70° eingedampft worden ist. Bei gezuckerten Weinen muß dieser Behandlung eine Fällung des Zuckers mit gelöschtem Kalk und eine erste Ausziehung mit warmem Alkohol vorausgehen.

Dr. Edmund Buffa: „*Einwirkung des Tachiols (Silberfluorid) auf die Fermente des Weins*". (Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Lomonaco.)

Das Tachiol (Silberfluorid) ist schon der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, aus denen sich seine wertvollen antiseptischen Eigenschaften ergeben, nämlich seine kräftige Einwirkung auf die Keime und seine vollkommene Unschädlichkeit für den Organismus. Der Gedanke, dasselbe als Vorbeugungs- und Heilmittel für Weine anzuwenden, stammt von Prof. Lomonaco. Ich wurde mit dem Studium dieser Frage betraut und machte einige Versuche, die den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden.

Die mit Essigsäurebazillen in saurer Flüssigkeit erhaltenen Resultate waren negativ. Zehnmal stärkere Dosen, als zur Sterilisation des Wassers genügen, konnten nur die Entwicklung der Kulturen verlangsamen, ohne die Sprossung zu verhindern. Dieselben Versuche mit Bacillus aceti, in Wein kultiviert, ergaben gute Resultate. Bei einer Dosis von $^1/_{500000}$ stirbt der Bazillus schnell ab und verschwindet aus der Kultur. Der Wein bleibt unter den schlechtesten Bedingungen normal, wir bemerkten nur eine starke Sprossung von Mycoderma vini. Bei allen meinen Versuchen mit Weinen von einem mittleren Alkoholgehalt (ca. 9%) erhielt ich folgendes Resultat.

Bei einer Dosis, die einer Verdünnung von $^1/_{250000}$ entspricht, wird der Wein in offenen Gefäßen und bei einer großen Berührungsfläche mit der atmosphärischen Luft nicht sauer, und durch die Einwirkung des Sauerstoffs gewinnt er schnell an Farbe und Geschmack. Bei einer Dosis von $^1/_{50000}$ hört jede Gärungserscheinung im Weinmost auf. Wenn wir bedenken, daß dieselbe Menge von $^1/_{50000}$ keinen Einfluß auf die Weinfermente im Wein selbst hat, wohl aber den Bacillus aceti darin tötet, in saurer Flüssigkeit jedoch nur seine Entwicklung hemmt, so finden wir in dem Silberfluorid die merkwürdige Eigenschaft, daß es zwar energisch auf die Keime einwirkt und doch auf dieselben Keime fast ohne Einfluß bleibt, wenn sie als Ferment in ihrem Klima wirksam sind.

Ich erkläre, daß diese Mitteilung nur auf Laboratoriumsversuchen beruht, und daß ich noch keine Gelegenheit hatte, die Versuche auf die Großindustrie zu übertragen und dort ihre Resultate festzustellen.

Matthieu: „*Allgemeiner Bericht über die französische Weinbereitung*".

Der Bericht zeigt, daß die in Frankreich üblichen Verfahren der Weinbereitung auf einer Erfahrung von mehr als 20 Jahrhunderten beruhen, indem man immer die als besser erkannte Methode benutzte. Seit Karl dem Großen und während des ganzen Mittelalters bildeten besonders die Mönche einen wesentlichen Faktor für die Vervollkommnungen, die sich nach allen Seiten fortgepflanzt und den guten Ruf unserer Weine begründet haben; und

Digitized by Google

noch neuerdings ist es ein Mönch in der Champagne gewesen, von dem die Herstellung der heute so wichtigen Schaumweine stammt.

Die Entdeckung Pasteurs über das Wesen der Gärung hat gestattet, die Gärkufe viel sicherer zu leiten, besonders in den neuen weinbauenden Ländern, die sich nicht auf Überlieferungen stützen können. Die Sterilisation wurde als Konservierungsmittel für Weine bekannt und brachte Licht in die empirischen Methoden der Weinkeller.

Mit dem allgemeinen Fortschritt in der Mechanik wurde auch die Apparatur verbessert, besonders unterstützt durch die großen Weinzentren nach der Reblausnot.

Die wissenschaftlichen Tatsachen, die die Haupterscheinungen der Bereitung und Konservierung der Weine betreffen, haben bald eine önologische Wissenschaft begründet. Untersuchungs- und Versuchslaboratorien, eine Lehranstalt für diese Wissenschaft wurde geschaffen, und heute, wo die Sparsamkeit, die eine preiswerte Gewinnung der gewöhnlichen Weinsorten verlangt, die Meinung im voraus für sich hat, verfolgen klar sehende Leute mit großem Interesse, welche beachtenswerte Rolle die Wissenschaft zu spielen berufen ist bei der besseren Ausnützung der Traube, des Ausgangskörpers für den Wein.

Sektion VII.

Agrikulturchemie.

Prof. Fruwirth-Hohenheim: „*Zur Züchtung von Weizen auf höheren Proteingehalt*“.

Nach Verf. kann man auch ohne Analyse die Weizenkörner auf Grund ihrer helleren oder dunkleren Färbung auslesen und so höheren Proteïngehalt erzielen. Durch Züchtung könne man dann derartige wertvollere Weizenarten weiter erhalten.

Giglioli: „*Über italienischen Kampfer*“.

Kampfer wird bekanntlich jetzt hauptsächlich in Japan gewonnen. Seitdem die japanische Regierung ein Monopol auf den Kampfer gelegt, ist sein Preis, besonders durch die Unruhen der letzten Jahre, auf etwa 500 Lire pro Kilo gestiegen. In Japan werden nur die Wurzeln zur Kampfergewinnung herangezogen. Nach Redner enthalten nun auch die Blätter des Kampferbaumes, worunter allerdings verschiedene Varietäten zu verstehen sind, im Mittel etwa 1% Kampfer. Redner gibt eine einfache Methode zur Bestimmung des Kampfers an und weist darauf hin, daß in fast allen Gegenden Italiens, ausgenommen in der Nähe der Alpen, der Kampferbaum gedeiht. Es wäre daher zu wünschen, daß seine Kultur in Italien gefördert würde, zumal der Kampferbaum wenig Anforderungen an den Boden stellt, gute Erträge liefert und da auch das Holz des Kampferbaumes, das etwa 0,1% Kampfer geringer Qualität enthält, sich zur Möbelfabrikation eignet.

Saverio-Jovino: „*Über die Mineralernährung der Weinreben und ihren Widerstand gegen die Phylloxeronose und Chlorose*“.

Nach Redner hängt der Widerstand der Reben gegen Phylloxeronose und Chlorose mit ihrer Mineralernährung zusammen. Denn nach Foex und Millardet beruht die Widerstandsfähigkeit der amerikanischen Reben gegen die Phylloxera auf der besseren Verholzung der Wurzeln im Vergleich zu den einheimischen Reben. Nach Molisch hängt aber die Verholzung ab von der Anhäufung des sogenannten maskierten Eisens. Ferner tragen Mangansalze zur Verstärkung der mechanischen Gewebe bei. Die amerikanischen, den Kalk vermeidenden Reben absorbieren, da die Acidität ihrer Wurzeln durch den Kalk nicht beeinträchtigt wird, eine größere Menge von Mineralnährstoffen, wie Fe, Mn und P aus dem Boden. Durch diese an Fe, Mn und P relativ reiche Ernährung und Gewöhnung, vermögen die amerikanischen Reben der Phylloxera besser zu widerstehen. Ein weiteres Mittel im Kampfe ist die größere Acidität der Wurzel.

Prianischnikow: „*Über die Bedingungen, welche die Wirkung von Rohphosphaten beeinflussen*“.

Die Wirkung von Phosphaten wird bestimmt vor allem 1. durch die Eigenschaften des Phosphats selbst, 2. durch die Eigenschaften der Pflanze, 3. durch die Eigenschaften des Bodens und 4. durch die Eigenschaften der begleitenden Düngemittel. Das Verhalten der drei ersten Faktoren läßt sich in einem Schema wiedergeben, das in den Berichten des Berliner Kongresses **3**, 753 (1903) aufgestellt worden ist. Was nun die Rolle der Faktoren der 4. Gruppe betrifft, d. h. die Wirkung der Nebendüngungen, so kommt eine starke Wirkung den Ammoniaksalzen zu, wenn solche als Stickstoffquellen den Pflanzen dargeboten werden. Als physiologisch saure Salze können sie mit Hilfe der Pflanze auch das Rohphosphat aufschließen. Eine solche Wirkung besitzt aber auch salpetersaures Ammonium. Dieselben Resultate bekommt man in sterilisierten Kulturen, wo bakterielle Tätigkeit ausgeschlossen ist; es ist also keine Folge des Nitrifikationsprozesses. Wenn man bloß das Rohphosphat mit Ammoniumsalzen digeriert, bekommt man nur sehr kleine Mengen P_2O_5 in der Lösung; man muß denken, daß die Pflanze selbst durch den Prozeß der Stickstoffaufnahme (Aufnahme der Base) einen Teil der Säure freilegt, und diese Säure bringt die Phosphorsäure des Rohphosphates zur Lösung. Dadurch, daß man diese Tatsachen übersah, bekam man z. B. für Knochenmehl zu hohe Resultate. So hat Kühn 1896 bei seinen Versuchen mit Knochenmehl $(NH_4)_2SO_4$ eingeführt. Die Resultate waren den mit Superphosphat erhaltenen gleich. Man darf die Phosphate nur bei gleicher Stickstoffquelle vergleichen. Andere Nebendüngungen haben eine deprimierende Wirkung auf Phosphorsäureaufnahme; so ist für Ausnutzung des Rohphosphates und Knochenmehles kohlensaurer Kalk schon in kleinen Gaben schädlich, während Thomasschlacke sowie auch KH_2PO_4 ziemlich große Zusätze von $CaCO_3$ ohne Verminderung der Ernteerträgnisse erfahren können. Auch Eisenoxydhydrat wirkt auf Knochenmehl höchst ungünstig. — Jedenfalls ist auf die vier oben erwähnten Faktoren und ihre verschiedenen Wirkungen die Mannigfaltigkeit der in der Praxis beobachteten Resultate zurückzuführen.

Prof. Giuseppe Fascetti: „*Bodenanalyse und Landwirtschaftskarten in Italien*“.

Der Vortragende setzt die Wichtigkeit der Ackerbodenanalysen und landwirtschaftlichen Kar-

Digitized by Google

ten für Italien auseinander. Er schlägt folgende Resolutionen vor:

Der Kongreß erkennt die ganze Bedeutung der Herstellung von Bodenkarten an, nicht nur in bezug auf die Entwicklung des Ackerbaues, sondern auch zur Vervollständigung und Vertiefung des geologischen Unterrichts in den landwirtschaftlichen Schulen.

Zieht man in Betracht, daß die private Initiative, so lobenswert sie an sich ist, doch der Einheitlichkeit des Arbeitsplanes und der hinreichenden Geldmittel ermangelt, zieht man ferner in Betracht, daß das geologische Institut andere wichtige Aufgaben zu erfüllen hat und daher für die Landwirtschaft nur in bestimmten Richtungen tätig sein kann, so muß man verlangen, daß die Regierung unverzüglich für die Herstellung einer Bodenkarte bei dem Landwirtschaftsministerium eine besondere Abteilung einrichtet, und daß zur Durchführung der Aufgabe sämtliche landwirtschaftliche Untersuchungsstationen herangezogen werden. Diese Stationen und die chemisch-landwirtschaftlichen Laboratorien mögen als vorbereitende Arbeit alle schon ausgeführten Untersuchungen über Bodenarten und ihren Einfluß auf den Ackerbau sammeln. Die Inhaber der Lehrstühle für Geologie an den Landwirtschaftsschulen, die sich bisher wesentlich nur theoretisch betätigt haben, mögen in Zukunft in Wahrheit Professoren der landwirtschaftlichen Geologie werden.

G. Gorini: *„Bakteriologische Untersuchungen in Rücksicht auf die Fabrikation des Parmesankäses".*

Im Verfolg früherer Laboratoriumsuntersuchungen über die Verteilung und die Natur der Bakterien im Parmesan- oder trockenen Käsen wurde die Anwendung spezieller Gärungsmittel untersucht, die zur Fabrikation genannten Käses ausgewählt wurden. Die Prüfungen begannen im Jahre 1903 und werden noch jetzt fortgesetzt. Dabei wurde berücksichtigt, daß die im Laboratorium ausgeführten Untersuchungen nicht ohne weiteres zu nutzbringenden Resultaten für die Praxis führen. Wenn man auch noch nicht das letzte Wort über die untersuchten Käse sagen kann, so darf man doch behaupten, daß bei Anwendung von ausgewählten Gärungsmitteln sich eine Besserung in der Zubereitung des Parmesankäses herausstellt. Das von mir angewandte Verfahren beruht auf folgenden zwei Grundsätzen: 1. Hygienische Behandlung der Milch. 2. Verwendung ganz bestimmter Bakterienkulturen, auch in der zur Käsebereitung bestimmten Milch. Die Gärungsmittel werden in der Königl. höheren Landwirtschaftsschule in Mailand zubereitet; die Prüfungen werden in verschiedenen Meiereien ausgeführt. Zu diesem Zweck hat sich mit Unterstützung der Regierung und verschiedener öffentlicher Körperschaften, eine landwirtschaftliche Vereinigung gebildet unter dem Präsidium des Senators Giulio De-Vigoni.

Derselbe: *„Über die physiologische Gruppe der säurebildenden Bakterien".*

Unter säurebildenden Bakterien verstehe ich eine Gruppe von Schizomyzeten, die ich im Jahre 1903 entdeckte — zuerst den B. prodigiosus —, und die fähig sind, die Milch mit schwach saurer Reaktion zu koagulieren, und zwar bei einem geringeren Säuregrad, als an sich zur Koagulation nötig wäre. Dies kommt daher, daß die genannten Bakterien in der Milch außer der Säure ein koagulierendes Enzym produzieren, das in mancher Beziehung dem Kälberlab nahesteht, in anderer Hinsicht jedoch von ihm verschieden ist. Außerdem sind die Bakterien imstande, das Koagulum noch zu peptonisieren, immer in saurer Reaktion. Die Bakterien könnte man als Gärungsmittel des Milchsaftes und des Kaseïns bezeichnen, da sie, wie nachgewiesen, beiden Stoffen anhängen. Sie könnten auch den Namen saure peptonisierende Bakterien tragen. Sie haben eine große Wichtigkeit, sowohl für die Hygiene, als auch für die Milchindustrie.

Rodella: *„Die Wichtigkeit der Anaeroben mit besonderer Berücksichtigung auf die Käseindustrie".*

Nachdem der Referent gezeigt hat, daß die Verbreitung der Anaeroben in Wirklichkeit eine weit größere ist, als man bisher annahm, und welcher Technik man sich bei einer genauen Untersuchung auf Anaeroben bedienen muß, zählt er die verschiedenen Klassen auf, welche er in der Milch und ihren Produkten gefunden hat.

Diese können bestehen in:

1. Anaeroben, welche vorwiegend dem Milchzucker anhaften.

2. Anaeroben, welche gleichzeitig dem Kasein und Milchzucker anhaften.

3. Anaeroben, welche dem Kasein anhaften und den Milchsaft unberührt lassen.

Der Referent zeigt von ihm entwickelte Photographien neuerer Arten, die zum Teil schon beschrieben, zum Teil nächstens in Fachzeitschriften veröffentlicht werden.

Auf Grund seiner bakteriologischen Funde in festen Käsen, schlägt Referent folgende Klassifikation vor

Parmesankäse
Caciocavallo
(Schafskäse)
Provalone
Spalen
Asiago } in streng anaerobischer Gärung.

Emmenthaler
Gruyère
Fontina
Edamer } in gemischter Gärung

Der Referent schließt mit dem Vorschlage einer rationellen Bearbeitung der Käse fester Beschaffenheit. Es ist in der Tat bezeichnend für die vom Referenten ausgeführten Untersuchungen, daß die (substanzielle) Umgestaltung sich in den von ihm benannten Käsen in streng anaerobischer Gärung entwickelt, welche von der Klasse von Bakterien, herrührt, die er im Centralbl. f. Bakteriologie **16**, (1906)[1] beschrieben hat. Um also den Reifeprozeß der erwähnten Käse zu beschleunigen, um einen unveränderlichen Typus zu haben, und um absolut die Gefahr zu vermeiden, Ausschuß zu erhalten, schlägt der Referent vor:

[1]) Vgl. Chem. Centralblatt 1906, I. 1180.

Digitized by Google

1. Daß man eine Zucht von genannten Anaeroben anlege, indem man sie auf den höchsten Reifegrad mit den angedeuteten Beschaffenheiten bringe.

2. Daß man die Milch auf 100° sterilisiere oder besser, daß man dem Koagulum eine Form gibt, wie man es am passendsten für den lokalen Handel (runde oder längliche Form) hält.

3. Daß man genannte Käseformen in Gefäße lege, worin sich die Zucht, wie unter 1., befindet.

So kommen die Käse wie in eine Salzlake, in welcher sie sich mit der eigenartigen, reifeerzeugenden Flüssigkeit aufsaugen, so daß ihnen auch der besondere Geschmack und das besondere Aroma zuteil wird. — Auf diese Weise erhält man in kurzer Zeit vorzügliche, reife Käse, und den Prozeß kann man seiner Einfachheit halber als wirklich praktisch bezeichnen, da er eine wirkliche und erfolgreiche Vereinfachung in der Käseindustrie bildet.

Sektion VIII A. und VIII B.

Hygiene und medizinische Chemie, pharmazeutische Chemie.

3. Sitzung.

Dr. Edmund Buffa: „*Untersuchungen über das Blutserum*". (Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Paternò, Rom.)

Gelegentlich einer Reihe kryoskopischer Bestimmungen des Blutserums und seiner wässerigen Lösungen stieg mir der erste Zweifel an dem wahren Lösungszustand der im Serum enthaltenen Salze auf. Dies bildete die Veranlassung zu meinen nunmehr 4jährigen Versuchen über den Zustand, in welchem sich die verschiedenen Stoffe in dieser Flüssigkeit befinden.

Die außerordentliche Veränderlichkeit des Serums gestattet nicht die Anwendung der gebräuchlichen Isoliermethoden, ohne seine Natur und Beschaffenheit zu ändern. Schließlich führte mich das bloße Ausfrieren zum Ziele. Wenn nämlich das Serum eine wahre Lösung oder eine gewöhnliche kolloidale Lösung war, so mußte ich durch dieses Mittel eine bestimmte Menge Wasser oder vielmehr einen festen Bestandteil erhalten, der viel wasserhaltiger war, als das normale Serum.

Bei der Trennung des Serums vom Blutkuchen wende ich die für eine peinliche aseptische Behandlung notwendigen Vorsichtsmaßregeln an. Hierauf lasse ich einen Teil des Serums partiell ausfrieren, indem ich die Temperatur wenige Grade unter dem Gefrierpunkt des Wassers halte (ca. —5°). Nachdem so etwa die Hälfte des Serums gefroren ist, gieße ich den flüssigen Rest ab und erhalte eine feste, kristallinische, scheinbar homogene Masse.

Am Anfang meiner Untersuchungen habe ich die spezifischen Gewichte des ursprünglichen und des ausgefrorenen Teils bestimmt, und zwar verwendete ich zuerst Arterien-, dann Venenblut. Die folgenden Tabellen enthalten meine wichtigsten Resultate. Ihnen folgen einige Bestimmungen kolloidaler Lösungen nach der gleichen, eben auseinandergesetzten Methode.

Spezifische Gewichte des normalen und des gefrorenen Serums aus Arterienblut.

	Normales Serum	Gefrorenes Serum
Hund	1,0267	1,0267
Hund	1,0252	1,0252
Stier	1,0297	1,0289
Stier	1,0318	1,0318
Kalb	1,0218	1,0214
Kuh	1,0325	1,0325
Kuh	1,0266	1,0266
Ochse	1,0248	1,0247
Ochse	1,0245	1,0240

Spezifische Gewichte des normalen und des gefrorenen Serums aus Venenblut.

	Normales Serum	Gefrorenes Serum
Pferd	1,0224	1,0195
Pferd	1,0268	1,0242
Kuh	1,0261	1,0227
Ochse	1,0314	1,0277
Ochse	1,0273	1,0252

Spezifische Gewichte normaler und gefrorener Gummilösungen.

	Normale Gummilösung	Gefrorene Gummilösung
1,10% Gummi	1,0017	1,0003
5% Gummi und 0,9%ige NaCl-Lösung (sirupartige Konsistenz)	1,0313	1,0268

Spezifische Gewichte der normalen und der gefrorenen Lösung von Blutalbumin in 0,9%iger NaCl-Lösung.

	Normale Lösung	Gefrorene Lösung
5% Albumin	1,0210	1,0186

Vom Beginn meiner Versuche an stand ich folgenden wichtigen Resultaten gegenüber:

1. Das Blutserum verhält sich im allgemeinen nicht wie eine gewöhnliche kolloidale Lösung.

2. Das Arterienblut hat dem Venenblut gegenüber ein verschiedenes Verhalten; letztere Tatsache ist von grundlegender Bedeutung.

Auf diese ersteren Versuche ließ ich weitere folgen, welche mir beweisen sollten, daß mit der Verschiedenheit der Dichte auch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Serums Hand in Hand geht, und daß ferner diese Differenzen konstant zwischen dem Arterien- und dem Venenserum auftreten.

Digitized by Google

Ochsenblut	Spez. Gew.	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienblut normal	1,0245	8,5228	0,9317	0,3694
Arterienblut gefroren	1,0240	8,4829	0,9236	0,3620
Venenblut normal ..	1,0273	8,7728	0,9116	0,3628
Venenblut gefroren .	1,0252	8,5905	0,8582	0,3385

Ochsenblut	Proteinsubstanz %	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienblut normal	8,6382	9,8165	0,8787	0,3200
Arterienblut gefroren	8,6094	9,7365	0,8508	0,3177
Arterienblut normal	7,4440	8,9575	0,9209	0,3520
Arterienblut gefroren	7,4429	8,8732	0,8931	0,3494
Venenblut normal ..	6,7997	8,2565	0,8946	0,3376
Venenblut gefroren .	6,4998	7,9378	0,8207	0,3113

Wir haben hiernach zwei Flüssigkeiten von ähnlicher Zusammensetzung vor uns, die sich so wenig voneinander unterscheiden, daß fast alle Autoren einfach von Blutserum sprechen und zwischen dessen arteriellem und venösem Ursprung keinen Unterschied machen. — Wir können demnach die Eigenschaften, welche wir am Arterienserum entdeckten, nicht der Natur seiner Bestandteile an sich zuschreiben, sondern wir müssen die Ursache in der Art und Weise suchen, wie diese Bestandteile miteinander verbunden sind.

Folgender Versuch zeigt direkt, daß das Serum aus Arterienblut keine wahre Lösung sein kann: Zu 100 ccm des Arterienserums fügen wir 25 ccm Wasser tropfenweise zu, indem wir langsam und beständig rühren. Die ursprüngliche Flüssigkeit ändert sich scheinbar nicht. Betrachten wir nun die nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Analysenresultate:

Ochsenblutserum	Proteinsubstanz %	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienserum norm.	7,4440	8,9575	0,9209	0,3520
Arterienserum gefr.	7,4429	8,8732	0,8931	0,3494
Arterienserum und 25% H_2O normal	5,7703	6,5476	0,6874	0,2671
Dasselbe gefroren ..	5,4429	6,0663	0,5901	0,2286

Das Zufügen von Wasser zu Serum hat seine Eigenschaften vollständig geändert und hat ihm, sogar in übertriebenem Maße, die Eigenschaften des Venenblutserums erteilt. Es ist zu beachten, daß die Verdünnung auf wahre Lösungen gerade den entgegengesetzten Einfluß hat. Man kann einwenden, daß die Veränderung infolge der Verdünnung des Serums von einer Verminderung der Viskosität herrührt. Wir fügen deshalb zu 100 ccm Arterienserum 0,5 g kristallisiertes Kochsalz (welches nach den Versuchen von Pano die Viskosität des Serums nicht ändert) und verfahren wie in den vorhergehenden Fällen.

Ochsenblutserum	Fester Rückstand %	Asche %	Chlor %
Arterienserum normal . .	8,9575	0,9209	0,3520
Arterienserum gefroren . .	8,8732	0,8931	0,3494
Arterienserum und 0,5 g % NaCl normal	9,5295	1,6252	0,7798
Dasselbe gefroren	9,3827	1,5668	0,7589

Wir können also in der Viskosität nicht die Ursache der beobachteten Erscheinungen suchen. An Stelle weiterer zahlreicher Versuche gebe ich nur noch folgende Schlußfolgerungen:

1. Das Blutserum kann nicht als eine gewöhnliche kolloidale Lösung und noch weniger als eine wahre Lösung angesehen werden.

2. Das Arterienserum unterscheidet sich in seiner feineren Konstitution vom Venenserum, welches sich in seinen Eigenschaften den gewöhnlichen kolloidalen Lösungen nähert.

3. Wir können das Arterienblutserum als eine Flüssigkeit betrachten, die nur aus den kolloidalen Teilchen ohne Suspensionsflüssigkeit zusammengesetzt ist, so daß alle am Aufbau beteiligten Bestandteile mit einander verbunden sind, daß also keiner, außer den Fettstoffen frei ist.

4. In dem Venenserum finden wir eine gewisse Menge freier Bestandteile.

5. Diese neue Betrachtungsweise der feineren Beschaffenheit des Serums ändert einige Theorien der Physiologie von Grund auf, so die Absorptions- und Eliminationstheorie, die Eiweißtheorie usw.

Eine weitere Reihe schon begonnener Versuche wird mich in den Stand setzen, zu den eben angeführten Resultaten neue Beiträge zu liefern.

Meillère-Paris: „*Inosurie. Erforschung und Charakterisation des Inosites.*" (Mitgeteilt in der Sitzung von Bourquelot).

Die Methode, die gewöhnlich bei der Isolierung des Inosites verwendet wird, d. h. die fraktionierte Fällung der Flüssigkeit mit Bleiacetat oder ammoniakalischem, basischem Bleiacetat, führt selten zu guten Resultaten, wenn man zusammengesetzte Flüssigkeiten, wie es der Harn ist, oder Extraktionen vegetabilischer oder animalischer Gewebe anwendet. Es ist ratsam, die fraktionierte Fällung sehr weit zu treiben, damit nicht das Produkt mit den ersten Abläuterungen weggespült werde oder in den letzten Mutterlaugen bleibe. Daher ist es gut, wenn die Flüssigkeit bei Gegenwart eines Überschusses von Essigsäure und dann erst in neutralem Zustande mit essigsaurem Blei behandelt wird. Nachdem man dies Reagens genügend lange hat einwirken lassen, nehme man basisches Bleiacetat und darauf ammoniakalisches, basisches Bleiacetat. Nur die so ausgeführte Fällung, in gewissen Fällen unter Erwärmung, gestattet, den Inosit zu trennen von anderen Zuckern, Glucosiden und Pflanzensäuren, die sich gewöhnlich neben ihm in den untersuchten Flüssigkeiten vorfinden.

Wenn man den Inosit isoliert hat, kann man ihn charakterisieren dadurch, daß man nach ein-

Digitized by Google

ander Quecksilbernitrat und Strontiumacetat auf die Probe einwirken läßt, wie es der Redner angibt.

Faßt man diese verschiedenen Bemerkungen zusammen, so kann man feststellen, daß der Inosit sehr verbreitet ist in beiden organischen Reichen, und daß er wahrscheinlich eine sehr wichtige Rolle im Stoffwechsel spielt.

Derselbe: *„Bericht über Harnreaktionen."* (Mitgeteilt in der Sitzung von Bourquelot).

Das Studium der Harnausscheidungen kann nur dann auf vernünftige Art betrieben werden, wenn der Aufzählung der gewonnenen Analysenresultate eine genaue Beschreibung vorausgeht des Alters, des Geschlechtes, der Statur, des Gewichtes, des Muskelbaues, der Leibesbeschaffenheit, des Fettgewebes, die alle für einen Menschen charakteristisch sind — wie es Prof. Bouchard gezeigt hat —, um den normalen Wert der Ausscheidungen eines nach bestimmter Diät lebenden Individuums beeinflussen zu können. Der Aufschluß, den man erhält über Diät und über Heilmittel ebenso wie der allgemeinen Lebensweise des Patienten, vervollständigen das, was zur vorläufigen Beschreibung nötig ist. Mit Hilfe dieser Angaben kann der Arzt wertvolle Schlüsse ziehen aus der Analyse des Harnes, während er ohne sie seine Untersuchung auf die Feststellung der qualitativen Ergebnisse beschränken muß.

Der Redner schlägt vor, Harnreaktionen zu bestimmen (mit Permanganat, Brom, Jod, Säureprüfung usw.), Reaktionen, die denen analog sind, die die Analytiker bei der Analyse unmittelbar zusammengesetzter Grundstoffe (Fette und Öle) erhalten, ohne dabei nach einer speziellen Bestimmungsmethode irgend eines Elementes zu suchen, eine stets hypothetische und sehr bestreitbare Bestimmung. Er rät die Annahme einer Ureohypobromreaktion, bei der man den Harnstoff aus dem verbrauchten Natriumhypobromid berechnet. Diese Methode ist leicht ausführbar und man kann auf sie alle anderen Bestimmungen beziehen, vorausgesetzt, daß man sich bei Berichten über Harn nach ein und derselben Norm richtet.

Der Vortragende bittet den Kongreß zu entscheiden, ob man übereinkommen soll, alle Ausscheidungen auf 100 Gewichtsteile Harnstoff zu beziehen, oder ob man besser eine andere Grundlage annehmen soll, beispielsweise den Gesamtstickstoff oder den Trockenrückstand.

Bourquelot-Paris: *„Die Verwendung der Enzyme bei Laboratoriumsuntersuchungen"*.

Im Gummi arabicum und im Saft von Russula delica, einer in der Nähe von Paris im August bis Oktober häufig vorkommenden Champignonart, finden sich oxydierende Fermente, die in geeigneter Weise dargestellt und konserviert als Reagens auf mancherlei Substanzen dienen können. So erhält man bei seiner Verwendung die charakteristischen Farbenreaktionen des Phenols, die drei Kresole, des α- und β-Naphtols. Morphinchlorhydrat geht unter seiner Einwirkung in Oxymorphin über, und verschiedene Leukobasen werden zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiert. Die beiden Enzyme unterscheiden sich charakteristisch durch ihre Einwirkung auf Tyrosin und andere Fermente. Nur unter der Einwirkung des Champignonferments werden tyrosinhaltige Substanzen schwarz. Diese Beobachtung führte Bourquelot dazu, in Früchten, die sich bei der Reifung schwärzen, nach Tyrosin zu forschen. Es gelang ihm, dasselbe in den Saubohnen aufzufinden. Dasselbe Reagens erlaubt auch eine Unterscheidung der in dem Handel vorkommenden Peptone, insofern sie mittels Pepsin oder durch Hydrolyse dargestellt sind.

Prof. Pasquale-Malerba: *„Über den Stoffwechsel des Phosphors im Gehirn"*. (Mitteilung aus dem physiologischen Institut der Universität Neapel.)

Verf. hofft, das Problem dadurch aufklären zu können, daß er die lösliche Phosphorsubstanz des Arterien- und Venenblutes mit Alkohol und Äther extrahiert, obwohl er sich der Fehler bewußt ist, die dieser Methode noch anhaften.

Das angewandte chemische Verfahren besteht kurz in folgendem: Das Blut wird in Erlenmeyerkolben gesammelt, mit 85°igem Alkohol geschüttelt und filtriert. Der Rückstand wird in 85°igem Alkohol aufgenommen und auf 45° erhitzt. Weiterhin wird er mit Sand versetzt, mit Alkohol und Äther und schließlich mit Äther allein behandelt. Die vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen werden eingedampft, calciniert, und im Rückstand wird der Phosphor nach der gewöhnlichen Methode mit phosphorsaurem Magnesium bestimmt.

Der Tierversuch wurde folgendermaßen ausgeführt. Von einem durch grausame und schmerzhafte Reizmittel gequälten Hunde wurde am Hals das dem Gehirn zuströmende Arterienblut, sowie das zurückkehrende Venenblut gesammelt und auf die angegebene Weise untersucht.

Das Resultat der Untersuchung bestand darin, daß im Venenblut und im Arterienblut wider Erwarten gleiche Mengen Phosphor gefunden wurden. (Im Durchschnitt 0,5045‰ bei einem Minimalgehalt von 0,4900‰ und einem Maximalgehalt 0,5191‰ bei 8 Experimenten, berechnet auf $P_2O_7Mg_2$). Da nach den gewöhnlichen Voraussetzungen mit dem starken Nervenreiz eine Zerstörung der phosphorhaltigen Moleküle stattfindet, war ein größerer Phosphorgehalt im Venenblut zu erwarten. Die unerwartete Tatsache wird damit erklärt, daß das zuströmende Arterienblut das gestörte Gleichgewicht sehr schnell wieder herstellt, oder daß vielleicht überhaupt keine nennenswerte Zerstörung der phosphorhaltigen Moleküle auf eine starke schmerzhafte Reizung folgt.

Es ist dabei noch zu bedenken, daß das Gehirn auch bei Hunger und erschöpfenden Krankheiten — im Vergleich zu anderen Organen — seine Tätigkeit bis zuletzt in sehr ausgesprochener Weise beibehält. Ebenso ist es klar, daß der Gehalt des Blutes an alkohol- und ätherlöslichen Substanzen und somit auch an Phosphor, der an die Fettstoffe gebunden ist, größer ist, als gewöhnlich angenommen wird.

4. Sitzung.

Präsident Prof. Morpurgo-Triest.

Albertoni-Bologna spricht: *„Über die therapeutische Wirksamkeit einiger Cersalze"*.

Vortragender hat unter den Cersalzen Körper von konstanter Zusammensetzung gefunden, deren

Digitized by Google

Wirkung der des Calcium- und Magnesiumsuperoxyds ähnlich ist. Sie entwickeln in Gegenwart von organischen Substanzen Sauerstoff und wirken zerstörend auf Bakterien. Die Versuche, die bis jetzt in der Wundbehandlung mit den Substanzen gemacht worden sind, haben gute Resultate ergeben.

Pesci-Parma teilt eine analytische Untersuchung: „*Über den Schlamm der Thermen von Bormio*" mit.

Er enthält viel Schwefel, Spuren von Selen und verschiedene Mineralsalze und organische Substanzen, darunter Zellulose, Proteïne und Pentosen.

Soave-Turin referiert: „*Über den Stickstoff der Hexonbasen in den Muskeln*".

Nach seinen Untersuchungen ist ein Teil des Gesamtstickstoffs in den Muskeln in Gestalt von Hexonbasen, die nicht an das Eiweißmolekül gebunden sind, vorhanden.

Eine Abhandlung von Beccari-Bologna, von Albertoni referiert, hat: „*Die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten*" zum Gegenstand.

Der Verf. empfiehlt darin, das Blut bei der Bestimmung tropfenweise in den Destillationskolben gelangen zu lassen, und nicht mit der gesamten Menge zu operieren.

Tognoli-Modena berichtet: „*Über eine Gruppe von arsenhaltigen Eisenquellen*".

Diese finden sich in einigen Goldminen des Valle Anzasca und können therapeutisch verwendet werden, da sie beträchtliche Mengen von Eisen, Mangan und Arsen enthalten.

Langerberg teilt im Namen von H. Rothschild-Paris eine Reihe von Versuchen mit „Formolmilch" mit, die nachzuweisen suchen, daß die mit Formaldehyd versetzte Milch Verdauungsbeschwerden verursacht.

5. Sitzung.

Präsident Prof. Riegler-Jassy.

Patein-Paris: „*Bestimmung der Laktose in der Milch*".

Der Vortragende gibt eine Gleichung an, mit deren Hilfe sich die Irrtümer vermeiden lassen bei der Bestimmung der Laktose, die durch die Gegenwart von Fetten und Eiweißen entstehen.

Derselbe gibt einen „*Beitrag zum Studium der Eiweißkörper des Urins und des Blutserums*".

Der Vortragende beschreibt eine Methode, mit Hilfe von Essigsäure die Globuline in zwei Teile, einen durch das Reagens fällbaren und einen löslichen, zu zerlegen und die beiden Fraktionen zu bestimmen. Außerdem hat der Vortragende die Einwirkung verschiedener Temperaturen auf das Blutserum studiert und dadurch verschiedene Eiweißkörper isolieren können.

Porcher-Lyon: „*Über den Nachweis kleiner Quantitäten Glukose im Urin*".

Der Vortragende empfiehlt, bei dem Nachweis der Glukose zuerst den Harnstoff zu entfernen, da dieser das Phenylglukosazon in Lösung hält. Auch muß man einen Überschuß von Phenylhydrazin vermeiden.

Vivien-St. Quentin: „*Die Rolle des Zuckers und der Phosphorsäure bei der Ernährung von Diabetikern und bei Albuminurie.*"

Der Vortragende, der nicht Mediziner ist, hat gefunden, daß in einigen Fällen von Albuminurie, die in seiner Familie und in seinem Bekanntenkreis vorkamen, das Eiweiß nach einiger Zeit aus dem Urin verschwand, wenn die Kranken Natriumphosphat ihrer Nahrung zusetzten. Ähnliche Beobachtungen machte er bei Diabetikern, denen er im strikten Gegensatz zu der sonstigen Behandlung der Diabetes reichliche Mengen Zucker zu essen gab.

Gosio-Rom: „*Biochemische Erkennungsmittel für das Vorhandensein von Mikroben.*"

Redner empfiehlt das tellurigsaure Kalium, um viele therapeutische Produkte auf ihre Sterilität zu prüfen. Eine Spur des Reagens, der bakterienhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Die Methode ist besonders brauchbar zur Untersuchung der Sera.

Pollacci-Pavia: „*Kurze Mitteilung über die Alkalität des Intestinalsaftes*", in dem er kohlensaures Ammonium fand.

Arena-Neapel: „*Über den gegenwärtigen Wert der Diazoreaktion*".

Redner ist der Ansicht, daß die Diazoreaktion ein gutes Diagnostikum bei Tuberkulose und bei einfacher und tuberkulöser Meningitis ist.

Gasparini-Rom: „*Über eine neue Methode, organische Substanzen bei toxikologischen Analysen zu zerstören*".

Redner erläutert an Hand eines von ihm konstruierten Apparates sein Verfahren, mit Hilfe von Salpetersäure und des elektrischen Stromes organische Substanzen zu zerstören.

6. Sitzung.

Präsident Prof. Pollacci-Pavia.

E. Riegler-Jassy: „*Die Refraktometrie des Harns im Dienste der Medizin*".

Die Refraktometrie des Harns hat als Aufgabe das Studium der gelösten Körper im Harne auf refraktometrischem Wege. Es ist festgestellt, daß, wenn die Menge eines Körpers zu verschiedenen Volumina durch Wasser gelöst wird, so bleibt die Partialrefraktion des Wassers unveränderlich, und die Änderung der Refraktion wird nur durch den gelösten Körper bedingt. Indem der Brechungsexponent einer Lösung sich mit der Temperatur ändert, ist es für unsere Zwecke am einfachsten in der Art zu verfahren, daß man bei der Versuchstemperatur zuerst den Brechungsindex der betreffenden Lösung, resp. des Harns, und gleich darauf, bei derselben Temperatur, den Brechungsindex des destillierten Wassers bestimmt. Für klinische Zwecke ist das von der Firma Zeiß konstruierte Eintauchrefraktometer das geeignetste; es besteht dasselbe aus einem Prisma mit einem brechenden Winkel von 63°; das Prisma ist mit einem Fernrohr verbunden, welches mit einer Skala und Mikrometerschraube versehen ist; schließlich ein Kompensator, der mittels eines Ringes um die Achse des Fernrohres gedreht werden kann. Die Messungsmethode gründet sich auf die Beobachtung der Totalreflexion in dem Fernrohre. Um den Brechungsindex zu bestimmen, wird der Harn in ein kleines

Digitized by Google

Becherglas gebracht und das Prisma des senkrecht gehaltenen Refraktometers darin eingetaucht. Die Grenzlinie, die den oberen helleren Teil des Gesichtsfeldes von dem unteren dunklen Teile trennt, ist gewöhnlich ein farbiger Saum, der zu einer scharfen Ablesung nicht geeignet ist. Man dreht nun den Kompensator an dem geriefelten Ringe, welcher am Körper des Fernrohres angebracht ist, bis der farbige Saum als eine scharfe, farblose Trennungslinie zwischen hell und dunkel erscheint. Die Lage dieser scharfen Grenze wird an der Skala direkt abgelesen und notiert. Zur Ermittlung der Zehntelskalenteile verschiebt man die Skala mittels der am Okulare angebrachten Mikrometerschraube, gegen die Grenzlinie, bis der soeben notierte Skalenteil sich mit der Grenzlinie deckt. Der Index der Mikrometertrommel zeigt die Zehntelskalenteile an, die zu den Ganzen hinzuzufügen sind. Auf die absolut genaue Justierung des Refraktometers kommt es für unsere Zwecke nicht an, indem wir uns der Differenz der Refraktometeranzeigen nicht bedienen werden. Jedem Instrument wird eine Tabelle beigegeben, mittels welcher die Angaben der Okularskala in die betreffenden Brechungsindizes umgerechnet werden. Um aber jede Umrechnung zu vermeiden, habe ich an Stelle der Brechungsindizes die Skalenteile des Eintauchrefraktometers direkt verwertet. Die Skalenteile der Lösung, resp. des Harns, werden wir immer mit N, diejenige des destillierten Wassers bei derselben Temperatur mit n bezeichnen und (N—n) die Refraktometerdifferenz nennen.

I. Die Refraktometerdifferenz (N—n) ist proportional dem Gewichte der im Harne gelösten Körper. — In der der Tat ist die Summe der gelösten Körper in 1 ccm Harn = (N—n) × 0,0024; ist das Volumen des 24stündigen Harns = V, so ist die Menge der gelösten Körper = (N—n) × 0,0024 × V.

II. Das spezifische Gewicht des Harns kann aus der Refraktometerdifferenz berechnet werden; in der Tat findet man, daß das spezifische Gewicht;

$$S = \frac{(N-n)}{1000} + 1 \ .$$

$$\text{Z. B.} \quad \begin{array}{r} N = 28{,}6 \\ n = 15{,}2 \\ \hline (N-n) = 13{,}4 \end{array} \quad \text{spez. Gew.} = 1{,}0134 \ .$$

III. Aus der Refraktometerdifferenz (N—n) läßt sich der Gefrierpunkt (Δ) eines normalen Harns berechnen. Aus einer großen Zahl von Bestimmungen folgt, daß $\Delta = (N-n) \times 0{,}075$.

IV. Das mittlere Molekulargewicht der im Harne gelösten Körper (M) findet man nach der Gleichung:

$$M = \frac{P \times K}{\Delta} ,$$

in welcher P die Menge des in 100 ccm Wasser gelösten Körpers und Δ der experimentell ermittelte Gefrierpunkt der Lösung bedeutet; K ist die sogenannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers und = —18,5.

Nun kann man aber die Menge P der in 100 ccm Harn gelösten Körper nach der Formel:

$$P = (N-n) \times 0{,}24 \text{ berechnen.}$$

$$\text{Demnach: } M = \frac{(N-n) \times 0{,}24 \times 18{,}5}{\Delta}$$

$$\text{oder: } M = \frac{(N-n) \times 4{,}44}{\Delta} \ .$$

Man findet demnach das mittlere Molekulargewicht der im Harne gelösten Körper, indem man die Refraktometerdifferenz (N—n) mit dem konstanten Faktor 4,44 multipliziert und das Produkt durch Δ dividiert. — Aus vielen Versuchen folgt, daß das mittlere Molekulargewicht der im Harne gelösten Körper = 60 beträgt, falls derselbe keinen Zucker oder kein Albumin enthält.

V. Nun aber haben wir für normale Harne gefunden, daß man den Gefrierpunkt derselben aus der Refraktometerdifferenz berechnen kann: $\Delta' = (N-n) \times 0{,}075$. Dieser aus der Refraktometerdifferenz berechnete Gefrierpunkt (welchen wir immer mit Δ' bezeichnen werden) stimmt bei normalen Harnen mit dem experimentell ermittelten Gefrierpunkt (Δ) so ziemlich überein. — Enthält aber der Harn Traubenzucker, so stimmen die beiden Gefrierpunkte Δ' und Δ nicht mehr überein. In der Tat finden wir für eine 1%ige Traubenzuckerlösung (N—n) = 3,7 Skalenteile, folglich $\Delta' = 3{,}7 \times 0{,}075 = 0{,}277$. Experimentell ist aber die Gefrierpunktserniedrigung für 1%ige Traubenzuckerlösung:

$$\Delta = \frac{18{,}5}{1{,}80} = 0{,}103 \ .$$

Demnach 0,277—0,103 = 0,174 die Differenz der beiden Werte Δ' und Δ für eine 1%ige Zuckerlösung.

Man kann demnach den Zuckergehalt eines Harns bestimmen, indem man zuerst den Wert von Δ' aus der Refraktometerdifferenz berechnet, alsdann experimentell (mit Beckmanns Gefrierapparat) den Wert Δ ermittelt und die Differenz $\Delta'-\Delta$ durch 0,174 dividiert, so daß:

$$\frac{\Delta'-\Delta}{0{,}174} = \% \text{ Zucker} \ .$$

Z. B. Ein Zuckerharn ergab für (N—n) = 39,7; demnach $\Delta' = 39{,}7 \times 0{,}075 = -2{,}98$. Experimentell ergab derselbe Harn:

$$\Delta = -1{,}50 .$$

$$\frac{\Delta'-\Delta}{0{,}174} = \frac{1{,}480}{0{,}174} = 8{,}5\% \text{ Zucker} \ .$$

VI. Man kann approximativ den Zuckergehalt eines Harns indirekt aus der Refraktometerdifferenz in der Art bestimmen, daß man von dem Werte (N—n) × 0,24 das doppelte Gewicht Harnstoff abzieht, welches in 100 ccm enthalten ist. In der Tat ist das Produkt (N—n) × 0,24 die Summe aller in 100 ccm Harn gelösten Körper; andererseits weiß man, daß die Summe der Körper, welche in einem bestimmten Volumen Harn gelöst sind, ungefähr

doppelt so groß ist, als die Menge Harnstoff, welche in demselben Volumen Harn enthalten ist. Die Differenz der beiden Werte muß demnach dem eventuell vorhandenen Zucker entsprechen.

$$N = 47{,}8$$
$$n = 14{,}5$$
$$(N-n) = 33{,}3;\quad 33{,}3 \times 0{,}24 = 7{,}99.$$

Harnstoff in 100 ccm = 1,02;

$$\text{demnach } 1{,}02 \times 2 = \underline{2{,}04}$$
$$\text{Zucker} = 5{,}95.$$

Wiernik-Halle: *„Ist ein Ersatz der Bleiweißfarben durch geeignete ungiftige und unschädliche Farben erstrebenswert und möglich?"*

Redner erläutert an Hand von statistischem Material die Gefahren der Bleiweißfarben und schlägt vor, eine Kommission zur Untersuchung der von ihm aufgeworfenen Frage einzusetzen.

Adam-Gand: *„Vergleichende Studie über die Vorgänge bei der Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd mit Hilfe von Jodsäure"*.

Der Vortragende weist auf die Notwendigkeit hin, bei der Kohlenoxydbestimmung bei 150° zu arbeiten. Er hält es sehr richtig, daß die Gerichtschemiker in ihren Berichten die Temperatur angeben, bei der sie gearbeitet haben.

Panzer-Wien: *„Über den forensischen Nachweis neuer Arzneimittel"*.

Referent schlägt vor, nach einer Reihe von neuen Arzneimitteln, wie Aspirin, Antipyrin, Trional Veronal, in demselben Anteil der Leichenteile zu forschen, in dem man nach den Alkaloiden gesucht hat. Seine Methode zur Aufsuchung der Alkaloide ist die von Stas-Otto. Zum Beleg teilt Referent einige Fälle seiner Praxis mit, in der sich seine Methode bewährt hat.

Luzzato-Sassari: *„Ernährungsversuche mit halogenierten Fetten"*.

Die Untersuchungen über den Stoffwechsel bei Tieren, die mit bromierten Fetten ernährt wurden, haben ergeben, daß bei den Tieren eine beträchtliche Fettanreicherung stattfindet.

Derselbe: *„Der hindernde Einfluß von Kolloiden auf die Bildung von amorphen Niederschlägen"*.

Die Bedeutung der Untersuchung vom wissenschaftlichen und praktischen Gesichtspunkte liegt darin, daß durch sie erläutert wird, wie im menschlichen Organismus Substanzen zirkulieren können, welche in wässeriger Lösung ausfallen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Salze des Eisens, Silbers, Quecksilbers, Kalks und Baryums.

Sektion VIII C.

gemeinsame Sitzung mit S. VI B, (Gärungsgewerbe.)

Nahrungsmittelchemie.

Vorsitzender: Prof. Piutti-Neapel.

Prof. E. Beckmann-Leipzig: *„Physikalisch-chemisches aus der Nahrungsmitteluntersuchung"*.

Der Verf. hat mit Dankwortt eine neue Methode zur Beurteilung von Gewürzen und verwandten Stoffen ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß das Untersuchungsobjekt mit einem passenden Lösungsmittel extrahiert wird. Durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung resp. Gefrierpunktserniedrigung kann man auf die Menge der in Lösung gegangenen Substanz schließen.

Speziell zur Untersuchung der Gewürze hat sich die Gefriermethode und als Lösungsmittel das Äthylenbromid am besten bewährt. 5 g Gewürz mit 30 g Äthylenbromid zusammengebracht, ergaben folgende Erniedrigungen:

Gewürz	Erniedrigung
Anis	0,8
Macis (Banda)	2,46
Nelken (trocken)	2,18
Nelken (feucht)	2,24
Pfeffer (weiß)	0,87
Senf (schwarz)	0,58

Feuchte Gewürze zeigten eine größere Erniedrigung als vollkommen trockene (bei Nelken 0,06° Unterschied), woraus hervorgeht, daß der Wassergehalt einen zwar kleinen, aber immerhin zu berücksichtigenden Einfluß hat. Wenn man den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen allein beurteilen will (ätherische Öle), verjagt man diese durch Erwärmen und wiederholt die Bestimmung. Die Differenz der erhaltenen Erniedrigungen entspricht dann der Menge der flüchtigen Stoffe.

Als weiteres Untersuchungsobjekt eignen sich die aromatischen Wässer. Bei diesen ist aber zu berücksichtigen, daß ein Alkoholgehalt durch Schütteln der Äthylenbromidlösung mit Wasser entfernt werden muß, und von den erhaltenen Erniedrigungen die Maximalerniedrigung abzuziehen ist, die Wasser in Äthylenbromid hervorbringt.

Das Fett der Milch ließ sich (nach Versuchen mit Lucius) ebenfalls am besten mit Äthylenbromid extrahieren, nachdem die Eiweißsubstanzen in bekannter Weise durch konz. HCl oder konz. H_2SO_4 zerstört worden waren. Unter Annahme des mittleren Molekulargewichts 760,3 konnte das Milchfett so in befriedigender Übereinstimmung mit anderen Methoden bestimmt werden. (Eine Konkurrenz mit den einfachen, jetzt üblichen Milchfettbestimmungsmethoden beabsichtigt der Verf. hierbei nicht. Dagegen dürfte sich das Verfahren zur Bestimmung von Fett in Käse, Gebäck usw. empfehlen.)

Schließlich werden noch Versuche mit Kakao erwähnt, der mit Benzol extrahiert wurde. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind den angewandten Mengen proportional, und nachdem der Depressionswert des reinen Kakaoöles festgestellt ist, gelingt es, gut stimmende Fettanalysen des Kakaos auszuführen.

Passerini-Scandici teilt auszugsweise den Inhalt der von ihm vorgelegten beiden Referate mit: *„Über die Ursachen der Aldehydbildung im Weine und über die davon in toskanischen Weinen vorkommende Menge"* und: *„Über einige Weine, die einen hohen Alkoholgehalt besitzen"*.

Funero-Livorno hat zusammen mit Rosetti interessante Untersuchungen: *„Über die organischen Verbindungen des Phosphors im Weine"* angestellt.

Es handelt sich hierbei hauptsächlich darum, das in letzter Zeit vielbesprochene Lecithin zu isolieren. Die Referenten haben die verschiedensten Methoden angewendet, konnten jedoch Lecithin nur

Digitized by Google

in der Traube, nicht aber im Weine nachweisen. Es mag dies auch daran liegen, daß die bisher bekannten analytischen Methoden nicht ausreichen. Die Referenten scheinen jedoch der Ansicht zuzuneigen, daß das Lecithin sich im Weine zu einer anderen Phosphorverbindung umbilde.

Bosco-Rom hat im Auftrage der italienischen Regierung eingehende Studien: *„Über die Zusammensetzung der griechischen und türkischen Weine"* zu machen gehabt.

Es kam darauf an, gewisse anorganische Stoffe zu isolieren. Zu diesem Zwecke konstruierten die Referenten einen Apparat, den Bosco vorlegt, mit dem die organischen Stoffe durch die Einwirkung des elektrischen Stromes zerstört werden können.

Carletti-Specia spricht: *„Über die Bestimmung der Mineralsäuren in Gegenwart von Essigsäure"*.

L. Mathieu, Direktor der Untersuchungsstation für Burgunderweine zu Beaune (Côte-d'Or): 1. *„Vergleichende Studie der Bestimmungen der schwefligen Säure in den Weinen"*.

Die Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure in den Weinen ist von immer wachsender Wichtigkeit zu einer Zeit, wo durch die Gesetzgebungen der Gesamtgehalt und der Gehalt an freier schwefliger Säure begrenzt ist.

Referent hat die am meisten angewandten Verfahren auf ihre Genauigkeit hin untersucht und mit den exakten Methoden verglichen. Die Arbeit lehrt, daß gewisse Methoden Fehler verursachen, auf Grund deren man einen Wein als vorschriftswidrig bezeichnen könnte, während er noch sehr wohl erlaubt ist. Der Verf. empfiehlt den Sachverständigen die Methode von Haas für die Gesamtmenge an SO_2 und die modifizierte für das freie SO_2. — Die Fachchemiker werden diese kritische Arbeit mit viel Interesse lesen.

2. *„Über das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin"*.

Das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin ist oft genug benutzt worden, um die Resultate der Weinanalysen zu deuten bezüglich gewisser Eigenschaften, besonders für das Alkoholisieren und Scheelisieren; es ist demnach wichtig, die Veränderungen zu kennen, die dieses Verhältnis unter dem Einfluß natürlicher Gründe erfahren kann.

Pasteur vermutete anfangs, daß das Glycerin gleichzeitig mit dem Alkohol, der Kohlensäure und den anderen Bestandteilen bei der Spaltung des Zuckermoleküls entstehe; daraus leitete man eine gewisse Beständigkeit des Verhältnisses zwischen Alkohol und Glycerin ab. Nun haben aber die Glycerinanalysen zahlreicher Weine gezeigt, daß das Verhältnis veränderlich ist und innerhalb gewisser Grenzen beträchtlich schwankt.

Verf. fügt hinzu, daß man auch noch gewisse Krankheiten berücksichtigen müsse. Besonders bezeichnet er gewisse Bakterien als solche, die den Glyceringehalt der fertigen Weine beträchtlich vermindern. Er schließt noch an, daß die Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen Alkohol und Glycerin nur dann Wert hat, wenn man es vergleicht mit dem von Originalweinen desselben Bodens und Jahres, die unter denselben Bedingungen hergestellt und konserviert worden sind; die Analysen der Originalweine müßten nach genauen, oder wenigstens annähernd genauen, Methoden ausgeführt worden sein.

Mastbaum-Lissabon legt zwei Arbeiten von Ferrare de Silva vor.

Meuni-Asti spricht: *„Über die in piemontesischen Weinen in organischen Verbindungen vorkommenden Phosphormengen."*

Er berührt hierbei auch die Frage des Salpetersäurenachweises.

Vetere-Neapel verlangt in seinem Referat: *„Über die Interpretation Analysenmethode bei der Beurteilung der Echtheit des Weines"* die Prohibition der gegipsten Weine.

Die Sektion konnte sich mit Rücksicht auf die voraussichtliche Undurchführbarkeit des Verbotes in den südlichen Weinbaugebieten nicht zur Annahme der strengen Maßregel entschließen.

Es wird noch eine Reihe von Resolutionen beantragt, darunter eine von Pasetti auf Piuttis warme Befürwortung angenommen wird. Es wird darin verlangt, daß international einheitliche Grundsätze für die chemische Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel festgesetzt werden mögen.

Piutti und Zecchini danken den Mitgliedern für die eifrige Arbeit. Mastbaum dankt dem Präsidenten im Namen der Sektion.

Dr. G. Meillère, Leiter der chemischen Arbeiten an der „Académie de médicine", Oberapotheker am „Hospital Necker" in Paris.

1. *„Über die Analyse der Milch"*.

Die Milch kann betrachtet werden als Emulsion eines Fettes, der Butter, in einer Art Milchplasma, das denselben osmotischen Druck zeigt, wie das Blutplasma des die Milch produzierenden Tieres. Von diesen zwei Bestandteilen, der Butter und dem Laktoplasma, hat nur der zweite eine gewisse Beständigkeit. Diese beruht vielmehr auf physikalischen als auf chemischen Eigenschaften. Es scheint in der Tat, als ob unter dem Einfluß eines physiologischen Gesetzes die Veränderungen in der Beständigkeit gewisser Bestandteile auch ausgleichende Veränderung anderer Bestandteile nach sich ziehen in einem Sinne, der die verhältnismäßige Beständigkeit der physikalischen Eigenschaften sichert.

Während das Milchplasma merklich unverändert bleibt, schwankt die Butter in ziemlich beträchtlichen Grenzen. Man hat also mit Unrecht die Gewichtsbestimmung der Butter als Zeichen der Reinheit einer Milch allgemein angenommen. Die Verwendung dieser Eigenschaft für analytische Zwecke — der veränderlichsten von allen — erklärt sich einzig und allein aus der Leichtigkeit der Bestimmung und aus dem ökonomischen Wert des bestimmten Produktes, der viel größer ist als der der anderen Bestandteile. Man kann also sagen, daß die Analyse logischerweise in zwei Operationen zerfällt, die Gewichtsbestimmung der Butter und die Untersuchung des Milchplasmas.

Was die Gewichtsbestimmung der Milch betrifft, so verlangt der Redner die äußerste Bequemlichkeit und Genauigkeit, wie bei dem Verfahren von Adam, das in den Hospitälern von Paris angewandt wird, ein Verfahren, das gerade den Vorteil

Digitized by Google

hat, die Milch in seine zwei Bestandteile (Butter- und Milchplasma) zu scheiden. Das Verfahren hat einige Veränderungen erfahren, die nur die Genauigkeit erhöhen.

Für die Untersuchung des Milchplasmas, isoliert nach dem Verfahren von Adam oder durch Zentrifugation erhalten, schlägt der Verf. vor, eine Anzahl physikalischer Reaktionen auszuführen und den von Butter befreiten Trockenrückstand zu bestimmen, d. h. den Bestandteil, der analytisch der am wenigsten veränderliche ist von allen, die sich in der Milch bestimmen lassen.

Prof. Giuseppe Fascetti: „*Die Milchkontrolle und die hygienischen Polizeivorschriften in Italien*".

Der Vortrag behandelt den mangelhaften Zustand der Milchkontrolle in den großen italienischen Städten. Zur Vermeidung der zahlreichen Unzuträglichkeiten, welche aus der fehlerhaften Kontrolle sich ergeben, schlägt er folgende Leitsätze vor:

Zur besseren Überwachung des Milchhandels, sowohl in Rücksicht auf die öffentliche Gesundheit als zur Entdeckung von betrügerischen Manipulationen, müssen die italienischen, gesundheitspolizeilichen Bestimmungen in Übereinstimmung gebracht werden, was Analysenmethoden und die Reinheitskriterien der Milch angeht.

Zur Vermeidung folgenschwerer Widersprüche muß eine große Anzahl Milchuntersuchungen ausgeführt werden, um so die unteren Gehaltsgrenzen für einheimische Milch als Grundlage für die Beurteilung festzustellen.

An Stelle des unbestimmten Ausdruckes „entrahmte Milch" soll der Ausdruck „halbentrahmte Milch" eingeführt und als Charakteristikum für die Beurteilung die Hälfte des Fettes der reinen Milch angesetzt werden.

Diese Art Milch ist zu unterscheiden von zentrifugierter Milch, und die Beurteilung ist herzuleiten aus der Untersuchung des fettarmen Rückstandes und des Gefrierpunkts und nicht aus der Fettverhältniszahl.

Dr. Valentino Bertozzi: „*Anwendung der Kryoskopie auf die Untersuchung der Milch*".

Der Vortragende zeigt die Anwendbarkeit der Kryoskopie zum Nachweis der Verfälschung von Milch. Bei der Bestimmung des Gefrierpunkts von 124 Proben, teils reiner, teils mit Wasser verfälschter Milch, die dem Laboratorium zur Untersuchung übergeben waren oder an Molkerei und Stall entnommen wurden, zeigte es sich, daß der Gefrierpunkt reiner Milch zwischen $-0{,}54^\circ$ und $-0{,}58^\circ$ liegt. Diese Unterschiede treten sowohl bei Milchsorten verschiedener Provenienz, als auch bei verschiedenen Individuen auf. Zieht man die Grenzen bei der Untersuchung enger, so bekommt man Resultate, die zwischen $-0{,}45^\circ$ und $-0{,}57^\circ$ liegen. Bei verfälschter Milch (die Verfälschung war zum Teil direkt zugestanden) variiert der Gefrierpunkt zwischen $-0{,}265^\circ$ und $-0{,}535^\circ$. Bei verschiedenen Analysen, bei denen die Bestimmung des spez. Gewichts und des Fettgehalts kein sicheres Resultat ergab, ermöglichte die Gefrierpunktsbestimmung die Abgabe eines bestimmten Urteils.

Die Gefrierpunktsbestimmung empfiehlt sich also für alle die Fälle, in denen gebräuchliche Methoden versagen.

Gemeinsame Sitzung mit Sektion IV A (Industrie der organischen Produkte).

Barbet-Paris faßt seine drei Themen 1. „*Vereinheitlichung der Bestimmungsmethode der wichtigsten Verunreinigungen der Spirituosen und Weindestillate*", 2. „*Die Bestimmung der Aldehyde in den Spirituosen mit Hilfe von Hydrochinon*" und 3. „*Über Kalorimetrie des Weines*" zusammen und bespricht die wichtigsten Methoden der Weinanalyse. Seine Ausführungen gaben den Anlaß zu einer sehr regen Debatte.

Barbet sagt u. a., daß es nicht auf die prozentuale Menge der Verunreinigungen so sehr ankomme wie auf deren Art.

Mastbaum-Lissabon legt ein gedrucktes Referat: „*Über die Beurteilung der Branntweine*" vor und beantragt unter Bezugnahme auf die Beschlüsse des letzten Berliner Kongresses, die dahin ginge, daß die Festlegung einer Grenze für die Verunreinigungen kaum möglich sei, man solle überhaupt von jeder Vorschrift in Sache der Verunreinigungen absehen. Dieser Antrag wurde jedoch abgelehnt und auf Antrag Andrés eine Resolution angenommen, daß man wohl nicht auf eine Beschränkung der Verunreinigungskoeffizienten verzichten könne, daß jedoch die Experter bei Beurteilung der Spirituosen nach diesem Gesichtspunkte sich nur auf ganz verläßliche und sichere Methoden stützen sollten.

Zecchini spricht hierauf: „*Über den Gebrauch des Ebullioskopes*" und macht auf die Fehler dieses Apparates aufmerksam. Insbesondere gebe derselbe bei Süßweinen sehr ungenaue Resultate.

Mathieu-Beaune weist darauf hin, daß eigentlich nur die Destillationsmethode für die Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine maßgebend sei.

Er verliest hierauf eine Arbeit von Billon-Beaune: „*Über eine neue Methode zur Bestimmung der Glycerins im Wein*", die auf der Ausschüttlung des Glycerins mit Essigäther beruht.

Zecchini berichtet hierauf: „*Über die Verwendung der Polarisationsapparate bei der Beurteilung der Weine*".

Monti-Turin bespricht einen von ihm erfundenen neuen Apparat: „*Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in konzentrierten Weinen*".

Varennes übersendet eine Arbeit über einen von ihm erfundenen Apparat, der zur Vergleichung der Weinmuster mit der gelieferten Ware dient.

Dr. Giovanni Romeo: „*Über die quantitative Bestimmung des Citrals*".

Verf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisher zur Bestimmung des Citrals vorgeschlagenen Methoden:

1. Die von Tiemann[1]) angegebenen gewichtsanalytischen Methoden, besonders für reichhaltige Essenzen anwendbar.

---

[1]) Berl. Berichte **31**, 3324 (1898).

Digitized by Google

2. Die titrimetrischen Methoden von Garnett[2]), Walther[3]), Stadtler[4]), Berté[5]).

3. Die Ausschüttlungsmethoden von Schimmel[6]), Soldaini und Berté[7]), Kremers und Brandel[8]), Burgeß[9]), Parry[10]).

Die unter 1. und 3. genannten Methoden sind besonders zur Bestimmung des Citrals in ätherischen Ölen und speziell im Zitronenextrakt empfohlen worden. Ihnen fügt der Verf. eine weitere titrimetrische Methode bei, über die er bereits im Chemist and Druggist eine kurze Notiz veröffentlicht hat. Wenn reines Citral, auch in der Kälte, mit einer titrierten Lösung von Natriumsulfit, die eine bestimmte Menge Natriumbisulfit enthält, geschüttelt wird, und man hierauf die Säure mit Rosolsäure als Indikator zurücktitriert, so entspricht 3 Äquivalenten verschwundener Säure 1 g Molekül Citral, gemäß der Gleichung:

$$C_9H_{15}.CHO + \frac{2\,Na_2SO_3}{NaHSS_3} + H_2O$$
$$= C_9H_{17}(SO_3Na)_2.CH(OH).SO_3Na + 2\,NaOH\ .$$

Die Sulfitlösung wird folgendermaßen bereitet: 400 g kristallisiertes Natriumsulfit werden in einem Liter Wasser gelöst und mit ca. 160 ccm gesättigter Kaliumbisulfitlösung versetzt, einige Stunden unter öfterem Umrühren gekocht und erkalten gelassen. Eine derartig zubereitete Lösung verliert auf dem Wasserbad keine beachtenswerten Mengen von schwefliger Säure mehr. Nachdem man den Säuretiter mit $^1/_2$-n. KOH-Lösung bestimmt hat, kann man das Citral in ätherischen Ölen bestimmen. Zu dem Zweck bringt man in einen widerstandsfähigen 300 ccm-Glaskolben etwa 5 g des Zitronenextraktes, neutralisiert mit einigen Tropfen KOH-Lösung (unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator), fügt dann 25 ccm der Sulfitlösung zu, siedet rasch auf, verkorkt den Kolben, erwärmt noch 45 Minuten unter häufigem Umschwenken auf dem siedenden Wasserbade und titriert nach dem Erkalten mit $^1/_2$-n. KOH-Lösung zurück. Die Methode wurde mit Xylollösungen von bekanntem Citralgehalt kontrolliert und als zuverlässig erkannt. Z. B. wurden statt 6,80 g Citral gefunden: 6,69 g, 6,73 g, 6,66 g. Einige praktische Analysen lieferten folgende Resultate:

4 Proben reinen Zitronenextraktes von verschiedener Provenienz, die im vorigen Jahre genommen und analysiert waren enthielten: 4,25, 5,23, 4,13, und 4,43%.

3 Proben reinen Zitronenextraktes von verschiedener Provenienz, die in diesem Jahre genommen und analysiert wurden, enthielten: 4,67, 4,66, 4,94%.

Der Verf. nimmt auf Grund seiner Untersuchungen einen Prozentgehalt von 4—5,5% an. Er weist darauf hin, daß er sich hierin mit anderen Forschern zum Teil in Widerspruch befindet, indem Parry annimmt, daß der Zitronenextrakt nicht mehr als 3% Citral enthält, während nach Berté, sowie nach Gulli und Stavenhagen, ein guter Extrakt mindestens 6,5% enthalten muß. Der Verf. geht noch kurz auf die verschiedenen Fehlerquellen ein und bittet die anwesenden Kongreßmitglieder, sich über die vorgelegte Methode zu äußern und etwaige eigene Erfahrungen auf dem Gebiet vorzubringen.

Sektion X.

Elektrochemie, physikalische Chemie.

3. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Nernst.

Prof. Abegg: *„Über die festen Polyjodide der Alkalien"*.

Die Existenzbedingungen der verschiedenen Polyjodide des Cs, Rb, K, NH_4, Na, Tl wurden erforscht, indem die Löslichkeit des abdissoziierenden Jods in Benzol nach der Methode von Ströholm gemessen wurde. Je höher das Atomgewicht des Metalls, um so stabiler und jodreicher (bis CsJ_9) sind die Polyjodide. Die Existenz hängt von der Temperatur ab, und das Gleichgewicht stellt sich in erstarrter Schmelze nur allmählich her. Die Verbindung TlJ_3 ist tautomer, indem sie gleichzeitig ein Thallopolyjodid wie ein Thallitrijodid repräsentiert. Es wurden als Individuen charakterisiert NH_4J_3, KJ_7, RbJ_3, RbJ_7, RbJ_9, CsJ_3, CsJ_5, CsJ_9, TlJ_3. Alle Resultate beziehen sich auf 25°.

Diskussion: Mylius spricht über verwandte Erscheinungen bei der Jodcholsäure. Großmann und Miolati diskutieren Beziehungen zur Wernerschen Theorie. Abegg bemerkt noch, daß festes TlJ_3 nicht als Thallisalz, sondern als Thallosalz des Jodkomplexes aufzufassen sei. Nernst und Abegg diskutieren die Möglichkeit, höhere Komplexe zu erhalten, wenn man die Joddrucke erhöht.

Pellini: *„Über Isomorphismus zwischen Selen und Tellur"*. (Mitgeteilt in der Sitzung von Prof. Levi.)

Ing. Mazza: *„Über Gasgemische und die Möglichkeit ihrer Trennung durch Zentrifugieren"*.

Untersucht wurden atmosphärische Luft und Gemenge von H_2, CH_2, CO_2 usw. Die Trennung wurde sehr weit geführt. — In der Diskussion teilt Prof. Bodenstein mit, daß die ersten derartigen Versuche von Bredig mit H_2 und HJ ausgeführt seien.

G. Denigès: *„Über Anwendung der Magnesiumflamme als Fluoreszenzerreger"*.

Die Magnesiumflamme ist geeignet, um die Fluoreszenz Tag und Nacht zu beobachten. Der Vortragende demonstriert den Effekt am Chinin.

Derselbe: *„Einfluß der Halogensalze und Nitride auf die Fluoreszenz des Chinins"*.

Der Einfluß der Fluorionen auf die Fluoreszenz ist ein ganz anderer, als derjenige der Ionen Cl′, Br′, J′. Gleiche Mengen von Cl′, Br′, J′ gehören dazu, um die Fluoreszenz zum Verschwinden zu bringen, oder bis zu einem bestimmten Grade abzuschwächen. Das Gewicht der genannten Ionen, welches zur Herbeiführung einer bestimmten Änderung der Fluores-

[2]) Chemist and Drugist 48, 599 (1896).
[3]) Pharm. Centralhalle 40, 621.
[4]) Am. Journ. Pharm. 76, 84.
[5]) Chem.-Ztg. 29, 805 (1905).
[6]) Bull. semestr. Avril 1899, 65.
[7]) Bull. chim. farm. 38, 537.
[8]) Pharm. Review 22, 15 u. 72.
[9]) The Analyst 2?, 78.
[10]) Chemist and Drugist 56, 376 und 63, 802.

Digitized by Google

zenz nötig ist, ist nicht proportional der Konzentration der Lösung an Chininsulfat, sondern nimmt langsamer ab, als letztere.

H. Lebeau: „*Über die Dissoziationstemperaturen der Alkalicarbonate*".

Es wurden die Carbonate auf 600—800° erhitzt. Die entstandenen Oxyde griffen bei Ausschluß von Sauerstoff Platin nicht an und verflüchtigten sich. Die Dissoziationsdrucke wurden gemessen.

Prof. Abegg bemerkt hierzu, daß man für die Zersetzbarkeit der Carbonate dieselbe Reihenfolge bekommt, wie für die Zersetzbarkeit der Polyjodide und Hydrate.

4. Sitzung.

Der Vorsitzende, Prof. H. Goldschmidt, erteilt das Wort Herrn

M. Bodenstein: „*Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie*". (Nach Versuchen von Herrn Lind.)

Wenn überhaupt, so ist bei analogen Reaktionen, die katalytisch nicht beeinflußt sind, die Auffindung einer Beziehung zwischen freier Energie (treibender Kraft) und der Geschwindigkeit zu erwarten. Die Serie $H_2 + J_2$, $+ Br_2$, $+ Cl_2$, $+ F_2$ gibt qualitativ deutlich einen Parallelismus beider Größen. Messungen der Gleichgewichte liegen für die ersten drei vor, der Geschwindigkeit für die erste. Redner berichtet über Messungen der Geschwindigkeit von $H_2 + Br_2$, deren Ergebnis war, daß die Reaktion nicht nach dem einfachen Schema $H_2 + Br_2 = 2HBr$ verläuft, sondern nach einem erheblich komplizierteren, mit Autokatalyse durch den entstehenden HBr, und deswegen für den obigen Vergleich nicht verwendbar ist.

Diskussion: Abegg versucht, Abnormitätserscheinungen der Reaktion mit Annahme von gewissen Zwischenprozessen zu erklären. Bodenstein kann dem nicht zustimmen. Nernst bezweifelt die Sicherheit des Schlusses, daß, wenn Sauerstoff mit dem Exponenten $^1/_2$ auftritt, er als Atom reagiert.

Veley fragt nach dem Einfluß des Lichtes. Bodenstein hat einen solchen nicht bemerkt. H. Goldschmidt meint, daß vielleicht mehrere Reaktionen zugleich verlaufen.

Es spricht ferner

Bodenstein-Leipzig: „*Über fermentative Bildung und Verseifung von Estern*". (Nach Versuchen von Herrn Dietz.)

Umkehrbare Fermentreaktionen sind mitgeteilt worden von Croft Hill, von verschiedenen anderen und zuletzt von Pottevin, der die Bildung von Mono- und Trioleïn mittels eines Fermentes aus der Pankreasdrüse des Schweins aufs exakteste nachwies. Diese Reaktion wurde, unter Ersatz des Fettes durch Amylacetat erhalten. In Amylalkohol, der etwa 6,5% Wasser löst, erfolgt die Bildung und Verseifung des Esters nach den Gesetzen, die für die heterogene Reaktion (erste Phase) Amylalkohol, zweite Fermen[1]) zu erwarten sind, mit einigen Modifikationen, deren Aufklärung im wesentlichen gelungen ist.

Diskussion: H. Goldschmidt macht eine Bemerkung über die Konzentrationsfunktion des Fermentes.

Es spricht ferner

H. Goldschmidt: „*Über reaktionskinetische Bestimmungen kleiner Wassermengen in Alkohol*".

Er hat die Esterbildung in alkoholischer Lösung studiert. Die Geschwindigkeitskonstante hängt stark vom Wassergehalte ab. Der Alkohol wurde nach C. L. Winkler mit Calcium getrocknet. Aus den Konstanten läßt sich der Wassergehalt weit genauer ermitteln, als nach dem spez. Gewichte. Redner diskutiert die Annahme, daß Alkohol und Salzsäure (der Katalysator) eine Zwischenverbindung geben. Er leitet die entsprechenden Gleichungen ab und findet die Annahme bestätigt. Mit Calcium wird der Alkohol trockner als mit Natrium erhalten.

Diskussion: Kistiakowsky fragt nach Art der Berechnung. Goldschmidt zeigt, daß die Gegenreaktion vernachlässigt werden kann.

Abegg fragt nach der Löslichkeit der Salzsäure in Alkohol. Eine Verbindung beider müßte die Löslichkeit erhöhen. Nernst macht eine Bemerkung ähnlichen Inhalts. Abegg verweist auf die Untersuchung der Friedelschen Verbindung.

Es spricht dann:

C. Sabatier: „*Über die Katalyse durch die gewöhnlichen Metalle*".

Es wurde die Hydrogenisation organischer Stoffe durch Kupfer und andere Metalle untersucht. Das Verfahren liefert in vielen Fällen sehr befriedigende Resultate; sowohl bei Addition an offene Ketten, wie an Ringe der aromatischen Stoffe und Terpene. Es können sehr weitgehende Reduktionen ausgeführt werden, z. B. gehen Stickoxyde in Ammoniak über. Außer Hydrogenisation lassen sich auch andere Prozesse durchführen, z. B. Spaltungen. Technisch wichtig ist die nach diesem Prinzip ausführbare Deshydrogenisierung der Alkohole.

Diskussion: Ostwald stimmt der vom Redner betonten Analogie der Wirkung von Fermenten und fein verteilten Metallen zu.

5. Sitzung.

Vorsitzender Prof. Doelter.

V. H. Veley: „*Über gewisse Fälle von Hydrolyse*".

Die Farbintensität von Indikatoren (z. B. Methylorange), kolorimetrisch untersucht, war proportional der Acidität der zugesetzten beliebigen Säure, wenn auf diese Ostwalds Gesetz zutraf, es resultierte eine Parabel, wenn dieses Gesetz nicht erfüllt war.

Es spricht hierauf:

G. Carrara: „*Über Elektrochemie nicht wässeriger Lösungen*".

Er diskutiert die verschiedenen Ansichten über die Abhängigkeit der dissoziierenden Kraft von den Eigenschaften des Lösungsmittels, wesentlich die von Thomson und Nernst, Kahlenberg, Dutoit, Brühl, Ciamician, Werner vertretenen. Hierauf spricht er über Versuche betr. Überführungszahlen in Methylalkohol und über die Möglichkeit, Widersprüche zwischen den Methoden der Leitfähigkeit und der osmotischen Theorie durch Annahme komplexer Ionen

Digitized by Google

zu erklären. Er spricht ferner über andere Methoden zur Bestimmung von Dissoziationszuständen, z. B. Verseifungsgeschwindigkeit.

Diskussion: Bruni spricht über die sogenannte Hydratheorie. Carrara, Doelter und Goldschmidt beteiligen sich an dieser Besprechung.

Es spricht hierauf:

E. Palladino: „*Über Molargewicht und Kapillareffekte*".

Er hat eine Abhängigkeit der kapillaren Steighöhe von der Länge der Kapillaren gefunden. Ferner bespricht er die Beziehung gewisser Kapillareffekte zur Gravitation.

6. Sitzung.

Der Vorsitzende Kuriloff nimmt das Wort: „*Über den Übergang von kristallinischen zu kolloidalen Körpern*".

Er entwickelt ein Schema für die Beziehungen von „Urstoff" — einfachen Körperverbindungen — Additionsverbindungen — Hydrogel — Plasma — und demonstriert Einwirkungen von NH_4OH auf Zinksalze. Bei passenden Konzentrationen erhält man feste Hydrogele.

Diskussion: Effront hält einen Vortrag über Revivifikation von Fermenten. Bruni spricht über Beziehungen der Hydrogele zu wasserhaltigen Mineralien, z. B. Zeolithen. Ostwald diskutiert in bezug auf Kuriloffs Schema die Begriffe von Individuum, Gemisch und Adsorptionsgebilde. Doelter spricht über Zeolithe.

Hierauf spricht A. Piutti über: „*Einfluß von Temperatur und Konzentration auf das Drehvermögen wässeriger Lösungen einiger Monoalkoholderivate der Aspartinsäure.*

Er kommt zu dem Schlusse, daß das Drehvermögen eine Eigenschaft der Molekel und nicht des Atoms sei.

Diskussion: Großmann verweist auf andere Fälle von Drehungsänderung mit Temperaturänderung. Ostwald spricht über die Bedeutung der Lichtfarbe bei Rotationserscheinungen und fragt, ob temporale Nachwirkungen beobachtet worden sind. H. Goldschmidt hat vor 15 Jahren an organischen Nichtelektrolyten Temperaturabhängigkeit der Drehung beobachtet. Nernst ververweist auf Guyes Satz vom Symmetrieprodukt. Piutti meint, daß der Satz von Guye für homologe Reihen gut zutreffen, beim Übergange von einer Reihe zur anderen aber versagen kann.

Es spricht hierauf G. Levi: „*Über elektrolytische Oxydationen bei Gegenwart von Fluorionen*" und sodann

Derselbe: „*Über elektrolytische Oxydation*" von H_3BO_3 zu $Na_4B_2O_7$.

Dann spricht A. Coppadoro über: „*Elektrolyse mit Wechselstrom*".

Man kann den Wechselstrom wie Gleichstrom verwenden, wenn man die Leitung verzweigt und in jeden Teil einen Flüssigkeitsinterruptor mit Elektroden aus Pt und andererseits Al legt. Das Al verhindert in bekannter Weise den Stromdurchtritt. Redner macht Mitteilungen über Resultate der Metallabscheidung.

7. Sitzung.

Der Vorsitzende Prof. Abegg erteilt das Wort Herrn

R. Nasini: „*Physikochemische Untersuchungen über das Quellwasser von Anticoli*".

Es findet dann statt die Diskussion über das Thema der *Dissoziation geschmolzener Salze.* Das Referat hält C. Doelter. Stoffe, die geschmolzen Dissoziation oder gewisse Umwandlungen zeigen, haben keinen scharfen Schmelzpunkt. Abegg legt einige Mitteilungen von R. Lorenz vor, in denen Schlüsse über die elektrolytische Dissoziation gezogen werden. Der Dissoziationsgrad soll danach im festen und flüssigen Zutsande nahezu derselbe sein. Abegg selbst meint, daß bei sehr schneller Erhitzung der wahre Schmelzpunkt erhalten werden könne, ohne daß die Dissoziation in die Komponenten eintreten könne, die bei langsamer Erhitzung erfolgt. Doelter stimmt dem zu. Drucker bemerkt, daß in diesem Falle eine Reaktionsgeschwindigkeit im festen Zustande beobachtet werden könne.

Hierauf spricht H. Großmann über: „*Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung*".

Es wurden Molybdänweinsäure und Molybdänäpfelsäurekomplexe studiert. Im zweiten Falle ergaben sich komplizierte Kurven mit Maximis und Minimis der Drehung. Ähnliche Erscheinungen wurden am Brechweinstein beobachtet.

Diskussion: Bruni schlägt vor, Löslichkeitserhöhungen zu studieren, um die Beträge der Komplexbildungen zu ermitteln.

O. Scarpa spricht über die Frage: „*Ist das Gesetz von Beer anwendbar auf kolloidale Lösungen?*"

Nach seinen Versuchen ist das nicht der Fall.

Referate.

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

M. Scholtz. Die elektrolytische Dissociation der Quecksilbersalze. (Apothekerztg. **20**, 856. 21./10. 1905. Greifswald.)

Verf. erwähnt unter anderem, daß eine von Liebig angegebene Methode zur Bestimmung der Chloride im Harn auf der ganz verschiedenen Dissociation des Quecksilbernitrates und -chlorides beruht. Das Chlorid ist bedeutend weniger dissociiert als die Quecksilbersalze sauerstoffhaltiger Säuren. Somit gibt Merkurinitrat mit Harnstoff einen weißen Niederschlag, Merkurichlorid aber nicht. Läßt man also in eine Harnstoff und Chlornatrium haltige Lösung, so auch in Harn, eine Merkurinitratlösung bekannten Gehaltes fließen, so gibt der Verbrauch an Merkurinitrat bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages den Chlor-

Digitized by Google

gehalt der Lösung an. Bis zu diesem Momente entstand aus dem stark dissociierten Merkurinitrat das wenig dissociierte Merkurichlorid. *Fritzsche.*

R. Holdermann. Quecksilberoxycyanid. (Ar. d. Pharmacie **243**, 600—617. 28./11. [15./10.] 1905. Karlsruhe.)

Verfs. experimentelle Arbeiten führten zu folgenden Ergebnissen: Es existiert nur e i n Quecksilberoxycyanid, dieses hat die Formel $Hg.O.Hg(CN)_2$; die beste Ausbeute bei der Herstellung dieser Verbindung wird durch Erhitzen einer innigen Mischung berechneter Mengen von $Hg(CN)_2$ und HgO auf dem Wasserbade, Auskochen der Reaktionsmasse und Kristallisation erzielt. Es gelingt aber dabei nicht, das Quecksilbercyanid vollständig ins Oxycyanid überzuführen. Die im Handel befindlichen Oxycyanide bestehen ausnahmslos aus nur wenig basischem Quecksilbercyanid. Reines Oxycyanid gibt in wässeriger Lösung mit Jodkalium keine Gelbfärbung, sondern eine fast farblose Kristallausscheidung, die im Überschuß des Reagens farblos löslich ist. Der Oxydgehalt eines Oxycyanides kann in wässriger Lösung desselben durch Titration mit $^1/_{10}$-n. HCl unter Zusatz von NaCl und Methylorange schnell und genau ermittelt werden. Verf. bezweifelt die stark antiseptische Wirkung des Quecksilberoxycyanides und fordert zu einer experimentellen Nachprüfung hierin auf, weil sich die in der Literatur angeführten Eigenschaften des Oxycyanides auf stark verunreinigte Präparate beziehen, die kaum merklich dissoziiert sind. *Fritzsche.*

John Winkler. Fortschritte in der Boraxindustrie. (California Journal of Technology, nach Mining Magazine **12**, 307—308. [1905].)

Verf. macht darauf aufmerksam, daß der größte Teil von dem in den Vereinigten Staaten gegenwärtig produzierten Borax und der Borsäure aus borsauren Kalkerzen von drei Gesellschaften gewonnen wird, nämlich: 1. der Pacific Coast Borax-Co., die in dem Death Valleydistrikt hochgrädiges Erz (ca. 40%) behandelt; die Behandlung besteht lediglich in der Herstellung von Konzentraten, die nach Neu-Jersey verschifft werden; 2. der Stauffer Chemical-Co., die ihr in der Ventura County gefördertes hochgrädiges Erz in ihrer Fabrik in San Francisco verarbeitet; und 3. der Am. Borax-Co., die in der San Bernardino-County operiert, wo sie an Ort und Stelle aus ihrem armen Erz (ca. 10%) Borsäure erzeugt. In den ausgetrockneten Marschen von Nevada und Oregon werden jährlich 600—800 t Borax produziert; das Mineral besteht in natürlichem Borax, der nur gelaugt, verdampft und kristalliert zu werden braucht. Verf. beschreibt das Verfahren der Am. Borax-Co. in der Fabrik in der Nähe von Daggett, Kalifornien; es besteht darin, daß SO_2-Gas in wässerigen borsauren Kalkbrei eingeführt wird, bis alle Borsäure freigesetzt ist, die darauf ausgelaugt wird; die Lösungen werden in großen, besonders konstruierten Bottichen an der Sonne verdampft, worauf die konzentrierten Flüssigkeiten in die Kristallisationsbottiche gelangen, in denen die Borsäure während der kühlen Nächte auskristallisiert. Die Kristalle sind ungefähr zu 90% rein. Die Vorzüge des Verfahrens bestehen 1. darin, daß SO_2 „selektiv" ist und zuerst die Borate in dem Erz angreift; 2. daß es die mit der Errichtung der Unterhaltung und einer Schwefelsäurefabrik verbundenen Kosten erspart; und 3., daß Borax sich leichter und billiger aus Borsäure als aus borsaurem Kalk herstellen läßt, da Borsäure und Sodaasche einander leicht neutralisieren, unter Bildung von Borax, während der borsaure Kalk fein gemahlen und lange Zeit hindurch mit kohlensaurem Natrium gekocht werden muß, um die Umwandlung zu erzielen. Die Arbeit schließt mit Angabe verschiedener Bestimmungsmethoden für Borsäure. *D.*

K. A. Hofmann und **W. Metzener. Über Ultramarinblau.** (Berl. Berichte **38**, 2482—2486. 22./7. [27./6.] 1905. München.)

Aus der Zersetzung des Ultramarins durch verd. Säuren wird meistens geschlossen, daß der Körper die Polysulfidgruppe oder ein unvollständiges Oxydationsprodukt derselben enthalte. Die Verff. haben gefunden, daß blaues Ultramarin S von den Vereinigten Ultramarinfabriken in Schweinfurt durch konz. oder rauchende Schwefelsäure nicht zersetzt wird; der rauchenden Schwefelsäure kann sogar rauchende Salpetersäure hinzugefügt werden, ohne daß eine sichtbare Einwirkung erfolgt. Wässerige Schwefelsäure wirkt dagegen stark zersetzend. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß nicht nur der farbige Teil des Ultramarins, sondern das ganze Molekül widerstandsfähig ist. Ähnlich indifferent wie Schwefelsäure verhält sich Eisessig mit einem Zusatz von ca. 20% Essigsäureanhydrid. Sättigt man ein solches Gemisch mit Chlorwasserstoff, oder versetzt man es mit Brom, so bleibt es trotzdem unwirksam gegen Ultramarin, während gasförmige Säureanhydride und Oxydationsmittel den blauen Farbstoff in einen violetten oder roten verwandeln. Bei Zutritt von Wasser tritt in allen Fällen Zersetzung ein. — Die Polysulfide und Thiosulfate mit der Gruppe S-S-Na zeigen ein völlig anderes Verhalten gegen Schwefelsäure und Eisessig als das Ultramarin. Die Verff. schließen aus ihren Versuchen auf eine Analogie des Ultramarins mit dem blauen Sesquioxyd des Schwefels: S_2O_3. *Sieverts.*

Richard v. Foregger. Die Verwertung von elektrisch und chemisch-erzeugtem aktiven Sauerstoff. (Transactions Am. Electrochemical Society, Bethlehem, 18.—20./9. 1995, advance sheet.)

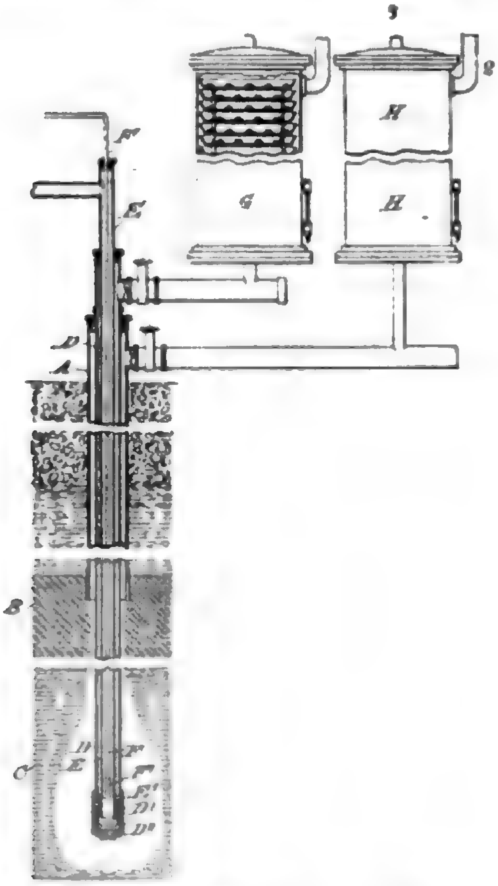
Der Aufsatz besteht im wesentlichen in einer Besprechung der verschiedenartigen Zwecke, für welche die von der Niagara Electrochemical Co. hergestellten Peroxyde, wozu neuerdings auch Magnesium- und Calciumperoxyd gehören, verwendet werden können. Dazu gehören insbesondere die Sterilisierung von Wasser und Nahrungsmitteln; das Bleichen von Faserstoffen, Stroh, Ölen, die elektrometallurgische Behandlung von Gold, sowie von Kupfer nach dem Konverterverfahren. *D.*

Hermann Frasch. Apparat zur Förderung von Schwefel. (U.-S.-Patent Nr. 800 127 vom 19./9. 1905.)

Der patentierte Apparat bildet einen Teil des von dem Erfinder, dem Präsidenten der Union Sulphur Co., ausgearbeiteten Verfahrens, die der genannten Gesellschaft gehörigen Schwefelminen zu Sulphur Mines im Staate Louisiana abzubauen. Im wesentlichen besteht dies Verfahren darin, daß der Schwe-

Digitized by Google

fel durch erhitztes Wasser geschmolzen und in diesem Zustande in die Höhe gebracht wird, entweder durch Druck oder direkt mittels einer Pumpe. Sind die Wandungen der Ablagerung so dicht, daß in der Aushöhlung der erforderliche Druck entwickelt werden kann, so läßt sich das Heben des geschmolzenen Schwefels durch hydraulischen Druck erzielen. Ist die Ablagerung dagegen porös, so mußte man bisher sich einer Pumpe bedienen, die nicht von der Kompaktheit der Wände abhängig war. Die Störungen, welche die Ventile dieser Pumpe verursachten, veranlaßten Frasch, den vorliegenden Apparat zu konstruieren. Er bedient sich dabei einer besonderen Röhre, um komprimierte Luft oder eine sonstige Flüssigkeit in die in der anderen Röhre befindliche Säule geschmolzenen Schwefels einzuführen. Ferner



sind Vorrichtungen getroffen, um heißes Wasser in die Schwefelablagerung an verschiedenen Punkten nämlich etwas oberhalb des Eintritts des geschmolzenen Schwefels und in dem oberen Teile der schwefelführenden Schicht einzutragen, wodurch die störende Wirkung des kalten Grundwassers beseitigt wird. Die obenstehende Zeichnung stellt einen senkrechten Durchschnitt des Apparates dar. *D.*

Otto N. Witt. Über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. (Vortr. geh. bei der Eröffnung des neuen technisch-chemischen Instituts der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin 25./11. 1905. Chem. Industr. **23**, 699 [1905].)

Von den Verfahren zur Nitratsynthese ist das Birkeland-Eydesche[1]) das erste, das die praktische Durchführung im Großbetrieb mit Erfolg ermöglichte. Über die konstruktive Ausgestaltung der Birkelandschen Flamme zu einem betriebsfähigen Luftverbrennungsofen und die chemische Durchbildung des Prozesses ist bisher wenig an die Öffentlichkeit gelangt. Verf. gibt an der Hand zahlreicher (20) Abbildungen eine eingehende Beschreibung. — Die Wechselstromflammenscheibe wird in flache, mit Kupfer gepanzerte Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen, durch welche ein kräftiger Strom von Luft durchgejagt wird. Der Ofen ist zwischen die Pole eines kräftigen, durch Gleichstrom erregten Elektromagneten eingebaut, die Elektroden, welche mit den beiden nach innen gewandten Polschuhen gewissermaßen ein Kreuz bilden, kommen sich so nahe, daß ohne weiteres Kurzschluß entstehen würde, wenn nicht die zerblasende Wirkung des magnetischen Feldes den nötigen Widerstand hervorbrächte, der für den dauernden Betrieb der Flammen erforderlich ist. Die kupfernen Elektroden sind hohl und werden durch Wasserzirkulation kühl gehalten. Nur in der Form, nicht im Prinzip ist diese Anordnung im Laufe des Versuchsbetriebes geändert worden. Die heute seit mehr als einem halben Jahr arbeitenden Öfen werden mit einem Energieverbrauch von ca. 500 KW. betrieben. — Mit besonderem Geschick sind auch die sehr komplizierten chemischen Grundlagen dieses technischen Prozesses in dem Birkeland-Eydeschen Verfahren durchgearbeitet. Die den Öfen entströmende Luft stellt sich dar als ein Gemenge unverbrauchter Luft mit kaum 2% Stickoxyd, das, zu Tetroxyd oxydiert, mit Wasser Salpetersäure und erneut Stickoxyd liefert. Dieses muß wieder zu Tetroxyd oxydiert werden. Die dem Ofen entströmenden abgekühlten Gase gelangen daher zunächst in Oxydationstürme, wo durch Verlangsamung des Gaslaufes die Oxydation begünstigt wird, dann in die Absorptionstürme, über deren Füllung aus Quarz ununterbrochen ein Wasserstrom gleichmäßig über den Querschnitt verteilt rieselt. Die aus dem Turm abfließende Salpetersäure wird durch Montjus immer wieder nach oben gedrückt, bis sie sich zu einem Gehalt von 50% angereichert hat. Mit dieser Konzentration wird sie dem Betriebe entzogen und durch Neutralisation mit Kalkstein in handelsfähige Form gebracht. Das in geschmolzenem und erstarrtem Zustande erhaltene Calciumnitrat hat sich schnell auf dem Chemikalienmarkt eingebürgert. Für Düngungszwecke wird auch ein basisches Salz, das pulvrig und wenig hygroskopisch ist, verhandelt. Zur weiteren wissenschaftlichen Durcharbeitung des Verfahrens ist in Vasmoen bei Arendal eine Versuchsanlage errichtet, während der technische Betrieb nach Notodden, einem Städtchen im Hitterdal, gelegt wurde, wo Wasserfälle von 20 und 30 Tausend PS. durch Lieferung billiger elektrischer Energie die Rentabilität des Unternehmens gewährleisten. Hier sind zurzeit drei Öfen mit acht Absorptionstürmen, mit einem Gesamtverbrauch von 1500 KW. im Betrieb. Die Produktion wird auf über 1500 kg wasserfreie Salpetersäure bzw. eine entsprechende Menge Calciumnitrat pro Tag veranschlagt. *Nn.*

A. M. Gow. Erzeugung von Ammoniumcyanid, Cyanwasserstoffsäure usw. (U.-S.-Patent Nr.

[1]) Diese Z. **18**, 1848, Ref. (1905).

Digitized by Google

801 728. 10./10. (1905), an George Westinghouse übertragen.)

Naturgas, welches ungefähr 95% Methan (CH_4) enthält, wird mit Stickstoff oder Luft vermischt, und die Mischung wird durch einen elektrischen Bogen zwecks Erzeugung von Cyanwasserstoffsäure geleitet. Die Temperatur muß genügend hoch sein, um den Stickstoff zu fixieren, indessen nicht so hoch, daß die gebildeten Verbindungen wieder in erheblicher Menge zersetzt werden. Während der Reaktion soll der Bogen heftig sprühen („sputter"); ist er ruhig und beständig, so hat der Erfinder die gewünschte Stickstoffverbindung nicht erhalten, sondern Kohlensäure wurde gebildet. Wurde eine Mischung von Naturgas und atmosphärischer Luft zu gleichen Teilen einmal durch die Erhitzungskammer geleitet, so stellte sich die Ausbeute, nach dem Kohlenstoffgehalt der gebildeten Cyanide berechnet, auf 5% des ursprünglich in der Mischung enthaltenen Kohlenstoffes. Ferner hat Verf. aus 1 l Naturgas und 1 l Luft 0,065 g C_2N_2 erhalten, was 0,164 g KCN entsprechen würde, und in einem anderen gleichartigen Falle 0,0578 g C_2N_2, entsprechend 0,145 g KCN. Nach dem Erfinder gehen nachfolgende Reaktionen gleichzeitig vor sich:

$$2CH_4 = 2C + 4H_2 \text{ durch Wärme,}$$
$$2C + 4H_2 + O_2 = 2C + 2H_2 + 2H_2O,$$
$$\left.\begin{array}{l} 2C + 2H_2 = C_2H_2 + H_2 \\ C_2H_2 + 2N = 2HCN \end{array}\right\} \text{(durch elektrische Wirkung).}$$

Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff noch andere Verbindungen als Cyanwasserstoffsäure (HCN). Gow hat Ammoniak erhalten, das „aller Wahrscheinlichkeit nach, in Gegenwart von Cyanogen, als Ammoniumcyanid vorhanden sein würde". *D.*

A. Stavenhagen. Über die Oxydation des Luftstickstoffs im Hochspannungsflammenbogen. (Berl. Berichte **38**, 2171—2177. 17./6. [27./5.] 1905. Berlin, Bergakademie[1].)

Der für die Versuche benutzte Induktor hatte ungefähr 33 cm Funkenlänge, er war an ein Gleichstromnetz von 110 Volt angeschlossen, der Primärstrom betrug 15—18 Amp. Der sekundäre Strom wurde auf ca. 20 000 Volt und 0,07 Amp berechnet. Es wurde mit einem Wehneltunterbrecher gearbeitet. Eine genaue Berechnung der Stromausbeute war nicht möglich. Der Lichtbogen wurde zwischen zwei in die Sekundärklemmen eingespannten Metallstäben erzeugt, wobei der Abstand der Elektroden 5—10 cm betrug. Nachdem sich Glasgefäße als ungeeignet erwiesen hatten, wurde ein Porzellanrohr mit übergeschobenem Liebigschen Kühler angewendet, als Kühlflüssigkeit diente absoluter, mit flüssiger Luft gekühlter Alkohol. Durch ein Experimentiergasometer wurde die Menge der zugeführten Luft gemessen. Die nitrosen Gase wurden in titrierter Natronlauge aufgefangen. Die Stromausbeute wuchs bei gesteigerter Luftzufuhr bis zu einer Geschwindigkeit von 180 l. in der Stunde. Dann fiel sie und bei 800 l. in der Stunde verschwand der Flammenbogen. Sobald Ozonbildung eintrat (über 500 l. Geschwindigkeit) hörte die Bildung nitroser Gase fast ganz auf. Die vollständige Absorption der nitrosen Gase stieß auf Schwierigkeiten. Die Kondensation mit flüssiger Luft blieb unvollständig, die verdichteten Gase bestanden wesentlich aus N_2O_3. Auf 0° abgekühlte, mit konz. Schwefelsäure versetzte 30%ige H_2O_2-Lösung bewährte sich als gutes Absorptionsmittel, auch schwachsaure Permanganatlösung und konz. Schwefelsäure von 0° sind verwendbar. In allen Fällen entweichen aber noch Gase von nitrosem Charakter, wahrscheinlich „noch unbekannte, außerordentlich flüchtige Stickstoffoxyde". — Bei einer etwas abgeänderten Versuchsanordnung wurde der Luft Wasserdampf beigemischt; dabei wurde die Salpetersäurebildung schon nach den ersten Minuten sehr gering. Wurde die Luft vor der Einwirkung des Flammenbogens durch eine Heräussche Quecksilberdampflampe ozonisiert, so nahm die Ausbeute ab, auch eine Oxydation der gebildeten Stickstoffoxyde durch Ozon war nicht durchführbar. — Bei einer Versuchsreihe wurde der Wehneltunterbrecher durch einen Quecksilberturbinenunterbrecher ersetzt. Die Resultate waren sehr ungünstig. Dagegen bewährte sich die Anwendung eines gekühlten Quarzrohres an Stelle des Porzellanrohres; als Elektroden dienten Nickelrohre, die zugleich als Zu- und Ableitung für die Gase dienten. Der in den abgeführten Gasen vorhandene Sauerstoff schwankte mit der Luftgeschwindigkeit (18,1% bei 16 l, 20,6% bei 90 l in der Stunde, beides gemessen nach 20 Min. Stromeinwirkung). Der so bestimmte Verbrauch an Sauerstoff war stets größer, als der gebildeten Säure entsprach. Schließlich wurden Versuche mit überhitztem Wasserdampf gemacht; die nitrosen Gase wurden augenblicklich entfärbt, unter Bildung weißer Nebel; die abziehenden Gase enthielten 19,2% Sauerstoff bei 85 l Luftgeschwindigkeit in der Stunde. Die Experimente sollen in größerem Maßstabe wiederholt werden. *Sieverts.*

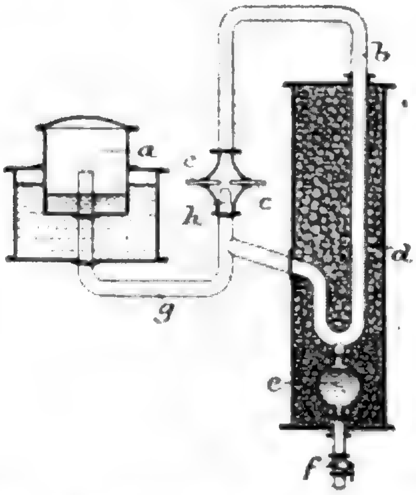
[1]) Vergl. hierzu Neuburger, d. Z. **18**, 1843—1852 (1905).

E. Marquardt und H. Viertel. Erzeugung von Stickstoffoxyden durch elektrische Entladungen. (U.-S.-Patent Nr. 804 021 vom 7./11. 1905.)

Das Verfahren beruht darauf, daß eine Mischung von Sauerstoff- und Stickstoffgasen beständig durch eine elektrische Bogenentladung und von hier in einen Kühlapparat geleitet wird, um darauf wieder zu dem Bogen zurückzukehren. Dabei wird eine bestimmte Menge Gas allmählich mit Stickstoffoxyden angereichert, bis eine derartige Konzentration erzielt wird, bei welcher alles überschüssige Produkt in dem Kühlapparat verbleibt. In dem nebenstehend illustrierten Apparat stellt b ein Röhrensystem dar, daß einen geschlossenen Kreis bildet; c repräsentieren die Elektroden, zwischen denen die Bogenentladung stattfindet; in dem Gefäß d befindet sich ein Kühlmittel, wie feste Kohlensäure; e ist der Kondensator, in welchem sich das gebildete Produkt ansammelt, um durch f abgezogen zu werden. Das Rohmaterial befindet sich in dem Gefäß a. Die automatische Kreislaufbewegung wird durch den Temperaturunterschied an dem Bogen und dem Kondensator unterhalten. Aus diesem Grunde ist der erstere an einer tiefen Stelle des aufsteigenden Gases angebracht. Werden mehrere Bogen verwendet, so sind diese nebeneinander anzuordnen, um die Gasmischung zu ver-

Digitized by Google

hindern, durch verschiedene Bogen nacheinander durchzugehen, was eine teilweise Reduktion der gebildeten Oxyde verursachen würde. Für möglichst billige Erzeugung von Nitraten oder stickstoffoxydhaltigen Verbindungen verwenden die Erfinder 30—100 Volts und billige Mischungen von Stickstoff und Sauerstoff, wie atmosphärische Luft, unter einem Druck von 1—2 Atmosphären. Bei der Erzeugung von reinem Stickstofftetroxyd werden die besten Resultate erzielt, wenn eine konstante Mischung von 50% Sauerstoff und 50% Stickstoff verwendet und eine Mischung von 2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. Stickstoff beständig zugesetzt wird, unter einem Druck von 5 Atmosphären und mit 5000—10 000 Volts. Als Elektroden kommen



metallische Verbindungen zur Verwendung, insbesondere Fluoride, Chloride, Borate, Silikate oder Oxyde von Alkalien oder Erdalkalien oder Magnesium oder Mischungen davon. Besonders wirksam ist eine hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehende Elektrode mit 10—30% Flußspat. Die Zusätze haben u. a. die Wirkung, daß der Bogenwiderstand verringert und ein sehr großer und umfangreicher Bogen erzeugt wird. *D.*

T. Costa. Untersuchungen über Chromsäure. (Rendiconti Società chimica di Roma 1905, III, 189.
Verf. hat gefunden, daß wenn man Chromsäureanhydrid, CrO_3, in Wasser löst, man eine Lösung der Säure $H_2Cr_2O_7$ erhält. Beim Sieden der Lösung kann man keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit konstatieren, die Zusammensetzung der Lösung bleibt also gleich. Während das erste Resultat in Einklang mit den Untersuchungen Ostwalds steht, ist das zweite in Widerspruch mit den Resultaten von Moissan, nach dem hierbei die Bildung von H_2CrO_4 stattfindet. *Bolis.*

J. Bellucci und **E. Clavari. Über das Nickeltrioxyd.** (Gaz. chim. ital. **36**, I, 58 [1905].)
Verff. haben versucht, Ni_2O_3 auf nassem Wege zu erhalten, d. h. durch Oxydation des Niederschlages $Ni(OH)_2$ mit verschiedenen Oxydationsmitteln. Wenn man auch der zunächst entstehenden Verbindung die Formel $Ni(OH)_3$ zuerteilen kann, so bleibt doch nach dem Trocknen immer die Verbindung NiO_2, in keinem Falle aber Ni_2O_3 zurück. *Bolis.*

Cesare Roncagliolo. Über Eisenselenalaune. (Gaz. chim. ital. **35**, II, 553 [1905].)
Wie bekannt kann Selen den Schwefel in den Sulfaten ersetzen. Ebenso kann Selen den Schwefel in den Alaunen substituieren und Selenalaune liefern. Verf. hat folgende Verbindungen

$$Fe_2(SeO_4)_3 \cdot RbSeO_4 + 24H_2O$$
$$Fe_2(SeO_4)_3 \cdot Cs_2SeO_4 + 24H_2O$$

dargestellt. In beiden Fällen wurde eine Lösung von Eisensulfat mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert, das Eisen wurde mit Ammoniak niedergeschlagen, der gewonnene Niederschlag von $Fe(OH)_3$ in Selensäure gelöst, zu dieser Lösung die berechnete Menge von Rubidium oder Cäsiumcarbonat beigefügt und dann auf ein kleines Volumen abgedampft. Es werden kleine Kristalle von den entsprechenden Alaunen erhalten, welche oberhalb 100° das gesamte Kristallwasser verlieren. *Bolis.*

v. Feilitzsch. Eisenschlamm aus Enteisenungsanlagen als Gasreinigungsmasse. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 614 [1905].)
Der lufttrockene Schlamm wurde in zwei 45 cm hohen Schichten ohne Entlastungsstäbe in die Reiniger eingeführt und gab nur wenige Millimeter mehr Druck als lockeres Raseneisenerz mit gleicher Schichthöhe. Die Wirksamkeit wurde analytisch kontrolliert. Durch die Verwendung der jährlich 60 t betragenden aus Grundwasser gewonnenen, und sonst nicht verwertbaren Eisenschlammasse konnte jährlich ein Reingewinn von 1000 M erzielt werden. *—g.*

E. Pinerua Alvarez. Eine neue Jodverbindung des Osmiums. (Gaz. chim. ital. **35**, II, 421. 1905.)
Verf. hat eine neue Jodverbindung des Osmiums dargestellt, die zur Erkennung sehr kleiner Mengen Os dienen kann. Wenn man zu einer Osmiumperoxydlösung eine 1%ige Lösung von Kaliumjodid und dann einige Tropfen von konz. Chlorwasserstoffsäure oder noch besser Phosphorsäure 1,7 hinzufügt, erhält man eine intensiv grüne Färbung, welche von der Bildung der Verbindung $J_2Os.2HJ$ herrührt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann zum Nachweis von $^{37}/_{10\,000\,000}$ g Os dienen. Wenn die grüne Färbung nicht genügend sichtbar ist, kann sie durch Ausschütteln mit Äther bemerkbarer gemacht werden. *Bolis.*

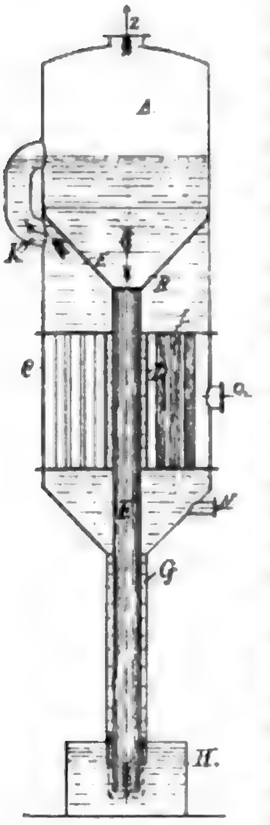
Ofen zur Darstellung von Wasserstoff. (Nr. 164 721. Kl. 12*i*. Vom 18./9. 1902 ab. Herbert Samuel Elworthy und Ernest Henry Williamson in London.)
Patentanspruch: Ofen zur Darstellung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Dampf auf Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß eine große Anzahl einzelner feuerfester Tröge, welche das Eisen in flacher Schicht enthalten, als feuerfeste Füllung derart übereinander innerhalb des Ofengehäuses angeordnet sind, daß sie das Ofeninnere in eine Anzahl getrennter enger Züge oder Kanäle teilen, welche den Dampf oder die behufs Reduktion des gebildeten Eisenoxyds eingeführten Gase veranlassen, über die flache Eisen- bzw. Eisenoxydschicht hinweg zu strömen. —

Bei der Herstellung von Gas nach dem D. R. P. 161 666 (siehe diese Z. **18**, 1873 [1905]), wird Wasserstoff mit Wassergas gemischt und die Mischung über metallisches Nickel geleitet, wodurch ein Gas entsteht, welches hauptsächlich aus Methan besteht. Nach der vorliegenden Erfin-

Digitized by Google

dung wird an Stelle des Nickels metallisches Eisen benutzt; der Ofen ist so eingerichtet, daß er eine größere Masse unwirksamen Materials aufgespeichert enthält, als dies bisher möglich war, und dieses Material wirkt wie ein Speicher für die während der Reduktion frei werdende Wärme. Dabei können die Gase stets frei durch den Ofen strömen, und es ist damit eine vollkommene und innige Berührung mit dem Eisen gegeben. Ferner kann jeder Teil leicht behufs Einbringung neuen wirksamen Materials ausgewechselt werden. *Wiegand.*

Vakuumverdampfer für Salzlösungen u. dgl. mit getrenntem Heiz- und Verdampfraum. (Nr. 165 220. Kl. 12*a*. Vom 29./9. 1903 ab. Friedrich Jürgens in Sangerhausen.)



Patentanspruch: Vakuumverdampfer für Salzlösungen u. dgl., bei welchem der mit Fallrohr ausgestattete Verdampfraum und der mit stehenden Siederohren versehene Heizraum, beide völlig voneinander getrennt, nur durch ein Umlaufrohr miteinander in Verbindung stehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bodenfläche des eigentlichen Verdampfraumes gleichzeitig eine Überdachung der Siederohre bildet, zum Zwecke deren Inkrustieren zu verhindern sowie eine starke Beheizung des Verdampfraumes zu ermöglichen. —

Durch die vorliegende Anordnung wird vermieden, daß an der Bodenfläche des Verdampfraumes und in dem Fallrohr Kristallausscheidungen sich ansetzen, die namentlich eine Inkrustation des Fallrohres zur Folge haben und dadurch den Betrieb stören. *Wiegand.*

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat leicht überführbaren Alkaliverbindungen neben Chlor. (Nr. 165 487. Kl. 12*l*. Vom 14./9. 1904 ab. Justin Wunder in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat leicht überführbaren Alkaliverbindungen neben Chlor, dadurch gekennzeichnet, daß sulfatfreie Mischungen aus Alkalichloriden und Kieselerde ungefähr bei der Schmelztemperatur der Alkalichloride einem elektrischen Strom ausgesetzt werden. —

Nach vorliegendem Verfahren wird die Gesamtmenge des im Alkalichlorid enthaltenen Chlors für die Chlorkalkdarstellung gewonnen. Der bei der Zersetzung sich abspielende Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6NaCl + 3SiO_2 = \underbrace{Na_2Si + 2Na_2SiO_3}_{\text{an der Kathode}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{an der Anode}}$$

Ein Mischungsverhältnis von 5 T. Kochsalz auf 2 T. Kieselerde hat sich praktisch als zweckmäßig erwiesen. *Wiegand.*

Verfahren zur Überführung von Berylliumhydroxyd in einen nicht nur für Alkali, sondern auch für Säure schwerlöslichen bzw. unlöslichen Zustand. (Nr. 165 488. Kl. 12*m*. Vom 19./12. 1903 ab. Dr. G. van Oordt in Karlsruhe in Baden.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren zur Überführung von Berylliumhydroxyd in einen nicht nur für Alkali, sondern auch für Säure schwer löslichen bzw. unlöslichen Zustand, bestehend in längerem Erhitzen bzw. Trocknen von Berylliumhydroxyd in fester Form.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen des Berylliumhydroxyds in Wasser, Dampf oder anderen indifferenten Stoffen (z. B. wässerigen Lösungen von Soda, Ammoniak oder dgl.) oder in so weit verdünnten wässerigen Lösungen von Ätzalkalien, Pottasche oder dgl. erfolgt, daß das Berylliumhydroxyd nicht gelöst wird, zum Zweck, die Überführung des Berylliumhydroxyds in den auch für Säure schwer löslichen bzw. unlöslichen Zustand zu beschleunigen. —

Zur Beschleunigung des beim Erhitzen stattfindenden Vorgangs wird die Mitwirkung solcher Stoffe benutzt, welche das Hydroxyd entweder gar nicht oder nur in einem äußerst kleinen Betrage zu lösen vermögen. Diese neue Überführung kann vorteilhaft dazu benutzt werden, die Beryllerde von anderen Hydroxyden, besonders denen der Tonerde und des Eisens, zu trennen, indem das Gemenge des Berylliumhydroxyds und der anderen Hydroxyde in so weit verdünnten Lösungen von Ätzalkalien erhitzt wird, daß nur die Tonerde in Lösung geht, während die anderen Hydroxyde später durch Säure entfernt werden. *Wiegand.*

Verwendung von Lithopon zur Erzielung eines reinen haltbaren Ätzweiß. (Nr. 166 717. Kl. 8*n*. Vom 1./7. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Die Verwendung von Lithopon (Gemenge von Schwefelzink und Baryumsulfat) als Zusatz zu Hydrosulfitätzfarben zur Erzielung eines reinen und haltbaren Ätzweiß auf gefärbten Woll- und Halbwollstoffen. —

Das Lithopon ist wirksamer und ebenso gut deckend wie das Zinkweiß, das bisher benutzt worden ist, um bei dem Ätzen von Triphenylmethanfarbstoffen die Weiterbildung von Färbungen durch Oxydation der Leukoverbindungen an den geätzten Stellen durch Abschluß der Luft zu verhindern, wobei es gleichzeitig als plastisches Weiß wirkt. Auch können die mit Lithopon erzielten Drucke im Gegensatz zu denen mit Zinkweiß nachträglich gesäuert werden. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung von lockerem, neutralem Magnesiumcarbonat. (Nr. 164 882. Kl. 12*m*. Vom 4./4. 1905 ab. Otto Brill in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von lockerem, neutralem Magnesiumcarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß basisches Magnesiumcarbonat, wie solches durch Fällung von Magnesiumsalzlösungen durch Alkalicarbonate erhalten wird, im

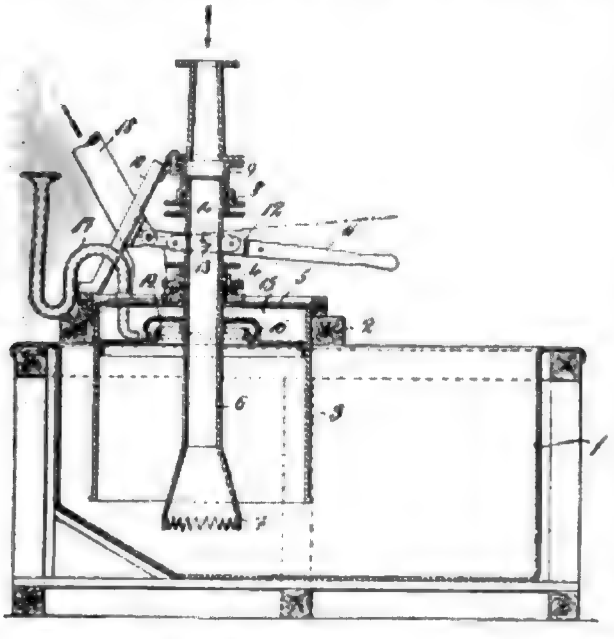
Digitized by Google

Kohlensäurestrom, vorzugsweise auf Temperaturen von 150—220°, erwärmt wird, wobei im Falle der Anwendung getrockneter Kohlensäure ein waserfreies Produkt erhalten wird. —

Das Produkt des vorliegenden Verfahrens ist viel reaktionsfähiger als das sonst verwendete, dreifach gewässerte kristallinische Magnesiumcarbonat und kann infolgedessen zu vielen technischen Zwecken Verwendung finden. Ein Vorteil des Verfahrens liegt auch darin, daß man aus einer Magnesiumsalzlösung fast alles Magnesium als Magnesiumcarbonat auf dem Umweg über das basische Carbonat erhält, weil bei der Fällung von heißen Magnesiumsalzlösungen mit heißer Alkalicarbonatlösung nur Spuren von Magnesium in das Filtrat übergehen.
Wiegand.

Sättigungskasten für die Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium. (Nr. 165 308. Kl. 12*k*. Vom 25./3. 1904 ab. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Sättigungskasten für die Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium mit in dem oberen Teile der Tauchglocke des Hauptsättigungskastens eingebautem Sättigungsgefäße, dadurch gekennzeichnet, daß der Innenraum der Tauchglocke (3) von dem darin eingebauten Sättigungsgefäße (15) durch einen heb- und senkbaren



Zackenteller (16) o. dgl. abgeschlossen wird, zum Zweck, den Hauptsättigungskasten durch Vermittlung des eingebauten Sättigungsgefäßes rasch und leicht mit frischer Säure beschicken zu können.

2. Eine Ausführungsform des Sättigungskastens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zackenteller (16) o. dgl. mit dem durch Stopfbüchsen (4, 8) abgedichteten und mittels eines Handhebels (11) o. dgl. heb- und senkbaren Gaszuführungsrohres (6) verbunden ist. —

Bei Anheben der Glocke 16 wird eine unmittelbare Verbindung zwischen Haupt- und Nachsättigungsgefäß hergestellt, so daß die nachgefüllte Säure leicht und schnell eintreten kann. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von perchloratfreiem Natronsalpeter. (Nr. 165 310. Kl. 12*l*. Vom 19./5. 1904 ab. Dr. Ernst Eger in Harburg a. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von perchloratfreiem Natronsalpeter, dadurch gekennzeichnet, daß dem rohen Chilesalpeter eine zur Auflösung des Natriumnitrats gerade ausreichende Menge kalten Wassers allmählich unter Rühren zugefügt wird, zum Zwecke, ausschließlich eine Lösung reinen Natronsalpeters aus dem Rohprodukt herbeizuführen. —

Das Mahlgut wird mit wenig kaltem Wasser (10—15°) angerührt und unter fortwährendem Umrühren allmählich so viel kaltes Wasser im ganzen zugesetzt, daß auf je 100 kg des angewendeten Chilesalpeters (100—3a) kg Wasser kommen (a = Prozentzahl von Kaliumnitrat + Kaliumperchlorat). Anfangs sinkt die Temperatur unter 0° und steigt dann allmählich wieder. Hierdurch wird bewirkt, daß eine gesättigte Natronsalpeterlauge bei einer niederen Temperatur erhalten wird, so daß weder Kalisalpeter, noch Kaliumperchlorat mit in Lösung gehen. *Wiegand.*

Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Cyan- oder Ammoniumverbindungen bei dem Hochofenbetrieb. (Nr. 167 033. Kl. 18*a*. Vom 16./9. 1904 ab. Gustav Reininger in Westend bei Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Cyan- oder Ammoniakverbindungen bei dem Hochofenbetrieb, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ofen Erdalkalicarbid zugeführt wird, und zwar in der Zone, in welcher die Innentemperatur des Ofens etwa 800—1000° beträgt. —

Durch Verwendung der fertigen Carbide an Stelle von Carbidbildungsgemischen entsteht der Vorteil, daß eine erhebliche Wärmeersparnis eintritt, außerdem wird verhindert, daß das Carbidbildungsgemisch infolge der Bewegung des Gasstromes in solche Ofenzonen entführt wird, deren Temperatur zur Carbidbildung nicht mehr ausreicht.
Wiegand.

Muffelofen für die Darstellung von Sulfat und Salzsäure. (Nr. 165 099. Kl. 12*l*. Vom 10./5. 1904 ab. K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.)

Patentanspruch: Muffelofen für die Darstellung von Sulfat und Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Ofen einerseits durch im Boden hinter den Arbeitstüren angebrachte verschließbare Öffnungen mit einem unter der Muffel entlang laufenden Transportkanal für das Sulfat und andererseits durch abschließbare Öffnungen in der Decke oberhalb der Arbeitstüren mit einer Nebenkondensationseinrichtung verbunden ist, zu dem Zwecke, die während der Entleerung der Muffel und des Transports des heißen Sulfats durch den Kanal nach einem Abkühlbehälter sich entwickelnden Dämpfe durch die Nebenkondensationseinrichtung ansaugen zu lassen.

Bei vorliegendem Ofen werden alle die Nachteile, die durch Austreten von Säuredämpfen für die Arbeiter, die Umwohner und die Vegetation sonst entstehen, vermieden. Man erzielt eine Entsäuerung des abgesogenen Säuredunstes bis zur Unschädlichkeit ($2^1/_2$ g Azidität im cbm) vor seinem Austritt ins Freie, indem die dabei niedergeschlagene Salzsäure verwertet wird. *Wiegand.*

Digitized by Google

Verfahren zur Überführung von Monochromat in Bichromat unter Gewinnung von Chlorat. (Nr. 164881. Kl. 12*m*. Vom 18./3. 1904 ab. Arthur Edw. Gibbs in Niagara Falls [V. St. A.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Überführung von Monochromat in Bichromat unter Gewinnung von Chlorat, darin bestehend, daß man eine Lösung eines Chromats mit Chlor behandelt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine ein Chromat und ein Chlorid enthaltende Lösung als Anodenlösung unter Benutzung eines Diaphragmas elektrolysiert. —

Das Verfahren ist billiger als die bis jetzt angewendeten; die beiden Produkte, die dabei entstehen, haben einen erheblichen Wert. Wenn das Chlor getrennt hergestellt und durch die Lösung geleitet wird, wird das Verfahren am besten in einem geschlossenen, mit Blei ausgekleideten Gefäß bei etwa 70—80° ausgeführt. In das Gefäß wird eine gesättigte Lösung von normalem Chromat eingeführt und so lange Chlor durchgeleitet, bis die Reaktion vollendet ist. In anderer Weise kann das Chlor durch Elektrolyse in der zu behandelnden Lösung selbst gebildet werden, die normale Chromatlösung wird mit Natriumchlorid in eine Zelle gebracht, die ein Diaphragma aus Asbest oder dgl. enthält. Die Anode besteht zweckmäßig aus Platin oder Kohle, die Kathode aus Eisen. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung wirksamer Radiumpräparate. (Nr. 165501. Kl. 21*g*. Vom 21./9. 1904 ab. Hugo Lieber in Neu-York.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren zur Herstellung wirksamer Radiumpräparate mit radioaktiver Oberflächenschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eines festen Körpers mit einer Radiumlösung überzogen wird, und daß darauf das Lösungsmittel von dem Radium abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger für das Radium ein Stoff benutzt wird, der durch die Radiumlösung erweicht wird. —

Das Radium wird gewöhnlich in Form von Radiumbromid oder -chlorid in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser, Aceton, Äthyl- oder Methylalkohol gelöst und in diese Lösung ein geeignetes festes Material, z. B. Zelluloid, eingetaucht. Bei Anwendung von Ätheralkohol- usw. -Mischungen erweicht sich das Zelluloid, und das Radium vermag sehr fest auf der Oberfläche zu haften. Die dünne Radiumschicht wird noch durch eine Haut eines geeigneten Deckmaterials, z. B. Kollodium, geschützt, das auch in demselben Arbeitsverfahren mit dem Radium zusammen auf die Unterlage gebracht werden kann. Die α-, β-, und γ-Strahlen vermögen frei durch die Kollodiumschutzschicht hindurchzudringen. *Wiegand.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die Werke der Neu-Jersey Zinc Co. zu Palmerton. Gelegentlich der in den Tagen vom 21.—24./2. 1906 zu Bethlehem in Pennsylvanien abgehaltenen 90. Versammlung des American Institute of Mining Engineers, wurde u. a. auch den Werken der Neu-Jersey Zinc Co. zu Palmerton in der Nähe von Hazard ein Besuch abgestattet.

Wie den Lesern wohl bekannt sein dürfte, ist die genannte Gesellschaft die bedeutendste in der gesamten Zinkindustrie der Vereinigten Staaten. Das hauptsächlichste Werk für die Erzeugung von Zinkoxyd und met. Zink befindet sich zu Newark im Staate Neu-Jersey, doch ist gegenwärtig nur der Zinkofen im Betrieb. Ferner besitzt sie zu South Bethlehem, Penns., eine Zinkhütte, ein Zinkoxydwerk und einen kleinen Zinkofen. Im Süden baut sie unter dem Namen der Bertha Mineral Co. zu Pulaski, Virginia, eine Anzahl zinkhaltiger Gänge ab, mit denen eine Zinkhütte verbunden ist. Zu Mineral Point in Wisconsin betreibt sie ein großes Zinkoxydwerk in Verbindung mit einer Säurefabrik und verhüttet darin die Zinkblenden jenes Distrikts. Die Schwefelsäure wird dort nach dem Grillo-Schröderschen Kontaktverfahren gewonnen. Eine weitere Zinkhütte befindet sich zu Wankegan, nördlich von Chicago gelegen, und ebenso hat sie zu Gas City und Jola in Kansas drei solcher Werke in Betrieb. In dem Aufbereitungswerk zu Canon City, Col., werden die armen, in den westlichen Staaten geförderten Erze auf trockenem, nassem und magnetischem Wege konzentriert. Zu Florence, Penns., fabriziert sie in ihrer Schmelzhütte Zinkoxyd feinster Qualität, das als Farbstoff Verwendung findet. Endlich ist sie gegenwärtig zu De Pue in der Nähe von Springfield, Illinois, mit der Errichtung einer großen Zinkhütte und einer Säurefabrik beschäftigt, in welcher gleichfalls das Grillo-Schrödersche Verfahren angewendet wird.

Die Pläne für das Werk zu Palmerton sind mit der Idee entworfen worden, es schließlich zu dem größten Zinkwerk der Welt auszugestalten. Die Erze kommen von der berühmten Franklin-Furnacemine in Neu-Jersey, wo die auf nassem Wege gewonnenen Konzentrate durch das Wetherillsche magnetische Verfahren in Willemit (wasserfreies Zinksilikat) und Franklinit (Zink-Eisen-Manganoxyd) geschieden werden. Palmerton liegt in dem Anthrazitkohlenrevier, und die Gesellschaft hat sich durch günstige Kontrakte für eine lange Reihe von Jahren die nötige Zufuhr von Anthrazitkohle gesichert. Das ganze Werk besteht aus einer Zinkhütte, einem Zinkoxydwerk, einer großen Grillo-Schröderschen Schwefelsäurefabrik und einer Fabrik zur Herstellung von Lithopone.

Die Zinkhütte. In diesem Werk sind die in allen anderen metallurgischen Werken der Neu-Jersey Zinc Co. gesammelten Erfahrungen verwertet worden. Die Gebäude sind ausschließlich aus Ziegelwerk, Stahl und Eisen-Beton aufgeführt. Das Werk ist auf eine zukünftige Kapazität von 12 Öfen von je 200 Retorten berechnet; 10 hiervon sind Convers-De Saullessche Öfen; sie haben ein Gegenstrom-Regenerationssystem; die Wärme

wird von den Verbrennungsprodukten durch spezielle Schamotteziegel nach den Zügen geleitet, in denen die Luft für die Verbrennung des Generatorgases aufsteigt. Das Gas wird in Taylorschen Revolving-grate-generatoren, die von R. D. Wood & Co. in Philadelphia hergestellt sind, und in neuen Hughesschen Generatoren, erzeugt und wird nicht vorgewärmt, sondern dem Ofen so heiß als möglich zugeführt. Der von der Wellman-Seaver-Morgan Co. zu Cleveland, Ohio, hergestellte solid gearbeitete Hughessche Generator unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, daß der ganze Apparat sich dreht und dadurch ein mechanisches Umrühren der darin verwendeten Anthrazitschlacke und eine gute Verteilung der Kohle an der Oberfläche ermöglicht.

Ein „Ados“apparat verzeichnet alle 4 Minuten den in dem Gas enthaltenen Prozentsatz von Kohlendioxyd.

Die beiden anderen Öfen vertreten das Siemenssche Regenerativsystem. Wie zu erwarten gewesen, verbrauchen diese Öfen weniger Heizmaterial als die Convers-DeSaullesschen Öfen, weil in ersteren die Wärme durch direkten Kontakt an den Regenerationsziegeln absorbiert wird und nicht, wie bei letzteren, durch $1^1/_2$zöllige Schamottesteine geleitet wird. Indessen wird dieser Vorteil dadurch mehr als ausgeglichen, daß in den Convers-DeSaullesschen Öfen die Temperatur gleichmäßig bleibt, während sie in den Siemensschen Öfen sich innerhalb einer halben Stunde um 150° ändert. Dies verursacht einen größeren Verbrauch von Retorten und auch von Kondensierapparaten, da sich dieser Temperaturwechsel den Zink- und Kohlenmonooxydgasen mitteilt, die bei der Reduktion der Zinkerze erzeugt werden und sich auch, wenngleich in geringerem Maße, in den Kondensatoren bemerkbar macht und Sprünge verursachen.

Die Retorten werden in der Muehlerschen hydraulischen Presse aus wohldurchgeknetetem Ton hergestellt. Der Ton besteht zu 7 T. aus St. Louiser plastischem Ton als Bindemittel und 9 T. gebrochenem und gemahlenem, feuerfestem Stein. Die Presse arbeitet mit einem Druck von 680,4 kg bis 907,2 kg. Die inneren Dimensionen der Retorten betragen 17,78 × 22,86 cm bei einer Länge von 1,22 m oder 1,52 m. Die Wände haben eine Dicke von 3,2 cm. Die durchschnittliche Lebensdauer der Retorten beträgt 28 Tage.

Die Charge besteht aus Willemit mit 48—50% Eisen und Mangan, sowie 55% feinem Anthrazitkohlenstaub als Reduktionsmittel. Der Anthrazit enthält 79—81% nicht flüchtigen Kohlenstoff und bewährt sich vorzüglich.

Die Beschickung der Retorten erfolgt gegenwärtig noch von Hand, indessen hat der Ingenieur der Gesellschaft, A. L. Queneau, einen mechanischen Beschickungsapparat erfunden, der zunächst versuchsweise eingeführt ist, um, falls er sich bewährt, ausschließlich für diese Arbeit verwendet zu werden.

Die Charge ist erheblich „schwerer“ als in Kansas, durchschnittlich beträgt sie 592,68 kg Willemit für 1 cbm Retortenraum. Die Reduktionstemperatur für Willemit ist höher als derjenige für Blende oder Galmei und liegt zwischen 1100 und 1120°. Gegen Schluß der Arbeit steigt die Innentemperatur der Retorten bis auf 1450°. Der Kohlenverbrauch ist ziemlich bedeutend und stellt sich durchschnittlich auf $1^3/_4$—2 t für 1 t durchgesetztes Erz.

Das produzierte Zink zeichnet sich durch außerordentliche Reinheit aus und enthält von 99,85 bis 99,95% Zink. Es dient zur Herstellung von Bronzen feinster Qualität und speziellen Zinkgüssen, auch für feinste Galvanisierarbeiten, wie galvanisierten Draht, überhaupt für alle Arbeiten, bei denen es auf Leitfähigkeit in Verbindung mit Zähigkeit ankommt. Es wird unter der Marke „Horsehead brand“ auf den Markt gebracht und mit 3—4 Cents höher als „prime Western spalter“ bezahlt.

Das Zinkoxydwerk stellt eine kolossale Anlage dar. Es besitzt nicht weniger als 408 Wetherillsche Öfen. Minderwertiges Willemit und die magnetischen „heads“, enthalten Franklinit, werden mit fein pulverisierter Anthrazitschlacke vermischt und auf ein Bett von brennendem Anthrazit auf den Wetherillrost gestürzt. Das Zinkoxyd wird zu metallischem Zink reduziert, und dieser Metalldampf wird unter dem Gewölbe des Ofens zu einem sehr feinen Pulver von Zinkoxyd verbrannt.

Die Verbrennungsprodukte werden mit elektrisch getriebenen Sturtevantschen Ventilatoren durch ein Kühlröhrensystem geleitet, um sodann in die „bag-houses“ zu gelangen, wo sie durch Baumwolltücher filtriert werden. Das Produkt bildet das Zinkweiß des Handels, das in letzter Zeit immer größere Verwendung als Farbstoff findet.

Die Charge der Wetherillschen Öfen besteht zu 75% aus Anthrazitschlacke und einen kleinen Prozentsatz Kalkstein. Das Erz enthält durchschnittlich ungefähr 20% Zink. In den Rückständen sind im Mittel 2—4% Metall enthalten. Ein Ausbringen von 85% Zink wird als befriedigend angesehen, 90% gelten als sehr gute Leistung.

Die Klinker werden aus den Öfen mit Hand in Sammelbehälter herausgebracht, aus denen sie in darunter stehende Waggons fallen. Diese entleeren sich gewöhnlich direkt, unter Zusatz von Kalkstein, in den Eisengebläseofen. Derselbe mißt an der Rostfläche 4,26 m und in den Formen 12,7 cm; er hat keine Rostplatten, sondern an deren Stelle gußeiserne Segmente, die durch strömendes Wasser abgekühlt werden.

Das in dem Klinker enthaltene Eisen und Mangan wird zu Spiegeleisen oder zu einer Eisen-Manganlegierung mit 20% Mangan verarbeitet. Ersteres enthält 0,08% Phosphor, der hauptsächlich aus der Kohle und dem Koks stammt, und kommt dem Bessemerfabrikat sehr nahe.

Als Brennmaterial kommen großstückige Anthrazitkohle und Cannelsvillekoks in ungefähr gleichem Verhältnis zur Verwendung, doch geht die Tendenz dahin, die Koksmenge zu vergrößern. Der Wind wird in U-Röhrenöfen bis auf ungefähr 500° erhitzt, zur Messung der Temperatur dienen Le Chateliersche Pyrometer. Die Absicht, Schamotteöfen aufzustellen, hat sich leider noch nicht durchführen lassen, da es nicht möglich ist, das Zinkoxyd aus ihnen zu beseitigen.

Bei der Verbrennung der Gase in den U-Röhren-

Digitized by

öfen wird auch etwas Zinkoxyd aufgefangen, das von der Gesellschaft als „Spiegeloxyd" bezeichnet wird. Es wird in den Zinkofen gegeben zur Anreicherung der Zinkerzcharge. Dieses Zink wird sehr schnell reduziert, während andererseits das unreine Oxyd aus den Wetherillschen Öfen infolge der dabei verwendeten hohen Temperatur (über 1600°) geschmolzen ist und sich daher in der Retorte nur schwer behandeln läßt.

Daß die Werke mit allen möglichen Vorrichtungen zur Ersparung menschlicher Arb[redacted] rüstet sind, bedarf kaum der Erwähnung. Der [redacted]sucher wundert sich tatsächlich über die geringe Anzahl der in den mächtigen Betrieben beschäftigten Arbeiter. Natürlich finden elektrische Motoren überall Verwendung. Die Kraftstation enthält 3600-KW.-Generatoren, die von der Crocker-Wheeler Co. gebaut sind.

Zu den Säure- und Lithoponefabriken ist dem Besucher der Zutritt nicht gestattet. *D.*

Der **Außenhandel Frankreichs** im Jahre 1905 ergab folgende Werte:

	Import in 1000 Fcs. 1906	1904	Export in 1000 Fcs. 1905	1904
Lebensmittel	800 335	817 218	778 262	693 261
Rohstoffe	3 026 224	2 853 035	1 261 483	1 220 872
Fertigfabrikate	847 304	832 060	2 379 090	2 220 212
Postkolli	—	—	342 889	316 611
Im ganzen	4 673 863	4 502 313	4 761 724	4 450 956
Gold und Silber	879 276	755 451	243 264	234 753

Von den hier interessierenden Artikeln wurden (in 1000 Fcs.)

	importiert 1905	Differenz gegen 1904	exportiert 1905	Differenz gegen 1904
Rohhäute ...	157 760	+ 23 678	126 758	+ 24 041
Ölhalt. Samen	179 811	— 29 909	—	—
Pflanzenöle .	34 696	+ 10 126	—	—
Kautschuk ..	104 040	+ 31 138	—	—
Mineralöle ...	82 285	+ 19 178	—	—
Kohle	215 435	— 9 087	—	—
Erze	98 416	+ 23 809	—	—
Kupfer	94 175	+ 631	31 276	+ 2 049
Natronsalpeter	55 471	+ 10 343	—	—
Roheisen, Stahl Schmiedeeis.	—	—	52 680	+ 6 058
Holzstoff	44 942	+ 4 071	52 873	+ 4 872
Fertige Häute	51 496	+ 14 029	120 836	+ 2 434
Lederarbeiten	—	—	64 764	+ 1 639
Maschinen ...	125 164	+ 12 965	69 459	+ 9 856
Werkzeuge ...	38 519	+ 3 044	111 203	+ 6 084
Fayence und Glaswaren .	41 566	+ 1 619	69 302	+ 4 155
Chem. Produkte	79 009	— 6 445	117 321	+ 17 218

Krull.

Am Abend des 7. Mai ereignete sich bei Sprengarbeiten im **Kalibergwerk der Gewerkschaft „Desdemona"** in Limmer-Dehusen-Alefeld, die zur Heldburg-Gesellschaft gehört, **eine Explosion.** Vier Bergarbeiter erlitten schwere Brandwunden, an deren Folgen sie nach kurzer Zeit verstarben. Betriebsstörungen sind nicht eingetreten. Nach bisherigen Ermittlungen trifft die Verwaltung keine Schuld.

Handelsnotizen.

Berlin. Die Zentrale für Spiritusverwertung teilt mit, daß die Verhandlungen über die Verlängerung des Spiritussyndikats gescheitert sind, weil die ostdeutsche Spritfabrik eine Beteiligung abgelehnt hat.

In der gestrigen Generalversammlung der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin, welche die Dividende auf 22% festsetzte, teilte die Verwaltung betreffs des laufenden Jahres mit, daß die Fabriken zurzeit sehr stark beschäftigt seien. Der infolge der neuen Handelsverträge befürchtete Rückschlag sei nicht eingetreten. Gegenüber dem von einem Aktionär geäußerten Wunsche nach Verteilung einer höheren Dividende, wie sie die zur Interessengemeinschaft gehörenden Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld und die Badische Anilin- und Sada-Fabrik für 1905 ausschütteten, erklärte die Verwaltung, daß die Gesellschaft im Vorjahre eine relativ etwas höhere Dividende als die beiden anderen Unternehmungen verteilt habe und diesmal nur 70 000 M weniger zur Ausschüttung gelangten.

Braunschweig. In der Versammlung der Gewerkschaft Rotenberg erklärte der Vorsitzende, das Kalisyndikat in seiner jetzigen Form bilde ein Hemmnis für die gedeihliche Entwicklung der Kaliindustrie. Gleichwohl mißbilligte er unter Zustimmung der Versammlung das Vorgehen der Gewerkschaft Sollstedt.

Breslau. Die Verwaltung der Schlesischen A.-G. für Portland-Zement-Fabrikation zu Groschowitz schlägt eine Kapitalserhöhung um 950 000 M auf 4 700 000 Mark zwecks Errichtung einer vierten Fabrik auf dem eigenen Gelände vor. Die Produktionsfähigkeit soll hierdurch um 300 000 Faß auf 1 000 000 Faß erhöht werden.

In Oppeln wurde unter der Firma „Neue Oberschlesische Portland-Zement-

Digitized by Google

fabrik Richard Friedländer" eine neue größere Zementfabrik gegründet. Die Finanzierung des Unternehmens, dessen Produktionsfähigkeit auf 330 000—360 000 Tonnen gebracht werden soll, erfolgt, wie verlautet, durch ein auswärtiges Bankkonsortium.

Düsseldorf. In der Beiratssitzung des Stahlwerksverbandes wurde über die Geschäftslage folgendes berichtet: Die Werke sind andauernd sehr stark beschäftigt und können den an sie gestellten Anforderungen nur mit Mühe nachkommen. Der Abruf in Halbzeug ist fortgesetzt äußerst lebhaft; die inländische Kundschaft hat ihren Bedarf für das dritte Quartal durchweg eingedeckt. Auch aus dem Auslande laufen fortgestezt Anfragen ein, die aber im Interesse der inländischen Abnehmer im allgemeinen ablehnend beantwortet werden müssen. Das Geschäft in Eisenbahnmaterial liegt nach wie vor sehr günstig; die Werke sind zum Teil bis ins Jahr 1907 hinein in Anspruch genommen. Die preußischen Staatsbahnen haben ihren Bedarf für das Etatsjahr 1906/07 aufgegeben; er übersteigt wesentlich den des Vorjahres. Auch von den anderen deutschen Eisenbahnverwaltungen sind beträchtliche Mehranforderungen gegen das Vorjahr in Aussicht gestellt worden. Das Grubenschienengeschäft ist lebhaft; die Preise konnten erhöht werden. Das schon seither sehr umfangreiche Geschäft in Rillenschienen hat sich weiter günstig gestaltet, auch hier wurden die Preise aufgebessert. Das Auslandsgeschäft in Gruben- und Rillenschienen ist ebenfalls recht befriedigend, doch wirkte hier der ausländische Wettbewerb etwas hemmend auf die Preisentwicklung. Das Geschäft in Formeisen ist der Jahreszeit gemäß befriedigend, der Abruf ist darin sehr lebhaft. — Weiter wird gemeldet: In geheimer Konferenz wurde die abermalige Preiserhöhung der Halbzeug- und Formeisenpreise um 5 M pro Tonne vorgenommen. Der Verkauf für das dritte Quartal wurde nicht freigegeben, so daß mit einer weiteren Preiserhöhung zu rechnen ist. Infolgedessen beschloß die Rheinisch-Westfälische Trägerhändlervereinigung gleichfalls, die Preise um 5 M pro Tonne zu erhöhen.

Elberfeld. Dem Geschäftsbericht der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, ist zu entnehmen, daß das erste Geschäftsjahr der Interessengemeinschaft mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und der A.-G. für Anilinfabrikation den Beweis für die gesunden Grundlagen dieser Gemeinschaft gebracht hat. Der erzielte Rohgewinn beträgt 15 541 185 M (i. V. 13 026 078 M). Die Gewinnsteigerung entfällt teils auf die durch den gemeinsamen Einkauf erzielte Ersparnis, teils auf eine Verminderung der Herstellungskosten, die der vorzüglichen Einrichtung der eigenen Fabriken und dem Austausch der Fabrikationserfahrungen zu verdanken war. Der Umsatz in pharmazeutischen Erzeugnissen wuchs nicht. Der Wettbewerb wird mit dem Ablauf der Patente immer schwerer. Der österreichische Wertzoll schädigt die Gesellschaft sehr, abgesehen von Zollplackereien wird der Wettkampf mit der österreichischen Teerfarbenindustrie erschwert; gleichwohl wird sie auf die Erhaltung ihres Absatzes in Österreich bedacht bleiben. In Rußland ist infolge der Zollerhöhung für pharmazeutische Präparate zu befürchten, daß auch die Herstellung dieser Erzeugnisse, so wenig gewinnbringend sie auch sein mag, nach Rußland verpflanzt werden muß. Eine bedeutende Herstellung von Teerfarben hat die Gesellschaft in Moskau in Betrieb. Auf dem Gebiet der Patentgesetzgebung liegen die Verhältnisse, namentlich hinsichtlich der Schweiz, sehr ungünstig, so daß sich besonders in pharmazeutischen Erzeugnissen der Wettbewerb der schweizer Fabrikanten immer fühlbarer macht. Aus dem Rohgewinn werden 3 157 217 M (3 083 878 M) Abschreibungen bestritten, 150 000 M (100 000 M) dem Beamten- und 300 000 M (200 000 M) dem Arbeiterunterstützungsbestand zugeführt. Es verbleibt ein Reingewinn von 10 494 212 M (7 793 832 M) zu folgender Verwendung: 33% (30%) Dividende gleich 6 930 000 M (5 250 000 M), Gewinnanteile 365 400 M (273 000 M), Rücklage II 2 100 000 M (1 204 218 M), für Wohlfahrtsanlagen 200 000 M (wie i. V.) und Vortrag 898 812 M (866 614 M). Die Fabrik in Barmen-Rittershausen wird bald geschlossen, da die Verlegung der dortigen Herstellung nach Leverkusen demnächst beendet ist. Die Aussichten für das laufende Geschäftsjahr sind befriedigend. Allerdings wird viel von der allgemeinen politischen Lage abhängen, die sich in letzter Zeit geklärt zu haben scheine. Im übrigen bietet der Zusammenschluß zu der Interessengemeinschaft eine gewisse Gewähr.

Essen. Der Rechenschaftsbericht der A.-G. Rheinisch-Westfälische Kupferwerke in Olpe für 1905 stellt fest, daß die Kupferindustrie auf ein gut verlaufenes Jahr zurückblicken kann, da der große Verbrauch und die gestiegenen Preise einen unwiderlegbaren Beweis für den Aufschwung bilden. Trotz der erheblichen Zunahme der amerikanischen Erzeugung herrschte besonders in der zweiten Hälfte des Jahres in Elektrolytkupfer eine wirkliche Knappheit und selbst zu erhöhten Preisen war teilweise nichts zu erhalten. Der größere Verbrauch wird auf den Verbrauch der Elektrizitätsindustrie zurückgeführt. Die hohen Preise hatten bis Ende 1905 noch nicht hemmend auf den Verbrauch gewirkt, dagegen machten sich im Januar und Februar dieses Jahres Anzeichen eines Bedarfsnachlasses bemerkbar. Das Werk war im vorigen Jahre befriedigend beschäftigt. Das Kupferwerk Deutschland, bei dem die Gesellschaft beteiligt ist, hat gut gearbeitet und wird 10% Dividende zahlen. Nach 97 465 M (i. V. 94 523 M) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 284 165 Mark (189 010 M), wovon 10% (7%) Dividende = 150 000 M verteilt werden.

Frankfurt a. M. Das deutsche Asbestsyndikat, dem die Asbestwerke Calmon, die Frankfurter Asbestwerke, die Mannheimer Gummi- und Guttaperchawerke u. a. angehören, kündigt durch Rundschreiben eine Preiserhöhung infolge der steigenden Preise des Rohasbests und Kautschuks an.

Das Wassergassyndikat System Dellwik-Fleischer, das sich mit der Verwertung des Dellwikschen Wassergasverfahrens für Beleuchtungs- und Industriezwecke befaßt, wurde unter Mitwirkung mehrerer Banken in eine G. m. b. H. umgewandelt.

Digitized by Google

Nach dem Geschäftsbericht der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron-Frankfurt war in 1905 der Absatz in den hauptsächlichsten Erzeugnissen der Gesellschaft sehr gut, und namentlich gegen Ende des Jahres fortgesetzt steigend, teilweise hervorgerufen durch verstärkten Versand nach Österreich-Ungarn und Rußland vor Inkrafttreten der neuen Handelsverträge. In einzelnen Erzeugnissen war der ungemein starken Nachfrage nur schwer gerecht zu werden. Diese Umstände trugen dazu bei, den infolge des nicht unerheblichen Preisrückganges verschiedener Erzeugnisse und der Verteuerung mancher Rohstoffe entstandenen Ausfall auszugleichen. In dem 6 329 091 M (4 672 826 Mark i. V.) betragenden Rohgewinn sind die Ergebnisse der von der Gesellschaft übernommenen Anilin- und Anilinfarbenfabrik K. Öhler-Offenbach enthalten. Nach Abzug von 1 769 329 M (1 083 006 M) Unkosten und 1 769 329 M (1 317 259 M) Abschreibungen, verbleibt ein Reingewinn von 3 021 377 M (2 272 562 M), aus dem auf das um 3 Mill. M erhöhte Aktienkapital 12% (wie i. V.) Dividende verteilt werden. Die Aussichten für das laufende Jahr sind befriedigend. Die Nachfrage nach den Erzeugnissen der Gesellschaft scheint sehr lebhaft bleiben zu wollen. Die gesamten Werke sind zurzeit voll beschäftigt. Der am 1./3. 1906 in Kraft getretene neue Zolltarif wird das Ergebnis des laufenden Jahres kaum beeinflussen, dagegen später Verschiebungen zugunsten der chemischen Industrie zweifellos zur Folge haben.

Dem Rechenschaftsbericht für 1905 zufolge hatte das Farbwerk Mülheim vorm. Leonhardt & Cie., Mülheim a. M. in allen Artikeln eine stetige Zunahme des Absatzes zu verzeichnen. Indes hat sich infolge des andauernd scharfen Wettbewerbs der Rückgang der Verkaufspreise weiter fortgesetzt, so daß der erhöhte Umsatz keinen entsprechenden Mehrgewinn erbringen konnte. Der Bruttogewinn stieg um 27 350 M; andererseits haben sich auch die Unkosten um 23 837 M gesteigert. Der Reingewinn beträgt 76 550 M (i. V. 75 047 M), woraus 4% (wie i. V.) Dividende auf das 1,7 Mill. M betragende Aktienkapital zur Verteilung kommen. — Es wird eine weitere Ausdehnung der Anlagen beabsichtigt. Hierbei wird vor allem die eigene Herstellung der Säuren in Betracht kommen. Die erforderlichen Schritte zur behördlichen Genehmigung sind bereits eingeleitet. In den ersten Monaten des neuen Jahres ist eine weitere Steigerung der Umsätze zu verzeichnen. Allerdings ist vom 1./3. 1906 ab in Österreich-Ungarn infolge der hohen Zollsätze mit einem erschwerten und verminderten Geschäft zu rechnen.

Gelsenkirchen. A.-G. für chemische Industrie in Gelsenkirchen-Schalke. Nach Abschreibungen von 78 078 M (i. V. 74 771 M) wurde ein Reingewinn von 93 430 M (68 006 M) erzielt. Die Dividende von 6% erfordert 60 000 M. Der Geschäftsbericht beklagt die Überproduktion, die sich in den feineren Erzeugnissen der Teerindustrie bemerkbar mache.

Halle a./S. Die Mansfelder Kupferschiefer bauende Gewerkschaft hat den Preis für Kupfer um 1 M auf 178—181 M für 100 kg herabgesetzt.

Hamburg. Dem Geschäftsbericht der Gerb- und Farbstoffwerke H. Reiser & Cie., A.-G., ist folgendes zu entnehmen. Das Ergebnis der Hamburger Werke litt unter den fortgesetzt hohen Preise für Quebrachoholz, die gegen Ende des Jahres den höchsten Stand erreichten. Das Unternehmen war in allen Artikeln voll beschäftigt; viele Geschäfte mußten aber auf Kosten der Preise abgeschlossen werden. Die Herstellung von Farbholz-Extrakten hat die Gesellschaft Ende 1905 auf Grund eines Abkommens mit der Compagnie francaise des Extraits Tinctoriaux et Tannants in Havre und den Farb- und Gerbstoffwerken Paul Gulden & Co., A.-G., in Leipzig aufgegeben, wofür sie für eine lange Reihe von Jahren eine anderweitige angemessene Entschädigung findet. Die Beteiligungen in Argentinien haben der Gesellschaft einen guten Nutzen gebracht. Einschließlich des Vortrags ergab sich ein Rohüberschuß von 1 582 525 M (1 424 880 M), wovon für Betriebsunkosten 685 929 M (672 796 M) abzuziehen waren. Nach 73 425 M (88 776 M) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 823 170 M (663 307 M), wovon 100 000 M (— M) dem Dividendenergänzungsbestande überwiesen, 69 000 M (60 000 M) zu Sonderabschreibungen verwandt und 12½% (10% i. V.) Dividende, gleich 562 500 M (450 000 M) verteilt werden. Für das neue Jahr hat die Gesellschaft, beträchtliche Aufträge gebucht.

Köln. Weseler Portland-Zement- und Tonwerke, A.-G. Das Jahr 1905 erbrachte einen Verlust von 103 350 M, um den sich die aus dem Vorjahre übernommene Unterbilanz auf 474 738 M erhöht. Die Aussichten für das laufende Jahr sind etwas bessere.

Staßfurt. Nach dem Geschäftsbericht übertrafen bei den Consolidierten Alkaliwerke A.-G. für Bergbau und chemische Industrie zu Westeregeln im Jahre 1905 die Lieferungen an syndizierten Erzeugnissen diejenigen des Vorjahres; trotzdem ist der Gewinn der Gesellschaft daran zurückgegangen, weil der Mehrabsatz hauptsächlich auf die Rohsalze entfiel, die weniger Nutzen bringen als die Erzeugnisse und im vorigen Jahre außerdem noch einen Preisrückgang im Auslande aus Wettbewerbsrücksichten erfahren mußten. Der Absatz an Fabrikerzeugnissen, die nicht durch das Kalisyndikat verkauft werden, bewegte sich ungefähr in vorjähriger Höhe. Nach 1 120 631 M (i. V. 1 252 559 M) Abschreibungen ergibt sich ein Reingewinn von 1 976 603 M (1 925 820 M) zu folgender Verwendung: 4½% (wie i. V.) Dividende auf 4 000 000 M Vorzugsaktien gleich 180 000 M und wieder 15% Dividende auf 8,4 Mill. Stammaktien 1 360 000 M (wie i. V.). — Der Generalversammlung, die über die vorstehenden Vorschläge zur Verwendung des Gewinns zu entscheiden haben wird, wird ferner der Antrag auf Beteiligung mit 1 Mill. M an einem neuen Unternehmen zur Genehmigung vorgelegt. Es handelt sich um die Gesellschaft für Stickstoffdünger, an welchem Westeregeln bisher schon beteiligt war und die einem dem Frankschen Kalkstickstoff nahestehenden Dünger fabriziert.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Chemische Fabrik Rhenania, Aachen	22	20
Rheinisch - Westfälische Kalkwerke, Dornap	9—10	7
Akkumulatorenfabrik, A.-G., Berlin - Hagen	12½	12½
Sprengstoff-Ges. Kormosin, Hamburg	7½	7½
Friedländer Zuckerfabrik, A.-G., Friedland i. M.	8	—
Askania, Chemische Fabrik in Leopoldhall	8	—
A.-G. Rheinisch-Westfälische Kupferwerke in Olpe	10	7
Portland-Zement- u. Wasserkalkwerke Mark, Neubeckum i. W.	5	2
Dynamit, A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co.	19	16

Aus anderen Vereinen.

Internationaler Verein der Leder-Industrie-Chemiker.

Am 22./4. hielt die Deutsche Sektion des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker „I. V. L. I. C." in Frankfurt a./M. eine Sitzung ab, die von 19 Mitgliedern der Sektion und von 8 Herren aus der Lederindustrie, Extraktindustrie usw. besucht war. Der Verein deutscher Gerbstoff- und Farbholzextraktfabrikanten war durch seinen Vorsitzenden, Herrn Erich Müller-Benrath vertreten; dem Geschäftsführer des Vereins deutscher Chemiker, Herrn Dr. Keppeler, war es infolge seiner Beteiligung an dem Kongreß in Rom nicht möglich, an den Verhandlungen teilnehmen zu können.

Im Anschluß an den geschäftlichen Teil der Sitzung kommt der Vorsitzende, Herr Dr. Becker, auf die auf der letzten Versammlung von Herrn Dr. Keppeler gegebene Anregung zurück, die Sitzungen der Deutschen Sektion mit der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker abzuhalten, und erklärt, daß es in diesem Jahre aus verschiedenen Gründen nicht angängig sei, zu Pfingsten ebenfalls in Nürnberg zu tagen. Auch in Zukunft wird es sich schwer durchführen lassen, weil der „Verein deutscher Chemiker" mitunter an nicht zentral gelegenen Orten tage, und dann sei kaum auf eine starke Beteiligung an den Sitzungen der „Deutschen Sektion" seitens ihrer Mitglieder zu rechnen. Auf der in Nürnberg stattfindenden Versammlung soll der Verein durch ein anwesendes Mitglied der „Deutschen Sektion" begrüßt werden.

Der Vorsitzende regt an, auf der im September in Prag stattfindenden Konferenz der „I. V. L. I. C." den Verein für die nächste Konferenz nach Deutschland einzuladen. Dieser Vorschlag wird von der Versammlung angenommen; man einigt sich hierbei auf Frankfurt a./M.

An den geschäftlichen Teil schloß sich der technische Teil an:

Dr. Paeßler nimmt Bezug auf die auf der letzten Sitzung gemachten Mitteilungen über die getroffenen Maßnahmen zur Beschaffung genügender Mengen von Hautpulver und führt an, daß es nicht gelungen sei, von Mehner & Stransky die gewünschten größeren Mengen von Hautpulver zu erhalten, und daß er deswegen auf Veranlassung der deutschen Sektion es selbst in die Hand genommen habe, in der „Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie" sich mit der Herstellung genügender Mengen eines guten Hautpulvers von gleichbleibender Beschaffenheit zu befassen, und zwar haben diese Versuche sich in erster Linie auf ein schwach chromiertes Hautpulver erstreckt, über dessen Wirksamkeit bereits früher berichtet wurde, und das auch bei Fortsetzung der Prüfung dieses Präparates gute Resultate ergeben hat. Es sind von verschiedenen Kollegen mit diesem Hautpulver, gleichzeitig mit der Prüfung von gewachsener Tonerde, vergleichende Analysen vorgenommen worden, die ebenfalls zu einem günstigen Ergebnis geführt haben. Die Versuche bezüglich der Herstellung eines solchen Hautpulvers sind jetzt so weit gediehen, daß es der Versuchsanstalt möglich ist, von diesem Präparat jede hierfür in Betracht kommende Menge von gleichmäßiger Beschaffenheit herzustellen. Die Versuchsanstalt wird die Herstellung des Hautpulvers in den Bereich ihrer Tätigkeit aufnehmen, wenn die Verwendung desselben beschlossen werden sollte. Es ist bereits ein großer Vorrat erzeugt worden. Dr. Becker dankt der Kommission für ihre Tätigkeit und ebenso der Versuchsanstalt für ihr Bemühen, den Wünschen der Sektion nachzukommen. Es schließt sich hier eine längere Diskussion an.

Dr. Becker bespricht die Ergebnisse der vergleichenden Analysen mit gewachsener Tonerde, mit chromiertem und nicht chromiertem Hautpulver an der Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials, das in Druck gelegt worden ist, und jedem zur Einsicht vorliegt. Es hat sich hierbei gezeigt, daß die Ergebnisse der Wasserbestimmungen und des Unlöslichen mit wenig Ausnahmen, für die irgend eine andere Erklärung gegeben werden muß, jetzt viel besser übereinstimmen, als es früher in solchen Fällen war. Diese Analysen haben ferner gezeigt, daß mit gewachsener Tonerde zum großen Teile wesentlich niedrigere Nichtgerbstoffgehalte erhalten werden als mit den besten einwandfreien Hautpulversorten, was wohl auf eine Adsorption von Nichtgerbstoffen zurückzuführen ist, ferner sind bei den von verschiedenen Analytikern erhaltenen Ergebnissen im Durchschnitte größere Abweichungen als bei einem guten, besonders bei dem schwach chromierten Hautpulver erhalten worden. Der Referent kommt zu dem Ergebnisse, daß es zweckmäßig sei, dieses letztere Hautpulver allgemein zu verwenden. Es entspinnt sich eine längere Debatte, während welcher Schorlemmer sich dahin äußert, daß ein kürzlich von Mehner & Stransky bezogenes Hautpulver gar nicht brauchbar sei, weil es zu viel lösliche Substanzen enthalte. Es wird schließlich der Antrag, das schwach chromierte Hautpulver innerhalb der Sektion allgemein zu verwenden, einstimmig angenommen. Das Exekutivkomitee soll von diesem Beschlusse in Kenntnis gesetzt werden, und zwar mit ausführlicher Begründung desselben, ferner muß aus jedem Analysenattest die Verwendung dieses Hautpulvers hervorgehen. Prof. Wislicenus macht noch

Digitized by Google

einige Bemerkungen zu seiner Tonerdemethode und bittet darum, mit ihr auch fernerhin Versuche auszuführen.

Schorlemmer bespricht die kürzlich im „Collegium" veröffentlichte Kopeckysche Arbeit: „*Zur Frage des chromierten Hautpulvers*", führt die Methode selbst vor und glaubt, daß die von Kopecky aufgestellte Rührmethode, bei der ein stark chromiertes Hautpulver verwendet wird, recht beachtenswert sei. Dr. Paeßler tritt auf Grund einer Prüfung der Methode, dieser Ansicht entgegen und bemerkt, daß bei dem Kopeckyschen Verfahren zum großen Teile wesentlich niedrigere Gerbstoffgehalte erhalten werden als bei der jetzigen Methode und daß der Beweis, daß die ersteren die richtigeren seien, nicht erbracht sei; er möchte vor der allgemeinen Verwendung dieser Methode warnen, weil zu befürchten sei, daß alsdann die bisherigen Zahlen umgestoßen würden, wodurch in den Interessentenkreisen eine große Beunruhigung hervorgerufen werde. Wenn auf der Prager Konferenz diese Methode zur Besprechung gelangt, sei es wohl zweckmäßig, den Kollegen zu empfehlen, die Methode eingehend zu prüfen, vor allen Dingen hinsichtlich der Brauchbarkeit zur Untersuchung von Gerbebrühen. Ein Beschluß, diese Methode ohne eine derartige Prüfung vorzunehmen, könne zu sehr großen Unzuträglichkeiten führen, was vermieden werden müsse. In der sich anschließenden Diskussion werden diese Bedenken von verschiedenen Seiten geteilt.

Dr. Sichling bespricht in einem umfangreichen Vortrage, dem ein eingehendes Literaturstudium zugrunde liegt, „*Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders*" und führt in einer reichhaltigen Ausstellung die verschiedensten Sorten von künstlichem Leder und von Lederersatzmitteln vor. Dieser Vortrag wird demnächst im „Collegium" veröffentlicht werden.

Das Dr. Paeßlersche Referat über Reißfestigkeit bei Riemenleder kam in Anbetracht der vorgerückten Zeit in Wegfall, soll aber auf der nächsten Versammlung erstattet werden.

Der Verein deutscher Ingenieure begeht in Berlin vom 10.—14./6. 1906 sein 50. Stiftungsfest verbunden mit der 47. Hauptversammlung. Teilnehmerkarten für Herren sind für 20 M, solche für Damen für 12 M erhältlich. Bestellungen auf Karten usw. nimmt die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Ingenieure, Berlin, NW. 7, Charlottenstr. 43, entgegen.

Personalnotizen.

Hofrat Prof. Dr. Ernst Mach in Wien wurde der königl. bayerische Maximiliansorden für Wissenschaft und Kunst verliehen.

Prof. Dr. Julius Precht wurde zum etatsmäßigen Professor für Physik und Leiter des physikalischen Instituts an der technischen Hochschule zu Hannover an Stelle des nach Rostock berufenen Prof. Dieterici ernannt.

Dr. phil. Heinrich Lührig ist als Nachfolger des verstorbenen Prof. Dr. Bernhard Fischer zum Direktor des städtischen chemischen Untersuchungsamtes in Breslau berufen worden.

Prof. Dr. phil. Friedrich Franz Martens, Privatdozent für Physik an der Berliner Universität, ist als Professor für Physik an die Berliner Handelshochschule berufen worden.

Hofrat Prof. Dr. phil. R. Pribram, Ordinarius für Chemie an der Universität zu Czernowitz, ist in den Ruhestand getreten.

Prof. Dr. E. Kißling, der Berner Geologe, ist auf fünf Jahre nach Rumänien engagiert, wo er zur Förderung der dortigen Naphtaindustrie tätig sein soll.

Frau Prof. S. Curie ist an Stelle ihres verunglückten Gatten P. Curie mit der Abhaltung von Vorlesungen in der naturwissenschaftlichen Fakultät in Paris beauftragt worden.

Geheimrat Prof. Dr. W. Ostwald, Direktor des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig, tritt am 30./9. 1906 in den Ruhestand.

Neue Bücher.

Arrhenius. Svante, Theorien der Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. M 8.—

Beilstein, F. Organische Chemie. 3. Aufl. Herausgegeben v. P. Jacobson. 58—61. Lieferung. Hamburg, Voß. Je M 1.80

Enzyklopädie der Photographie. 8°. Halle, W. Knapp.

— 32. Heft. Albert, Aug., Prof. Der Lichtdruck an der Hand- u. Schnellpresse samt allen Nebenarbeiten. 2., umgearb. Aufl. Mit 71 Abb. im Text u. 8 (6 farb.) Taf. (VIII, 197 S.) 1906. M 7.—

Stolze, F., Dr. Katechismen der Photographie. Besonders als Lehr- und Repetitionsbücher für Lehrlinge und Gehilfen. 8°. Halle, W. Knapp. Jedes Heft M 1.—; geb. M 1.50

— 9. Katechismus der Grundgesetze der Chemie. (42 S.) 1906.

Witt, Otto, N., Geh. Reg.-Rat, Prof. Dir. Dr. Das neue technisch-chemische Institut der königl. technischen Hochschule zu Berlin und die Feier seiner Eröffnung am 25./11. 1905. (16 S. mit Fig. und 13 Taf.) Lex. 8°. Berlin, Weidmann 1906. M 2.—

Bücherbesprechungen.

Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Dr. A. Stavenhagen, Prof. an der Kgl. Bergakademie zu Berlin. Mit 174 Holzschnitten. 524 S. Stuttgart 1906. Ferdinand Enke. M 11.—

Das Lehrbuch soll für solche Studierende geschrieben sein, die anorganische Chemie nicht zu ihrem Hauptstudium machen können. Der Verf. betont mit Recht, daß sich der Unterricht in den Grundzügen der anorganischen Chemie niemals von seinem Fundamente, den chemisch-physikalischen Anschauungen entfernen darf, und daß der einzuschlagende Weg in ausgezeichneter Weise von Ostwald, van't Hoff, Nernst gekennzeichnet worden sei.

Digitized b

Nach Ansicht des Referenten hat nun der Verf. diesen neuen Weg teilweise verfehlt und ist öfters wieder in die alten Bahnen mit ihren alten Fehlern geraten. Viele der grundlegenden Begriffe, um deren Klarstellung sich Ostwald bemüht hat (z. B. die Erhaltungsgesetze, der Elementbegriff), sind ganz nach dem herkömmlichen Schema behandelt und nicht modern. Die physikalischen und chemisch-physikalischen Abschnitte werden dem Anfänger stellenweise nicht recht verständlich sein und ihn deshalb unbefriedigt lassen; sie sind auch nicht ganz frei von Unrichtigkeiten. Besonders leidet der theoretische Teil des Buches an dem Fehler, daß viele Erörterungen auf Grund des Vorangegangenen noch nicht verstanden werden können und erst an späteren Stellen Erklärung finden.

Was die Anordnung und Auswahl des eigentlich chemischen Tatsachenmaterials anbelangt, so kann Ref. ein weit günstigeres Urteil aussprechen. Hier kann man das von der üblichen Darstellungsweise abweichende Verfahren des Verf. wohl billigen. Auch die neueren wissenschaftlichen Ergebnisse hat der Verf. berücksichtigt, soweit sie in den Rahmen eines kurzen Lehrbuches gehören. Ganz besonderes Lob verdient die Auswahl und Ausführung der Figuren, sowie die ganze Ausstattung des Werkes. — Umsomehr sind die oben erwähnten Mängel zu bedauern, die hoffentlich in einer zweiten Auflage nicht wiederkehren. *Liesche.*

Adreßbuch der deutschen Gummi-, Guttapercha- und Asbestindustrie und verwandter Geschäftszweige wie Kabel-, Zelluloid- und Linoleumindustrie nebst einer Bezugsquellenliste. Herausgegeben von Hermann Kramer. IV. Ausgabe. 1906. Dresden-A. 21. Verlag von Kramers Gummi-Adreßbuch. M. 5.—

Der Inhalt des vorliegenden Adreßbuches ist gegen die vorjährige Ausgabe wieder wesentlich erweitert worden. Die Anordnung des Stoffes ist unverändert geblieben. *Alexander*

Geschichte der Chemie. I. Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Von Dr. Hugo Bauer. 94 S. kl. 8°. Leipzig. Sammlung G. J. Göschen 1905. M —.80

Der Zweck des vorliegenden Büchleins ist, auf drei Bogen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in den Gegenstand des Themas zu geben. Das ist eine Aufgabe, der sich die besten Historiker der Chemie ihrer Schwierigkeit wegen heute kaum unterziehen würden. Die Anforderungen, die an diese Schrift zu stellen sind, können natürlich nicht etwa darin bestehen, daß man Neues erwartet, sondern daß man lediglich die Schilderung des Allerwichtigsten in Sachen und Personen so gekennzeichnet findet, wie es dem jetzigen Forschungsstandpunkte entspricht. Wir werden an einigen Stichproben sehen, was der Herr Verf. gewählt, und wie er es gezeichnet hat.

In der drei Seiten langen Einleitung wird ein allgemeiner Überblick über die Geschichte der Chemie zu geben versucht. Man liest an Namen: Aristoteles, Lavoisier, Wöhler, Geoffroy, Arrhenius. Im folgenden Abschnitt über die Chemie der Alten wird z. B. vom Mitbegründer eines wissenschaftlichen Atomismus Demokritos chemisch nur gesagt, „daß er sein Leben mit Experimentieren zugebracht habe". Der Teil über Alchemie widmet dem heute noch recht fraglichen R. Lullus über eine Seite, dagegen findet sich noch nicht einmal der Name J. F. Böttger. Das überaus große Fragezeichen, das sich an den Namen Bas. Valentinus in vielen Beziehungen auch heute noch knüpft, tritt in dem ihm zur Verfügung gestellten überaus großen Raum gar nicht hervor. Die Wertung Hohenheims dürfte viele Gegner finden, und die kurze Erklärung, daß dem „Thurneisser wesentliche Förderungen die Chemie nicht zu verdanken hat", ist dahin zu verbessern, daß er allerdings der technischen Chemie erhebliche Dienste geleistet hat. Die letzte Stichprobe betrifft Boyle. Da ist zu sagen, daß seine Bedeutung z. B. auch als Begründer der Chemie als besondere Naturwissenschaft durchaus nicht scharf genug aus dem Rahmen heraustritt. Von den zehn Zeilen über Lemery wären besser acht mehr auf Boyle angewandt worden. Die Darstellung selbst ist durchaus zweckentsprechend und leicht verständlich.

Die Arbeit als Ganzes gibt somit nach mancher Richtung ein so schiefes Bild von der Entwicklung der Chemie, wie es den geschichtlichen Feststellungen von heute nicht entspricht, und es bleibt der zweiten Auflage vorbehalten, ein empfehlenswertes Werk darzustellen.

Die Ausstattung seitens des Verlages ist wie stets sehr gut. *Paul Diergart.*

Dr. Georg Agricola. Ein Gelehrtenleben aus dem Zeitalter der Reformation. Von Prof. Dr. Reinhold Hofmann. Mit dem Bildnis Agricolas. 149 S. 8°. Gotha, Fr. Andreas Perthes 1905. M 3.—

Die vorliegende Schrift des Zwickauer Historikers und Philologen bildet einen sehr wertvollen Beitrag zu einer späteren Biographie des Glauchauer Mineralogen und Metallurgen, die einem Naturforscher vorbehalten sein mag. Zuvor wäre allerdings eine Sonderabhandlung über „Agricola als technischer Chemiker" durchaus erwünscht. *Paul Diergart.*

Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Von J. König. 3. Aufl. Berlin, Paul Pary. M 32.—

Die Tatsache, daß die 2. Auflage von Königs Handbuch: „Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe" schon nach wenigen Jahren vergriffen war, sowie die Namen des rühmlichst bekannten und geschätzten Autors und seiner Mitarbeiter, geben an sich schon eine Gewähr für die Gediegenheit des Werkes, so daß auch die vorliegende 3. Auflage von den beteiligten Kreisen sicher freudig begrüßt wird.

Bereits das Äußere des stattlichen Werkes zeigt, daß der Inhalt gegenüber dem der 2. Auflage wieder erheblich vermehrt ist, und beim eingehenden Studium ersieht man, daß nicht nur die einzelnen Abschnitte neu bearbeitet und bedeutend erweitert, sondern daß auch zwei neue Kapitel, nämlich „Rohstoffe und Erzeugnisse der Stärkefabrikation" sowie „Obsterzeugnisse" in das Handbuch aufgenommen worden sind.

Die mikroskopische Untersuchung der Futter-

Digitized by Google

mittel ist infolge der Vervollkommnung der Untersuchungsverfahren usw. wesentlich eingehender wie in den früheren Auflagen behandelt worden; die zahlreichen, ebenfalls vermehrten mikroskopischen Bilder werden allen sehr willkommen sein.

Auch die bisher beschlossenen Vereinbarungen des „Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen i. d. R.“, die der Nahrungsmittelchemiker und sonstiger Verbände, und die zolltechnischen Vorschriften für die Untersuchung gewerblich wichtiger Stoffe haben Aufnahme gefunden.

Wie die früheren Auflagen, wird auch die dritte ein vorzüglicher Ratgeber sowohl für Anfänger wie auch für ältere Chemiker sein, da die neuesten Methoden usw. aufgenommen worden sind.

Sehr wertvoll sind auch die zahlreich angeführten Literaturnachweise, die jedem, der sich eingehender mit den betr. Methoden beschäftigen will, das Aufsuchen der Originalarbeiten sehr erleichtern. Die äußere Ausstattung des Buches ist elegant, auch machen der Druck und das verwendete Papier dem Verleger alle Ehre.

Die neue Auflage von Königs Handbuch kann daher nicht nur allen Agrikulturchemikern, sondern auch allen analytischen Laboratorien bestens empfohlen werden. *Böttcher.*

Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Von F. Ulzer und J. Klimont. Verlag von Julius Springer. Berlin 1906. M 8.—

Das vorliegende Werk ist berufen, eine Lücke auszufüllen, welche wohl jedem in das Gebiet der Fettindustrie eintretenden Fachgenossen fühlbar geworden ist. Die unaufhaltsam fortschreitende Spezialisierung bringt es mit sich, daß immer mehr Zweige der chemischen Technik sich eine Spezialliteratur gründen. Die naturgemäße Entwicklung dieser Literatur dürfte die sein, daß in einem ersten Lehrbuch die Theorie, in einem zweiten und dritten die Technologie und die Analyse abgehandelt werden. In der Fettindustrie war der Entwicklungsgang ein anderer, und der zuerst genannte Teil obiger Trilogie erscheint als letzter. Der Grund hierfür dürfte, abgesehen von der praktischen Notwendigkeit der analytischen Methoden, auch darin zu suchen sein, daß nach Chevreul, dem eigentlichen Begründer der Fettchemie, für lange Zeit ein gewisser Stillstand in der theoretischen Forschung auf diesem Gebiet eintrat, und daß ein neuer Aufschwung, hauptsächlich gekennzeichnet durch die Arbeiten Kraffts, erst einige Jahrzehnte zurückdatiert.

Die Verff. sind in der einschlägigen Literatur nicht nur durch eigene Arbeiten bekannt. Nach Benedikts frühem Tode hat Ulzer die dritte und vierte Auflage von dessen „Analyse der Fette und Wachsarten“ bearbeitet, Klimont ist der Begründer der Fachzeitschrift „Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie“. In Übereinstimmung mit dem eingangs Gesagten bezeichnen Ulzer und Klimont ihr neues Werk in der Vorrede als ersten Band der „Analyse der Fette und Wachsarten“, auf welche öfters verwiesen wird. Vielleicht wäre es besser gewesen, Wiederholungen nicht zu scheuen und die nächste Auflage des „Benedikt“ auf das rein Analytische zu beschränken. Was den Inhalt des Buches betrifft, so wird in der Einleitung die Geschichte der Fettchemie, unter gebührender Betonung der überragenden Verdienste Chevreuls, kurz skizziert. Der nunmehr folgende erste Teil: Physiologie und physiologische Chemie der Fette lehrt, daß wir über den Auf- und Abbau der Fette eigentlich noch recht wenig wissen, und hätte aus diesem Grunde und auch in Übereinstimmung mit dem Titel wohl besser am Schluß des Buches seinen Platz gefunden. Der ungleich umfangreichere zweite Teil behandelt die allgemeine Fettchemie: Fettsäuren, Oxysäuren, fettsaure Salze, deren Hydrolyse, Molekularzustand in Lösungen und Kristallisationsgesetze, Alkohole, Fettelemente (Glyceride), Wachselemente, Verhalten der Fette und Wachse gegen Reagenzien, Gewinnung, Beschaffenheit und physikalische Eigenschaften der Fette und Wachse (eigentlich gehört die „Gewinnung“ vor das „Verhalten“), Ranziditätsprozeß (die prägnanten Ausführungen Klimonts über dieses Thema wurden im verflossenen Jahr auch anderweitig publiziert), hydrolytischer Spaltungsprozeß (die Theorie der Triglyceridverseifung wurde durch E. Abel, die enzymatische Fettspaltung durch S. Fokin bearbeitet). Das letzte Kapitel bringt Tabellen über die Zusammensetzung, die physikalischen und chemischen Konstanten der einzelnen Fette, und den Schluß bildet außer einem Sach- erfreulicherweise auch ein Personenregister.

Im einzelnen wäre vielleicht noch folgendes zu bemerken. In der Einleitung hätte erwähnt werden können, daß von der grundlegenden Arbeit Chevreuls ein Neudruck erschienen ist. Beim Kapitel Oxysäuren erscheint Saytzeff etwas zu kurz gekommen. Er hat als erster die natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren in alkalischer Lösung mit Permanganat behandelt und sich seinerzeit bitter darüber beschwert, daß ihm Hazura diese dankbare Reaktion aus der Hand nahm. Nicht erwähnt ist die Englersche Autoxydationstheorie, trotzdem sie zweifellos für die ungesättigten Fettsäuren von hoher Bedeutung und die Entstehung von Peroxyden experimentell nachgewiesen ist. Noch nicht erwähnt sind ferner die aus den Jahren 1904 und 1905 stammenden wertvollen Arbeiten von Le Sueur und Ponzio. Die Zitierung ist nicht immer eine vollständige, häufig werden Autoren ohne die betreffende Literatur genannt. Ferner geben die Zitate manchmal die Bandnummer, manchmal den Jahrgang an, es wäre zu wünschen, daß stets beide zitiert würden. Natürlich fallen diese Ausstellungen gegenüber der durchaus anzuerkennenden Gesamtleistung nicht ins Gewicht. Das Buch wird unstreitig für die Weiterentwicklung der Fettchemie ein wichtiges Hilfsmittel werden. *Fahrion.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 7./5. 1906.

12*e*. D. 15733. Vorrichtung zur Behandlung von **Flüssigkeiten** mit **Gasen** oder Dämpfen. V. Defays, Brüssel, und J. Schaefer, Höchst a. M. 25./3. 1905.

12*q*. K. 28 207. Verfahren zur Darstellung von 1,2-**Diazooxydnaphtalinsulfosäuren.** (Kalle.) 17./10. 1904.

Digitized by Google

Klasse:

17g. C. 13 569. Verfahren und Vorrichtung zur **Trennung gasförmiger Gemische.** Georges Claude, Paris. 4./2. 1903.

26a. C. 12 855. Apparat zur **Vergasung flüssiger Brennstoffe,** bei dem der zur Gaserzeugung dienende überhitzte Wasserdampf den Ölverdampfer und die Mischkammer für die Öl- und Wasserdämpfe heizt. Construction Company, America, San Francisco. 28./6. 1904.

26c. B. 39 576. Vorrichtung zur dosenweisen, dem Verbrauch entsprechenden **Zuführung** der **Carburierflüssigkeit** zu gasmesserartig gebauten Carburatoren. Édouard Bouchaud-Praceiq, Angoulême, Frankr. 27./3. 1905. Priorität in Frankreich vom 31./3. 1904.

26c. T. 10 721. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von **Luftgas** mit Ausbreitung des dosenweise zugeführten Kohlenwasserstoffs auf einer großen Verdunstungsfläche in einem flachen, überdeckten, von der zu carburierenden Luft durchstrichenen Kanal. Thiem & Töwe, Halle a. S. 12./10. 1905.

26e. E. 11 205. **Retortenlademaschine** mit von beiden Seiten gespeister Schleudertrommel. C. Eitle, Stuttgart. 4./10. 1905.

31c. M. 25 478. Verfahren zur Herstellung eines **Modellpulvers.** R. Müller, Berlin. 14./5. 1904.

33c. M. 27 679. Verfahren zur Herstellung von Haarstützen aus **Zelluloid** oder dgl. Victor Montain, Oyannax, Frankreich. 17./6. 1905.

38h. H. 33 170. Verfahren zur **Konservierung** von **Holz.** W. Hoettger, Wesel. 11./6. 1904.

48c. Z. 4739. Verfahren zum **Brennen** zu **emaillierender Gegenstände** oder zum Glühen beliebiger Stoffe. Zus. z. Pat. 151 583. O. Zahn, Berlin. 22./12. 1905.

78d. S. 21 772. Vorrichtung zur Erzeugung von **Blitzlicht** für photographische Apparate. Th. Smith und W. A. Martin, Chicago. 23./10. 1905.

78d. S. 21 953. **Feuerwerkskörper.** José Salas, Barcelona. 29./11. 1905.

78f. L. 21 885. Paraffiniertes **Zündband.** Albert Lange, Weißensee bei Berlin. 6./12. 1905.

Reichsanzeiger vom 10./5. 1906.

6a. P. 17 398. Verfahren zur Herstellung eines **Backhilfsmittels.** L. Pink und J. Herzenberg, Berlin. 9./5. 1905.

6d. E. 11 197. Verfahren zur Entwässerung von **Alkoholen,** insbesondere von Äthylalkohol. Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld. 29./9. 1905.

12d. S. 20 935. Offenes **Filter** für Wasserreinigung. Feodor Sylvester, Wilmersdorf bei Berlin. 1./4. 1905.

12e. Sch. 22 268. Gefäß zur Absorption von **Gasen** durch Flüssigkeiten. Dr. G. Lüttgen, Berlin-Halensee. 24./6. 1904.

12i. F. 19 165. **Luftozonisierungsapparat.** Zus. z. Pat. 162 911. H. Jacques Wessels Graf de Frise, Paris. 9./8. 1904.

12i. G. 21 092. Verfahren und Vorrichtung zum **Eindampfen** von Flüssigkeiten, insbesondere von **Schwefelsäure.** C. W. Grosse-Leege, Billancourt, Seine. 15./3. 1905.

12o. E. 10 800. Verfahren zur Darstellung von **Formiaten** aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck. Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld. 14./4. 1905.

Klasse:

12o. K. 31 034 und 30 341. Verfahren zur Herstellung von Säurederivaten der **Zellulose.** Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 22./8. und 15./9. 1905.

12p. C. 13 844. Verfahren zur Darstellung von **1-Phenyl-4-dialkyl-3,5-diketo** und **3-imino-3-ketopyrazolidinen.** Dr. Max Conrad, Aschaffenburg. 29./7. 1905.

12p. F. 18 672 und 20 968. Verfahren zur Darstellung von **5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diiminopyrimidinen.** (By). 18./3. und 5./7. 1904.

12p. F. 20 092. Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des **Pyrimidins.** Zus. z. Pat. 158 591. (Merck). 5./7. 1904.

12p. M. 27 526. Verfahren zur Darstellung von **CC-Dialkylbarbitursäuren.** Zus. z. Pat. 165 223 (By). 19./10. 1904.

12p. W. 23 405. Verfahren zur Darstellung von **CC-Dialkylbarbitursäuren.** Dr. Otto Wolfes, Darmstadt. 10./2. 1905.

18b. G. 20 891. Verfahren zum Beruhigen des in einer **Kleinbessemerbirne** erblasenen Metalls. Fa. Fr. Gebauer, Berlin, u. Alexander Zenzes, Charlottenburg. 2./2. 1905.

18b. P. 17 095. Verfahren der Herstellung von Stahl in der **Bessemerbirne** oder im Talbotofen unter Anwendung von Flußspat o. dgl. als Flußmittel für den Kalkzuschlag und mit vor der Entkohlung stattfindender Entphosphorung. Henri J. B. Picaud, Firminy, Frankr. 3./4. 1905.

21c. F. 20 504. **Isoliermittel** für elektrische Zwecke. Jean Fuchs, Charlottenburg. 9./8. 1905.

21c. M. 26 291. **Isolationsmaterial.** Société Anonyme Matthey & Co., Vallorde, Schweiz. 22./10. 1904.

21f. V. 39 894. Dreizonige **Dochtkohle** für **Bogenlampen** mit einem metallische Zusätze enthaltenden Docht und einem diesen umgebenden Kohlenmantel. André Blondel u. Gaetan Dobkevitch, Paris. 3./5. 1905.

21f. S. 20 259. **Glühkörper** für elektrisches Licht. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 15./10. 1904.

21h. E. 10 722. **Elektrischer Ofen** für kontinuierliche Metallgewinnung. Fa. Edelmann & Wallin, Charlottenburg. 21./3. 1905.

22a. F. 20 407. Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Farblacken wertvollen roten **Monoazofarbstoffes.** (M). 12./7. 1905.

22a. F. 20 987. Verfahren zur Darstellung gelber **Monoazofarbstoffe.** Zus. z. Anm. F. 20 472. (M). 5./12. 1905.

22c. F. 20 892 u. 20 966. Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der **Gallocyaninreihe.** Farbwerke vorm. L. Durand Huguenin & Co., Basel u. Hüningen, Elsaß. 11./2. u. 30./11. 1905.

22d. M. 26 980. Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven **Schwefelfarbstoffen.** Dr. D. Maron, Charlottenburg. 21./2. 1905.

22d. T. 10 788. Verfahren zur Darstellung von rötlichen **Schwefelfarbstoffen.** Dr. Viktor Traumann, Würzburg. 7./11. 1905.

23d. D. 14 737. Verfahren der Trennung des **Stearins** von anhaftendem Oleïn. Karl Dreymann, Turin. 25./5. 1904.

23f. Sch. 23 364. Verfahren zum Formen und Prägen von **Seife.** Ph. H. Schrauth jr., Frankfurt a. M. 15./2. 1905.

24e. H. 34 615. Verfahren zur **Vergasung** von rohen **Brennstoffen,** wie Torf u. dgl. wasser-

Digitized by Google

Klasse:

reichen Brennstoffen, mit Verkokung der Brennstoffe vor der Vergasung. Dr. P. Hoering u. Dr. W. Wielandt, Berlin. 30./1. 1905.

26e. B. 40 626. **Entladevorrichtung** für **Gaserzeugungsöfen** o. dgl. mit unter den Entladeschächten in einer Löschrinne entlang bewegter Schleppvorrichtung. Gaston Aloysius Bronder, Neu-York. 26./5. 1902.

26e. C. 13 161. Vorrichtung zum **Beschicken** der **Retorten** von Gas-, Zink- u. dgl. Öfen mit Hilfe eines mit einer Zuführungs- und einer Leitvorrichtung verbundenen Wurfrades. A. Cabrier, Moulins, Frankr. 19./11. 1904.

29b. L. 19 669 u. 20 914. Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen **Fäden** besonders geeignete Form; Zus. z. Anm. L. 20 214. Société Générale de la Soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme, Brüssel. 8./6. u. 6./4. 1904.

30h. K. 29 461. Verfahren zur Herstellung eines in der Rinde von Rhamnus frangula oder Cascara sagrada enthaltenen **Abführungsmittels.** Dr. H. E. Knopf, Frankfurt a. M. 26./4. 1905.

30h. K. 29 501. Verfahren zur Herstellung von **quecksilberhaltigen Salben und Ölen.** Kirchhoff & Neirath, Berlin. 2./5. 1905.

30i. B. 39 811. Verfahren und Vorrichtung zum **Wiederatembarmachen** von **Atmungsluft** mittels Alkalisuperoxyden; Zus. z. Pat. 168 717. Dr. M. Bamberger, Dr. Fr. Böck, u. Fr. Wanz, Wien. 22./4. 1905.

38h. L. 21 428. Verfahren zum **Imprägnieren** oder Färben **von Holz** mittels eines das Holzende umschließenden Imprägnierbehälters. R. Loeb, Berlin. 17./8. 1905.

40a. T. 8621. Verfahren zur **Behandlung** von **Steinen** und **Rohmetallen** im Flamm- oder Gasofen. Hermann Georges Christian Thofehrn u. Bernard de St. Seine, Paris. 22./12. 1902.

42e. N. 7944. Vorrichtung zum **Messen** der in einem Behälter enthaltenen **Flüssigkeitsmenge** mit Hilfe einer die Flüssigkeitshöhe anzeigenden, mit ihrer Mündung verstellbaren Röhre. Rudolf Neumann, Wien. 24./7. 1905.

45g. W. 23 337. Vorrichtung zum **Homogenisieren** von **Milch** oder anderen Flüssigkeiten. E. A. Weidemann, Liebenburg, Hann. 25./1. 1905.

48c. H. 33 522. Verfahren zur Erzeugung eines **Emails** für Eisenblechwaren unter Benutzung von Phosphorsäure. Louis Hermsdorf, Chemnitz, u. Reinhard Wagner, Halle a. S. 4./8. 1904.

55b. L. 21 702. Verfahren, die bei der **Zellstofffabrikation** oder Verarbeitung auftretenden üblen Gerüche zu beseitigen. Dr. Louis Lewin, Berlin. 30./10. 1905.

57a. N. 7769. **Filmpack,** welches aus mit nach hinten umgeschlagenen Zugstreifen versehenen Blattfilms gebildet ist. Neue Photographische Gesellschaft A.-G., Berlin-Steglitz. 31./3. 1905.

57b. K. 31 290. Verfahren zur Herstellung selbsttonender **Chlorsilber-Auskopierpapiere** mit chlorgoldhaltiger Emulsion. Kraft & Steudel, Fabrik photographischer Papiere, G. m. b. H., Dresden-A. 5./2. 1906.

57b. O. 4121. Verfahren zum Aufbringen von Emulsionen auf **photographische Rohpapiere,** welche mit Fetten, Wachs u. dgl. getränkt oder überzogen sind. Dr. Ed. Mertens, Gr.-Lichterfelde-Ost. 15./1. 1906.

Klasse:

57d. St. 10 024. Verfahren zum Druck von photographischen **Chromatgelatine-Reliefs** mit gelösten, von den Reliefs aufgesaugten Farben. Dr. Ludwig Straßer, Charlottenburg. 26./1. 1906.

78d. K. 29 269. Verfahren zur Verbrennung fester Körper in Sauerstoff zur Erzeugung von **Blitzlicht.** Martin Kiesling, Deutsch-Wilmersdorf b. Berlin. 27./3. 1905.

85c. C. 13 341. Verfahren zur **Entgiftung** von **Cyan-** und **Rhodanverbindungen** enthaltenden Abwässern, Lösungen u. dgl. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, Flörsheim. 24./1. 1905.

89d. L. 20 266. Ringform zum **Gießen** von **Zuckerplatten.** Fernand Lafeuille, Quessy, Frankr. 12./11. 1904. Priorität in Frankreich vom 14./11. 1903.

Eingetragene Wortzeichen.

Antilith für pharmazeutische Produkte. Brückner, Lampe & Co., Berlin.

Argus für Insektenvertilgungsmittel. Cl. Frenkel, geb. Wiersbitzky, Straßburg i. E.

Autonapht für Naphta und Naphtaprodukte. Deutsch-Amerikanische Petroleum-Gesellschaft, Hamburg.

Blenon für Arzneimittel und pharmazeutische Präparate. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul b. Dresden.

Eform-Schwarz für Farben usw. Fa. Wilhelm Brauns, Quedlinburg.

Elerka für Kunstgummi. Carl Röder, Lauf b. Nürnberg.

Eukawol für Chemikalien, Arzneimittel usw. J. D. Riedel, A.-G., Berlin.

Fixforce für Schlichtezusatzmittel. C. Jost, Aachen.

Hippoform für Tierarzneimittel usw. Chem.-techn. Industrie Westfalia Hoffbaur & Co., Dortmund.

Pantopon für pharmazeutische Präparate. F. Hoffmann-La Roche & Cie., Grenzach (Baden).

Plantol für Kerzen, Stärke, Desinfektionsmittel usw. Sunlight Seifenfabrik, G. m. b. H., Rheinau-Mannheim.

Regulin für Gelatinepräparate. Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dietrich, Helfenberg b. Dresden.

Rototype für Seifenpulver, Farben, Druckcreme usw. H. Friedmann, Charlottenburg.

Selhamin für Farben, Lacke, Kitte. Seligmann & Hamberg, Köln.

Silva, Silvanol, Silvanal für chemische, technische und pharmazeutische Präparate usw. Max Elb, G. m. b. H., Dresden-Löbtau.

Sporkin, Kyrosin für chemisch-technische Präparate usw. K. v. Koeppel, Pasing (Bayern).

Stroopal für Heilmittel. A. Stroop, Neuenkirchen, Kreis Wiedenbrück i. W.

Strobin für Reinigungsmittel für Hüte und hygienisch-kosmetische Präparate. M. Queisner, Berlin.

Tourvit für Parfümerien, Seifenpulver, kosmetische Mittel usw. Dr. R. Bauer, Plauen, Vogtl.

Patentliste des Auslandes.

Apparat zum Abscheiden fester Stoffe in **Abwässern.** Ges. für Abwässerklärung m. b. H., Berlin. Belg. 190 687. (Ert. 31./3.)

Neuerungen bei der Herstellung von **Aceton.** Pages & Camus. Engl. 8757/1906. (Veröffentl. 10./5.)

Technische Herstellung von **Aceton.** Dieselben. Frankr. 361 379. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung von **Ätzalkalien** und **Zinksulfid.** Charles Ranson, Brüssel. Amer. 818 192. Übertr. Henry William de Stucklé, Dieuze, Deutschland. (Veröffentl. 17./4.)

Carburierter **Alkohol** als Ersatzmittel für Petroleum. F. de Mare, Brüssel. Belg. 190 912. (Ert. 31./3.)

Verwendung der Mikroorganismen der **Alkoholhefe** für die Herstellung neuer Nährmittel. G. Jacquemin. Frankr. 361 356. (Ert. 9. bis 18./4.)

Herstellung von **Ammoniak.** H. C. Woltereck, London. Belg. 190 682. Zusatz zu 178 802. (Ert. 31./3.)

Herstellung von **Ammoniak.** Woltereck. Engl. 8395/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Färben und Drucken mit **Anilinschwarz.** Epstein. Engl. 17 315/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Neuerungen in der Herstellung von **Antimon-** und **Arsenfarben,** weißem Antimonlithopon oder Antimonweiß, gelben und roten Antimonsulfiden. Brunet. Engl. 16 490/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von Rohmaterialien und **Azofarbstoffen.** Nuth, Hold & Ruegg. Engl. 14 618/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von **Bausteinen** mittels Kehrichtasche. F. H. Becker, Berlin. Belg. 190 672. (Ert. 31./3.)

Behandlung von Mischungen von **Bauxit** und Alkalisulfat zur Überführung in Tonerde und Schwefelalkaliverbindungen. A. Clemm, Mannheim. Belg. 190 961. (Ert. 31./3.)

Herstellung von **Brennmaterial** aus Torf durch elektrischen Strom. Joseph B. Bessey, London. Amer. 817 899. (Veröffentl. 17./4.)

Herstellung von **Brot.** T. Schlüter jun., Paris. Belg. 190 921. (Ert. 31./3.)

Dasselbe. Frau A. Provoyeur-Quinquempoix, Audenarde. Belg. 190 935. (Ert. 31./3.)

Bürette für schnell verdampfende Stoffe. L. Périn, Charleville. Belg. 190 885. (Ert. 31./3.)

Carburierung von Gas. F. Dannert, Berlin. Belg. 190 761. (Ert. 31./3.)

Bleichen und Sterilisieren von **Cerealien.** O. Zimmermann und C. H. Buchenau. Frankr. 361 363. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung von **Chlorzinnverbindungen.** C. E. Acker. Frankr. 362 571. (Ert. 9.—18./4.)

Festes **Desodorisations-** und **Desinfektionsmittel** W. H. Power, London. Belg. 190 787. (Ert. 31./3.)

Verfahren und Apparat zur Behandlung der Nebenprodukte der **Destillation** auf nassem Wege. L. Rivière. Frankr. 362 654. (Ert. 9.—18./4.)

Trennen der isomeren Säuren aus der Nitrierung von 1,2-**Dichlorbenzolsulfosäure.** (A). Frankr. 362 574. (Ert. 9.—18./4.)

Drehofen für die Behandlung von Mineralien und brennbaren Stoffen. A. Ducco, Turin. Belg. 190 717. (Ert. 31./3.)

Emaillieren von **Eisen-** und **Stahlwaren.** Wagner & Hermsdorf. Engl. 17 292/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von **Emaille.** P. Wagret, Escautpont par Fresnes s/Escaut (Frankreich). Belg. 190 860. (Ert. 31./3.)

Blauer **Farbstoff.** Oscar Balli, Mannheim und Hugo Wolff, Ludwigshafen. Amer. 818 336. Übertr. (B). (Veröffentl. 17./4.)

Herstellung eines roten **Farbstoffes** aus Salicylthioessigsäure. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Frankr. 362 876. (Ert. 9.—18./4.)

Feuerfeste Substanzen zum Auskleiden von Tiegeln für aluminothermische Prozesse. Goldschmidt. Engl. 9610/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Künstliches, biegsames, unzerbrechliches **Fischbein.** K. Reitemeyer, Oeynhausen. Belg. 190 815. (Ert. 31./3.)

Apparat zum Reinigen schwer filtrierbarer **Flüssigkeiten.** H. Koran. Frankr. 362 646. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung von **Formiaten.** Elektrochemische Werke. Engl. 772/1906. (Veröffentl. 10./5.)

Dasselbe. Nitritfabrik Ges. Engl. 9008/1906. (Veröffentl. 10./5.)

Galvanisierapparat. Clarence G. Bakkus und George I. Wallace, Neu-York. Amer. 817 832. Übertr. Zucker & Levett und Loeb Co., Neu-York. (Veröffentl. 17./4.)

Gas aus kohlehaltigem Material. Wilton. Engl. 25 275/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von **Gas** für Leucht-, Heiz- und Kraftzwecke. Elworthy & Williamson. Engl. 7713/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Waschen und Reinigen von **Gas** und Verbrennungsprodukten der Dampfkessel, Koksöfen und dgl. G. M. Capell, Folkestone. Belg. 190 804. (Ert. 31./3.)

Gegen Feuchtigkeit unempfindliche **Gefäße** aus Gelatine, Leim oder analogen Stoffen. A. Asprion, Göppingen. Belg. 190 737. (Ert. 31./3.)

Herstellung lichtempfindlicher **Gelatineemulsionspapiere.** Robicsek. Engl. 7693/1905. (Veröffentl. 17./4.)

Entfärbung von **Gerbextrakten.** (B). Frankr. 362 780. (Ert. 9.—18./4.)

Färben von **Gespinstfasern.** L. Destrée, A. Wiescher & Cie., Haren. Belg. 190 649. (Ert. 31./3.)

Herstellung von **Glühkörpern** für elektrisches Glühlicht. H. Kuzel, Baden bei Wien. Belg. 190 955. (Ert. 31./3.)

Gewinnung von **Gold** und anderen Edelmetallen aus Wasser und anderen Flüssigkeiten. Charles E. Holland, Neu-York. Amer. 818 174. Übertr. The Holland Metal Recovery Co. (Veröffentl. 17./4.)

Verfahren, die Luftkammer von **Gummihohlreifen** dicht zu machen. P. Rensch, Gonsenheim-Mainz. Belg. 190 784. (Ert. 31./3.)

Verfahren und Mittel zum Gerben und Reinigen von **Häuten** und **Leder.** C. J. Glasel. Frankr. 362 663. (Ert. 9.—18./4.)

Neuerungen bei der elektrolytischen Herstellung von Salzen der **Halogensauerstoffsäuren.** Deutsche Solvay Werke. Frankr. 362 767. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung harzhaltiger, in verdünntem Alkali leicht löslicher Stoffe mittels **Harzöle.** Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. Belg. 190 893. (Ert. 31./3.)

Herstellung von **Hektographien.** Hermann Hurwitz, Berlin. Belg. 190 740. (Ert. 31./3.)

Lithographisches **Heliochromverfahren.** P. L. V. Gaultier, Versailles. Belg. 190 807. (Ert. 31./3.)

Vorbehandlung von **Hochofenschlacke** für die

Digitized by Google

Herstellung von zementartigem Material. Bruhn. Engl. 8285/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Produkt zur Färbung und Konservierung von **Holz**, Metallen und anderen Stoffen. Maas und Rose. Frankr. 361 376. (Ert. 9.—18./4.)

Verfahren und Einrichtung um **Holz** unentzündbar und gegen Witterungseinflüsse unempfindlich zu machen. Frau Salomon, Merseburg. Belg. 190 796. (Ert. 31./3.)

Behandeln von **Holz** für die Herstellung von Papiermasse, Terpen und Harzstoff. George P. Craighill und George A. Kerr, Lynchburg, Va. Amer. 817 960. Übertr. N. C. Manson jun., Lynchburg, Va. (Veröffentl. 17./4.)

Imprägnierung von **Holz**. A. A. V. Poulsen. Frankr. 362 623. (Ert. 9.—18./4.)

Hypnotische Verbindungen. Clemmensen und Heitmann. Engl. 7840/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Gewinnung von für die Küpe verwendbarem **Indigo**. (M). Frankr. Zus. 5704/360 668. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung stark konzentrierter **Indigopasten**. [M]. Frankr. 361 357. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung eines Ersatzmittels für Zichorien und **Kaffee**. S. Rigaut, Lille. Belg. 190 720. (Ert. 31./3.)

Herstellung eines kaffeinfreien **Kaffees**. J. F. Meyer jun., Lesum. Belg. 190 802. (Ert. 31./3.)

Kaltvulkanisation und gleichzeitige Färbung von Kautschuk. A. S. Bowley, Putney. Belg. 190 656. (Ert. 31./3.)

Verwendung der Milchsäfte von **Kautschuk**, Guttapercha und Balata. Morisse. Engl. 7705/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Verfahren und Apparat zur Herstellung von **Koks**, Ammoniak, Leuchtgas, Teer, Benzol und anderen Produkten durch Destillation von Kohle, Lignit und anderen kohlenstoffhaltigen Materialien. Aarts. Engl. 8187/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Kühlapparat für Rahm und Milch. T. Carter und J. T. O'Sullivan. Frankr. 362 648. (Ert. 9.—18./4.)

Lack für Möbel, Linoleum, Mosaik, Parkett und andere Anwendungen. M. Grillon. Frankr. 362 765. (Ert. 9.—18./4.)

Regenerierung der in den Dämpfen enthaltenen flüchtigen **Lösungsmittel**. J. Douge. Frankr. 362 611. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung von **Malznährprodukten**. S. Felix. Frankr. 362 773. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung von **Metallen**, Me[illegible] und ihren Legierungen. K. A. Kühne, Dresden. Belg. 190 973. (Ert. 31./3.)

Elektrischer Apparat zur Bestimmung der Lage von **Metallerzen**. Fred H. Brown, Los Angeles, Kal. Amer. 817 749. (Veröffentl. 17./4.)

Vorrichtung zur Konservierung von **Nahrungsmitteln**. James M. Cole, Tacoma, Wash. Amer. 818 353. (Veröffentl. 17./4.)

Nitrokohlenwasserstofflösung für Explosionsmotoren. F. de Mare, Brüssel. Belg. 190 663. (Ert. 31./3.)

Elektrischer **Ofen**. John F. Hammond, Brewster, N. Y. Amer. 817 767. (Veröffentl. 17./4.)

Elektrometallurgischer **Ofen**. Soc. d'Exploitation des Brevets Dolter, Paris. Belg. 190 695. (Ert. 31./3.)

Elektrische **Öfen** und dgl. Parker. Engl. 5721/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von **Oxalsäure**. J. Effront, Brüssel. Belg. 190 898. (Ert. 31./3.)

Verfahren, **Papier** gegen Feuchtigkeit und mechanische Einflüsse widerstandsfähig zu machen. T. Fritsch, Neuß a. Rh. Belg. 190 849. (Ert. 31./3.)

Herstellung eines Ersatzmittels von Wachs für die Herstellung gefärbter **Papiere**. F. M. Winter, Fahrbrücke. Belg. 190 776. (Ert. 31./3.)

Herstellung von **Papiermasse**. Marius Le Normant des Varannes und Antoine R. de Vains, St. Vincent de Blanzat bei Cébazat (Frankreich). Amer. 818 206. (Veröffentl. 17./4.)

Entwickeln **photographischer Platten**, Films und dgl. Kelly. Engl. 3164/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von **Portlandzement** mit Hochofenschlacke. K. Zulkowski, Prag. Belg. 190 839. (Ert. 31./3.)

Laden von **Sammlerbatterien**. Asbury & Wilson, Wilkinsburg, Pa. Amer. 817 8[illegible] Übertr. The Union Switch & Signal Co., Swissvale, Pa. (Veröffentl. 17./4.)

Herstellung von **Sauerstoff** und **Stickstoff** durch Verflüssigung von Luft. C. Tellier, Paris. Belg. 190 772. (Ert. 31./3.)

Tafel zum Anzeigen der Gegenwart **schlagender Wetter**. C. Jürgens und C. Korte, Unna. Belg. 190 685. (Ert. 31./3.)

Hauptversammlung in Nürnberg 1906.

Abteilung für Mineralölchemie und verwandte Fächer.

Freitag, 8. Juni a. c. Nachm. 1 Uhr (pünktlich)
im chemischen Hörsaal der Kgl. Industrieschule

*Bis jetzt haben angemeldet: Dr. **Ernst Albrecht** (Hamburg): „Das Kansaspetroleum", „ein Reisebericht"; — Dr. **Ed. Graefe** (Webau): „Die Anwendung der Jodzahl in der Mineralölchemie"; — Dr. **Platsch** (Frankfurt a. M.): „Bericht über die Petrolindustrie im Elsaß und in Hannover, eine wirtschaftliche Studie im Auftrage der Gesellschaft für wirtschaftliche Ausbildung zu Frankfurt a. M. — Der von Dr. **Eger** bereits angekündigte Vortrag: „Die Prüfung und Begutachtung von Eisenbahnmaterialien", wird in unserer Abteilung gehalten werden.*

Anmeldungen für Vorträge, Mitteilungen oder Besprechungen erbitte ich bis 31. d. M.

Webau (Fabrik), Postbez. Halle a. S., den 15. Mai 1906. *Dr. KREY.*

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 21.** **25. Mai 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Claaßen: Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1905. 945.
L. Michaelis: Über das Ultramikroskop und seine Anwendung in der Chemie 948.
E. Hartmann u. F. Benker: Der Niedenführsche Intensivbetrieb nach dem D. R. P. 140825 9?3.
H. Angenot: Über die Trennung des Wolframs vom Zinn 956.
Wohlgemuth: Die Rechtsverhältnisse der höheren industriellen Angestellten 957.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 885; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 960.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die rumänische Petroleumindustrie im Jahre 1905; — Straits Settlements; — Transvaal: Vorschriften für den Verkehr mit Explosivstoffen; — Norwegen: Erwerbung von Wasserfällen oder Nutzungsrechten daran; — Italien: Einfuhr von Heilmitteln 968; — Wien; — Deutschland: Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. Änderung der Anlage B zur Eisenbahnverkehrsordnung; — Augsburg; — Berlin 969; — Bremen; — Elberfeld; — Kattowitz; — Lübeck: Grundsteinlegung zu dem Hochofenwerk; — Magdeburg; — Nürnberg; — Handelsnotizen 970; — Aus anderen Vereinen: Der internationale Ausschuß für Carbid und Acetylen; — Die Deutsche chemische Gesellschaft: Hans von Jüptner: Einige Fragen aus der Chemie des Eisens 972; — Generalversammlung des Papierindustrie-Vereins; — Personalnotizen 973; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 974.

Fortschritte in der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1905.

Von H. Claassen.

(Eingeg. d. 9./4. 1906.)

I. Rübenbau und Rübensamenzucht.

Die Wirkung der Düngung mit Kalkstickstoff zu Zuckerrüben untersuchte Strohmer (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. **34**, 661 [1905]). Er fand, daß die Calciumcyanamidmasse den Aufgang und die Anfangsentwicklung der Rüben in keiner Weise schädigt, und daß der Ertrag und der Zuckergehalt den Ergebnissen bei der Düngung mit Chilesalpeter nicht nachsteht, denjenigen mit schwefelsaurem Ammonium sogar überlegen ist. Voraussetzung für solche Erfolge ist allerdings, daß der Kalkstickstoff richtig angewandt wird, besonders daß er richtig und rechtzeitig bei guter Witterung untergebracht und auf passendem Boden benutzt wird.

Die Zusammensetzung der feinen Haarwurzeln der Zuckerrübe ermittelte Andrlik (Böhm. Z. Zuckerind. **29**, 403 [1905]). Sie enthalten keine Saccharose und nur Spuren eines reduzierenden Zuckers, dagegen größere Mengen stickstoffhaltiger Körper, von denen über 80% Eiweißstoffe sind, und als Aschenbestandteile besonders Kali, Natron, Chlor neben viel Eisenoxyd und Tonerde.

Derselbe Forscher untersuchte mit Mysik zusammen (Böhm. Z. Zuckerind. **30**, 61 [1905]) Schoßrüben und normale Rüben, welche dicht nebeneinander gewachsen waren. Die Wurzel der Schoßrüben ist bald größer, bald kleiner, als die normaler Rüben, ebenso enthält sie bald mehr, bald weniger Zucker; an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff ist sie jedoch stets ärmer. Für die oberirdischen Teile verbraucht die Schoßrübe aber wieder erheblich mehr von diesen Nährstoffen, so daß die Ansprüche der Schoßrüben an den Boden erheblich größer und die Menge der erzeugten organischen Substanz höher ist als bei normalen Rüben.

Auch den Nährstoffverbrauch der zu Samenrüben ausgepflanzten Mutterrüben und Setzlinge hat Andrlik durch Versuche festgestellt (Böhm. Z. Zuckerind. **30**, 165 [1905]). Nur 8—10% der zur Entwicklung im 2. Jahre nötigen Nährstoffe sind in der Mutterrübe enthalten, das Übrige muß dem Boden entnommen werden.

Versuche über die Einmietung von Samen- und Stecklingsrüben mit den ganzen, unversehrten Blättern stellte Briem an (Bl. f. Zuckerrübenbau **12**, 257 [1905]). Solche Rüben zeigten eine bessere Erhaltung des Zuckergehalts, als Rüben, bei denen in üblicher Weise bei der Ernte die Blätter bis zur Höhe der Herzblätter abgeschnitten waren. Bei den ersteren hatten 40%, bei den letzteren nur 27% einen Zuckergehalt von 17% und darüber behalten.

In Nordamerika ist man bestrebt, einkeimigen Rübensamen zu züchten, von dem man sich eine wesentliche Ersparnis an Arbeitskraft beim Vereinzeln der ausgesäten Rüben verspricht. Man scheint dabei völlig außer Acht zu lassen, daß ein solcher Samen besonders wenn er nicht dünn gesät wird, den Schädigungen durch die Witterung und durch tierische Feinde viel mehr ausgesetzt ist, so daß die damit besäten Felder stets große Lücken zeigen dürften.

Digitized by Google

2. Analytisches.

Schrefeld beschreibt (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 55, 1005 [1904]) die im Institut für Zuckerindustrie zur Untersuchung der Rohrzucker, Brennstoffe und Rübensamen gebrauchten Apparate und Methoden. Die Vorzüge der Presse „Ohne gleichen" gegenüber denen ähnlicher Art hebt Pellet hervor; man erhält damit einen Rübenbrei, der augenblicklich und in der Kälte untersucht werden kann.

Eine Ursache dafür, daß man mit der alkoholischen Digestion stets geringere Zahlen erhält als mit den andern Methoden, glaubt Höglund gefunden zu haben (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 55, 1048 [1905]). Ausgehend von der Beobachtung, daß Filtrierpapier, also Zellulose, aus alkoholischen Zuckerlösungen merkliche Mengen Zucker absorbiert, hat er Versuche angestellt, um die Einwirkung des Rübenmarks auf alkoholische Zuckerlösungen zu bestimmen. Er fand, daß durch die Zellsubstanz stets eine deutliche Polarisationsverminderung hervorgerufen wurde.

3. Die Zuckerfabrikation.

Besonderes Interesse können die mit Erfolg in der letzten Kampagne durchgeführten Verfahren zur Wiederverwendung der Diffusionsabfallwässer beanspruchen. Nach dem Verfahren Pfeiffers, mit einer nach ihrem Zuckergehalt getrennten Rückführung der Abwässer arbeiteten Pfeiffer und Heicke. Es gelang ihnen, nach einem Bericht einer Zweigvereinsversammlung, zum ersten Male sämtliche oder doch fast sämtliche Abwässer zurückzunehmen.

Eingehende Mitteilungen über die Wiederverwendung der gemischten Abwässer machte Claassen (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 56, 260 [1906]). Auf Grund seiner Versuche und der analytischen Kontrolle der Arbeit zieht er den Schluß, daß die Rückführung der unter sich und mit dem nötigen frischen Wasser gemischten Wässer einfacher und ebenso vorteilhaft ist, als die getrennte Rückführung. Abgesehen von der Beseitigung der Abwässer bringt ihre Wiederverwendung auch noch größeren pekuniären Vorteil, da man bei gleichem Zuckergewinn einen reineren Saft und eine größere Menge eines nährstoffreicheren Futters erhält; außerdem ist man jederzeit in der Lage, die Menge dieses Futters und dessen Zuckergehalt innerhalb der praktischen Grenzen beliebig zu erhöhen und so die Marktverhältnisse besser auszunutzen als bei dem gleiche Ziele anstrebenden Brühpreßverfahren.

Da bei dieser neuen Diffusionsarbeit, ebenso wie bei dem Brühverfahren die Preßbarkeit der Schnitzel eine große Rolle spielt, so stellte Herzfeld Versuche an (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 55, 835 [1905]), um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die trockensubstanzreichsten Preßlinge erhalten werden. Entgegen den Behauptungen Steffens fand er, daß es durchaus nicht nötig ist, hohe Temperaturen anzuwenden; man erhält sogar reinere Säfte bei gleicher Preßbarkeit der Schnitzel, wenn die Temperaturen nicht über 75° gesteigert werden, die Zeitdauer der Einwirkung aber etwas verlängert wird. Für die Arbeit mit Rückführung der Abwässer in die Diffusion fordert Herzfeld: 1. Vermeidung der Entstehung feiner Pülpe durch Herstellung scharfer Schnitzel, die nicht überhitzt werden, 2. Auslaugung entsprechend den Preisen für Zucker und Futter und 3. so schwache Pressung, wie es ohne wesentliche Verteurung der Trocknung möglich ist, um die Auspressung von durch Kalk nicht fällbaren Pektin- und Eiweißstoffen zu vermeiden.

Strohmer hat sich der Mühe unterzogen, das Verfahren von Friedrich zur Gewinnung reinerer Diffusionssäfte unter Anwendung von Formaldehyd in der Diffusion im Fabrikbetriebe zu untersuchen (Österr.-ung. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 34, 685 [1905]). Da die Ausführung der Versuche unter ungünstigen, äußeren Verhältnissen vor sich ging, so ist ein abschließendes Urteil nicht aus der Arbeit zu ziehen; das Verfahren ist im übrigen wohl auch nirgends mehr in Anwendung.

Das Brühverfahren von Steffen ist nach Pfeiffer in Mitteldeutschland nicht rentabel, da Zuckerschnitzel dort kaum höher als Trockenschnitzel bezahlt werden. Eine Verbesserung dieses Verfahrens soll durch eine Neuerung von Steffen und Laugen herbeigeführt werden, nach welcher die Preßlinge der ersten Pressung mit verd. Ablaufsirup aufgemaischt und dann nochmals abgepreßt werden. Man erzielt auf diese Weise eine größere Ausbeute an Zucker, allerdings auf Kosten der Konzentration der Säfte und der Güte der Zuckerschnitzel, die alsdann nicht mehr reinen Rübensaft, sondern diesen vermischt mit Sirup oder Melasse enthalten.

Aus dem Diffusionsrohsaft wird nach dem Verfahren von Funck das Eiweiß durch Zusatz geringer Mengen Kieselgur bei gleichzeitiger Erwärmung auf mindetens 80° ausgefällt. Der so vorgereinigte Saft soll mit nur $^3/_4$—1% Kalk behandelt sehr gut filtrierbar sein, so daß auf diese Weise wesentliche Ersparnisse an Kalk, Filtertüchern und Kohlen erzielt werden. Der Beweis, daß durch den Kieselgurzusatz das Eiweiß anders ausgefällt wird, als durch die Wärme allein, ist bisher nicht gebracht.

Auf die Wichtigkeit der Bestimmung des Stickstoffs in den Säften hat Andrlik wiederholt aufmerksam gemacht. Neuerdings (Böhm. Z. Zuckerind. 29, 513 [1905]) empfiehlt er eine einfache Methode der Bestimmung des für die Fabrikation schädlichen Stickstoffs, d. h. desjenigen, der weder wie in den Eiweißstoffen durch Erwärmen ausfällbar ist, noch durch Kochen mit Kalk als Ammoniak ausgetrieben wird. Andrlik glaubt, einen bestimmten Zusammenhang dieses schädlichen Stickstoffs mit der Menge der Melasse herausgefunden zu haben, und stellt eine Formel zur Berechnung der zu erwartenden Melassemenge aus der Menge des schädlichen Stickstoffs auf. Diese Ansicht muß aber als zu einseitig bezeichnet werden, da andere, stickstofffreie Nichtzuckerstoffe einen ebenso großen Einfluß auf die Melassebildung haben.

Zur Saftreinigung, besonders zur Entfärbung empfiehlt Deschamps Hydrosulfite, die unter dem Namen Redo in den Handel gebracht werden, deren Preis aber noch recht hoch ist.

Zur Nachfitration der Dünn- und Dicksäfte finden Sandfilter immer mehr Anklang.

Digitized by Google

Die verschiedenen Konstruktionen haben sich alle gut bewährt, wenn sie in richtiger Weise, also nur zur Filtration gut vorfiltrierter Säfte benutzt werden. Größere Mengen Schlamm können sie nicht bewältigen.

Die Wärmeverluste, welche die Säfte bei der Saturation infolge des Durchleitens des Saturationsgases erleiden, hat Herrmann im großen Betriebe bestimmt (Centralbl. f. Zuckerind. **13**, 987 [1905]). Die Versuche gaben keine Übereinstimmung mit der von Abraham aufgestellten Formel, weil zu viele unberechenbare Faktoren dabei in Betracht kommen, wie Claassen bereits früher nachgewiesen hat. Die Höhe der gefundenen Verluste schwankte bei Anwendung von 2% Kalk, Gehalt des Gases von 25—30% CO_2 und Temperaturen des Saftes von 80—90° zwischen 1,1—2,0 kg Dampf auf 100 kg Saft.

Prache und Bouillon haben das bekannte Verfahren von Piccard und Weibel zur Wiederverwendung niedrig gespannter Dämpfe durch Kompression in ein modernes Gewand gekleidet, indem sie die Kompression mit Dampfturbinen und Hochdruckventilatoren ausführen wollen. Sie glauben, auf diese Weise mit einem einzigen Verdampfkörper weniger Dampf zu gebrauchen, als jetzt mit den üblichen Vielkörperapparaten gebraucht wird. Claßen weist aber nach, daß die von ihnen aufgestellte Berechnung falsch ist, und daß eine Dampfersparnis mit der Kompression der Dämpfe nur dann verknüpft sein kann, wenn Wasserkräfte zur Verfügung stehen, oder wenn die Kompression in der früher von ihm vorgeschlagenen Weise mittels Dampfinjektoren vorgenommen wird.

Die Kristallisation der Füllmassen bot in der letzten Kampagne ganz im Gegensatz zu der vorletzten große Schwierigkeiten. Als Grund sieht man den sehr hohen Gehalt der Säfte an Raffinose an. Das Auftreten dieser ist um so auffallender, als die sonst dafür angeführte Ursache, nämlich Verarbeitung erfrorener Rüben, nicht in Frage kommt. In vielen Fabriken konnte die Entzuckerung der Nachproduktfüllmassen mit den üblichen Methoden nur bis zu einer scheinbaren Reinheit der Melasse von 65 gebracht werden. Noch mehr hatten Raffinerien und Melasseentzuckerungsanstalten darunter zu leiden. In Rohzuckermelassen fand Baumann 1,5—2%, in Raffineriemelassen $2^1/_2$—$2^3/_4$% Raffinose.

Abwässer und Verwertung der Abfälle.

Kaup und Adam haben die Reinigung der Zuckerfabriksabwässer in der Zuckerfabrik Leopoldsdorf studiert (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. **34**, 567 [1905]). Die Reinigung wird dort nach dem biologischen Verfahren ausgeführt. Im Gegensatz zu den städtischen Abwässern treten in den Zuckerfabriksabwässern die Eiweißstoffe in den Hintergrund, während die Kohlenhydrate überwiegen. Diese müssen zu einer raschen Vergärung gebracht werden, was am besten in biologischen Vergärungskörpern geschieht, die mit kleinkörnigem Material gefüllt sind. Sehr zweckmäßig erwies sich die Trennung der Rübenwasch- und Kondenswasser von den gefährlicheren Diffusionsabwässern. Obwohl die Einrichtungskosten für das Verfahren nicht unerheblich sind, glauben die Verff., daß seine Anwendung wesentlich billiger ist als das für Zuckerfabriksabwässer unwirksame Kalkmilchverfahren. Gegenüber dem Riesel-Verfahren hat es den Vorteil, von den Bodenverhältnissen ganz unabhängig zu sein.

Herzfeld empfiehlt, bei der Reinigung der Abwässer vor allem dahin zu streben (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. **55**, 169 [1905]), die Abwässer möglichst lange auf der für die Gärung günstigen Temperatur zu halten und die Gärung nicht in saurer Lösung vor sich gehen zu lassen. Es soll daher vor und während derselben kohlensaurer Kalk in Form von gepulverter Kreide- oder von Preßschlamm zugesetzt werden, um die gebildeten Säuren sofort zu neutralisieren. Durch eingehende Versuche hat er den Nachweis geführt, daß die Gärung unter Zusatz von kohlensaurem Kalk viel intensiver verläuft. Nach der Vergärung übt Zusatz von Ätzkalk zu den geklärten, vergorenen Wässern eine erhebliche reinigende Wirkung aus.

Wenn die oben erwähnte Rückführung der Diffusionsabwässer in der Diffusion auch in künftigen Kampagnen, ohne Übelstände hervorzurufen, sich bewähren sollte, so würde die Reinigung der dann noch übrigbleibenden Abwässer verhältnismäßig nur wenig Mühe verursachen. Ein eigenartiges Verfahren zur Beseitigung der Diffusionsabwässer muß hier noch erwähnt werden, nämlich das von Hille und Beutnagel eingeführte. Danach läßt man die von der Pülpe befreiten Abwässer in Gärung übergehen und führt die sauren und vergorenen Wässer, nachdem sie völlig geklärt sind, wieder in die Diffusion zurück. Man verzichtet hierbei also auf die Wiedergewinnung des in den Abwässern enthaltenen Zuckers. Das saure Wasser soll keine Übelstände bei der Diffusion hervorrufen, und obwohl es doch nicht frei von Nichtzuckerstoffen sein kann, sollen die Beschaffenheit der erhaltenen Säfte und Füllmassen nichts zu wünschen übrig lassen.

Zur Entleerung der Schlammteiche während der Betriebszeit werden jetzt vielfach Schlammbagger angewandt, die sich besonders im vergangenen Herbst sehr nützlich erwiesen haben, da infolge der außerordentlich regnerischen Witterung ganz ungewöhnlich große Mengen Schmutz mit den Rüben angeliefert wurden.

Von den Rübenabfällen sind die früher wenig beachteten oder sogar als lästig empfundenen Rübenschwänze eine wertvolle Quelle neuer Einnahmen geworden. Sie werden durch besondere Steinfängerwäschen von den Steinen gut befreit und dann in besondern Zerkleinerungsmaschinen zerkleinert. Sind sie nicht sehr mit Blättern und Unkraut verunreinigt, so bringt man die zerkleinerten Schwänze in die Diffusion, da sie noch 8—10% und mehr Zucker enthalten, den man zum größten Teil gewinnen kann. Stark verunreinigte Schwänze trocknet man aber am besten direkt mit den Preßlingen, da solche Schwänze zu unreine Säfte geben würden.

Zur Trocknung der Schnitzel wenden mehrere Fabriken jetzt Apparate mit Dampfbeheizung an, denen Vorteile vor der direkten Feuertrocknung

Digitized by Google

nachgerühmt werden, ob mit Recht, ist noch nicht bewiesen.

Für den Preßschlamm oder Scheideschlamm sollte man auf Zuckerfabriken eigentlich nicht nach einer nutzbringenden Verwendung suchen, da er ein vorzügliches Düngemittel ist. Leider wird seine Wirkung noch nicht überall geschätzt, und so ist es nicht verwunderlich, daß man nach einer neuen Verwendung sucht. Cayen glaubt, sie in der Benutzung des Schlammes zur Herstellung von Zement gefunden zu haben. Ein konz. Düngemittel will Luther aus ihm machen, indem er den getrockneten Schlamm mit Thomasphosphatmehl und schwefelsaurem Ammonium mischt; Ammoniakverluste sollen dabei nicht zu befürchten sein, wie bei der Mischung von schwefelsaurem Ammonium mit Thomasphosphat allein.

Über das Ultramikroskop und seine Anwendung in der Chemie.

Vortrag gehalten in der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins am 18./10. 1905.

Von Privatdozent Dr. med. L. Michaelis.

(Eingeg. d. 2./4. 1906.)

Meine Herren! Der ehrenvollen Aufforderung Ihres Vorstandes, das Ultramikroskop einem Kreise von Chemikern zu demonstrieren, komme ich hiermit gern nach, weil es nicht schwer ist, vorauszusagen, daß dieser neue optische Apparat manchem von Ihnen auch im Fabrikbetriebe bei näherer Kenntnis einmal von Nutzen sein wird. Herr Hense, der hiesige Vertreter der Ihnen allen bekannten Werkstätten von Karl Zeiß in Jena, hat sich in dankenswerter Weise der Mühe unterzogen, den ganzen komplizierten Apparat hier aufzubauen. Das Ultramikroskop ist ein Apparat, welcher nach einer gewissen Richtung hin die Leistungsfähigkeit des gewöhnlichen Mikroskops von denkbarster Vollkommenheit um ein ganz beträchtliches erweitert. Während die untere Grenze der mit dem Mikroskop sichtbaren Objekte bisher bei etwa 0,2 μ lag, ist es möglich, mit dem Ultramikroskope Objekte zu sehen, deren Durchmesser man kleiner als ein 4 000 000stel mm (4 $\mu\mu$) schätzen darf.

Der Leistungsfähigkeit des gewöhnlichen Mikroskops ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß Objekte mit einem Durchmesser unterhalb eines gewissen Minimum auf keine Weise, durch keine noch so hohe Vergrößerung zur Abbildung gebracht werden können. Man kann sich das so vorstellen, daß die Lichtwellen um die Ränder sehr kleiner Objekte eine Brandung erzeugen, derart, daß die Wellen hinter dem Objekte wieder zusammenschlagen. In dem erleuchteten Gesichtsfeld des Mikroskops erkennt man ein dunkles Objekt dadurch, daß es einen Lichtdefekt in dem Gesichtsfelde erzeugt. So kleine Gegenstände aber, hinter denen die Wellen des Lichtmeeres wieder zusammenschlagen, erzeugen einen solchen Defekt nicht, und sie bleiben unsichtbar, so sehr man auch die Vergrößerung steigern mag. Helmholtz und Abbe haben berechnet, daß dieses Minimum gleich der halben Wellenlänge des Lichtes ist. Das kurzwelligste, dem Auge sichtbare Licht, das violette Licht, hat eine Wellenlänge von ungefähr 0,4 μ. Alle Objekte, deren Durchmesser kleiner als die Hälfte dieses Wertes ist, bleiben uns bei noch so hoher Vergrößerung unsichtbar. Arbeitet man mit ultraviolettem Licht, welches eine noch etwas kürzere Wellenlänge hat, so wird das Auflösungsvermögen des Mikroskops noch um ein weniges erhöht. Da das ultraviolette Licht nicht direkt für das Auge sichtbar ist, so hat Köhler einen sehr ingeniösen Apparat konstruiert, bei dem das Auge durch die photographische Platte ersetzt wird. Aber auch die Leistungsfähigkeit dieses Apparates erreicht sehr bald eine Grenze.

Das Ultramikroskop ist nach einem ganz anderen Prinzip konstruiert. Die Geschichte seiner Entstehung ist die folgende.

Richard Zsigmondy beschäftigte sich mit den Eigenschaften des Goldrubinglases. Wenn man etwas metallisches Gold mit Glas zusammenschmilzt, so hat bei bestimmten Bedingungen der Abkühlung das erstarrte Glas eine rubinrote Farbe bei völlig erhaltener Durchsichtigkeit. Wenn man mittels einer Sammellinse Rubinglas mit Sonnenstrahlen beleuchtet, so sieht man einen hellen Lichtkegel, gerade so, wie wenn man ein von Staub getrübtes Wasser in der gleichen Weise beleuchtet, oder wenn die Sonne die Staubteilchen der Luft im Zimmer zeigt. Schon Faraday machte deshalb die Annahme, daß die rote Farbe des Rubinglases auf dem Vorhandensein allerfeinster Goldstäubchen im Glase beruhe. Wenn man aber ein Stück Rubinglas unter das Mikroskop legt, so sieht man nichts von den vermuteten Goldteilchen. Man mußte daraus schließen, daß die Goldteilchen einen kleineren Durchmesser haben, als er dem oben erwähnten Helmholtz-Abbeschen Grenzwerte entspricht.

Nun war es aber schon durch Untersuchungen von Fizeau und Ambronn bekannt, daß man unter anderen Beleuchtungsbedingungen als sie am Mikroskop gegeben sind, noch von viel kleineren Gegenständen einen Lichteindruck erhalten konnte. Wenn man durch einen in seiner Entstehung Ihnen ja bekannten Silberspiegel in die Sonne blickt, so erkennt man noch Spalten von viel geringerer Breite, als jenes Minimum. Ebenso sieht man auf dem dunklen Untergrunde des Himmels die Fixsterne, deren Durchmesser so klein ist, daß auch die stärksten Fernrohre sie nur als Punkt zeigen. Hier handelt es sich auch nicht um die „ähnliche Abbildung", sondern nur um einen Lichteindruck. Wenn die Fixsterne dreieckig wären, so würden sie in unserem Auge den gleichen Eindruck erzeugen, als wenn sie rund sind.

Wenn es sich also nur um die Erzeugung eines Lichtpunktes handelt, so kann man noch Objekte von unglaublicher Kleinheit sehen, wenn sie nur selbstleuchtend auf dunklem Untergrunde stehen. Das Helmholtz-Abbesche Gesetz gilt nur, wo es sich um ähnliche Abbildung handelt, es ist aber keine Schranke, wo es sich um den bloßen Lichteindruck eines kleinen leuchtenden Objektes, wohl gemerkt, aber auf dunklem Untergrunde handelt.

Zsigmondy überlegte sich also: Wenn es gelänge, die Goldteilchen im Glase selbstleuchtend

Digitized by Google

zu machen, so müßte man sie sehen können. Es ist nun ganz leicht, die Goldteilchen zum Leuchten zu bringen. Sie leuchten ja, wie gesagt, wenn man sie durch eine Sammellinse mit Sonnenlicht beleuchtet, nur darf man nicht in die Richtung der Lichtstrahlen blicken, sondern muß den Lichtkegel von der Seite her betrachten. Das hatte man aber im Mikroskop noch nie versucht, denn hier blickt man ja absichtlich immer in die Richtung der Beleuchtungsquelle. Zsigmondy betrachtete nun aber einmal den mit der Linse entworfenen Lichtkegel von der Seite, d. h. er ließ die Sonnenstrahlen in der Ebene des Objekttisches einfallen, senkrecht zur Tubusrichtung des Mikroskops, und betrachtete den Lichtkegel mit dem Mikroskop von oben her. Und da sah er die so lange vermißten Goldteilchen, wie zahllose Sternchen auf dunklem Untergrund leuchtend; er brauchte dazu nicht einmal besonders starke Vergrößerung. Das ist das ganze Geheimnis des Ultramikroskops.

des Mikroskops angebracht ist und in Fig. 2 noch einmal deutlicher zu sehen ist. Diese Küvette wird durch eine aus der Abbildung leicht ersichtliche Vorrichtung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Will man Goldrubinglas untersuchen, so braucht man an Stelle der Küvette nur einen entsprechenden Block aus Rubinglas zu stellen. So befindet sich also ein intensiver Strahlenkegel in der Küvette bzw. dem Block, welchen man von oben her mit dem Mikroskop betrachtet. Während also die Richtung der Lichtstrahlen horizontal geht, blickt man durch das Mikroskop in vertikaler Richtung.

Mit dieser Einrichtung kann man Flüssigkeiten oder genau passend abgeschliffene Glasblöcke untersuchen. Um den Apparat auch für andere, zwischen Objektträger und Deckglas liegende Objekte benutzbar zu machen, hat ihm Siedentopf noch eine zweite Form gegeben welche aus Abbildung 3 ersichtlich ist. Das Mikroskop liegt hier horizontal, und es wird durch ein ganz anderes Prinzip verhindert, daß die von der Bogenlampe kommenden

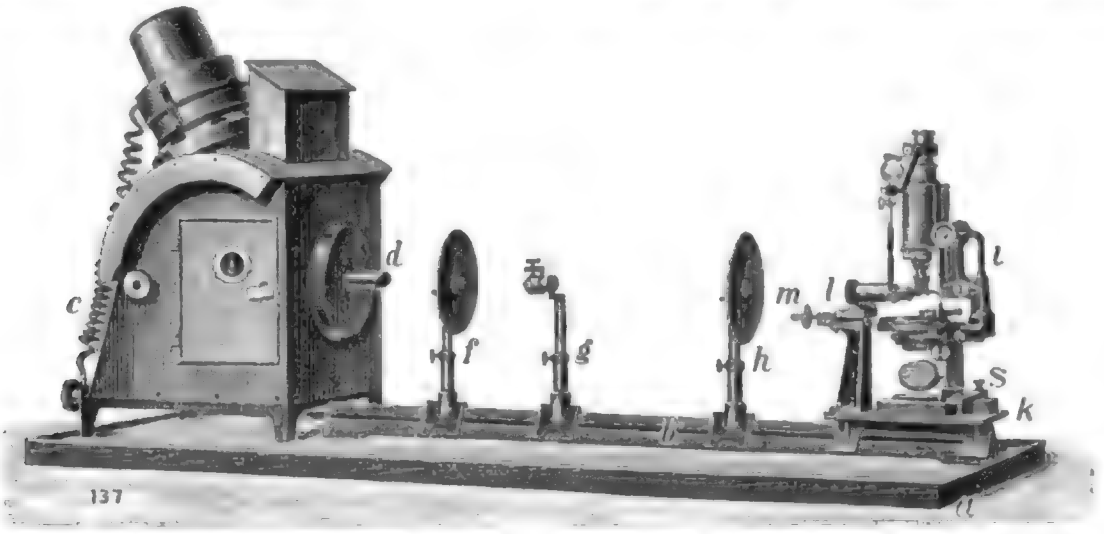


Abb. 1.

Um aber aus diesem Prinzip ein wirklich brauchbares optisches Instrument zu machen, bedurfte es noch zahlreicher optischer Berechnungen und Konstruktionen, welche der Physiker Karl Siedentopf im Laboratorium der Zeißschen Werke in geradezu vollkommener Weise gelöst hat. In der Abbildung 1 sehen Sie, welche Form dieser Apparat durch Siedentopf erhalten hat. c stellt die Beleuchtungsquelle, eine elektrische Bogenlampe dar. Die durch die schornsteinartige Blende d gelangenden Lichtstrahlen werden zunächst durch die Sammellinse f zur Konvergenz gebracht. An der Vereinigungsstelle der Strahlen befindet sich ein in seiner Weite regulierbarer Präzisionsspalt g, durch den man nach Belieben ein breiteres oder schmaleres Strahlenbündel herausschneiden kann. Von diesem leuchtenden Spalt wird mittels der Sammellinse h ein verkleinertes, umgekehrtes Bild dicht vor l entworfen, und von diesem wird wiederum ein Strahlenkegel durch die Sammellinse l in der Küvette C erzeugt, welche unterhalb des Objektivs

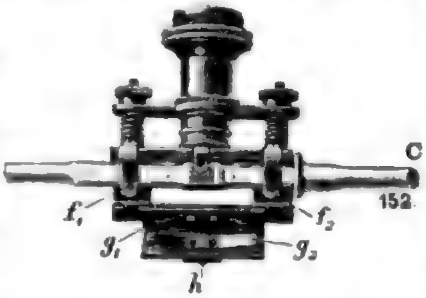


Abb. 2

Strahlen in das Mikroskop gelangen. Vor dem Objektiv befindet sich nämlich an Stelle des Abbeschen Kondensors ein Linsensystem, welches die Lichtstrahlen derartig zur Konvergenz bringt, daß die Breite des Lichtkegels da, wo sie auf das Objektiv trifft, nur das Zentrum der Linse bedeckt, und dieses Zentrum ist durch eine die Mitte der Linse ausfüllende Schwärzung undurchsichtig gemacht. So gelangt also von der Lichtquelle kein Strahl in das Objektiv. Das Objekt wird in gewöhnlicher Weise zwischen Objektträger und Deckglas untersucht. Von dem Objekt können aber nur diejengen Strahlen in das Objektiv gelangen, welche durch Beugung die seitlichen, nicht abgeblendeten Teile der Linse treffen. Hier wird also durch ein ganz anderes Prinzip dasselbe erreicht, daß nämlich von der Lichtquelle direkt kein Strahl in das Auge des Beobachters gelangt, sondern nur dasjenige Licht, welches vom Objekt abgebeugt wird. Durch eine einfache Wechselvorrichtung kann man diesen Kondensor gegen einen gewöhnlichen Abbeschen

Digitized by Google

Kondensor auswechseln, welcher auch die seitlichen durchsichtigen Partien der Linse erleuchtet, und dadurch das Ultramikroskop in ein gewöhnliches Mikroskop verwandelt. Diese Einrichtung des zentral abgeblendeten Objektivs stellt die vollendetere Ausführung eines schon früher bekannten Prinzips der sogenannten Dunkelfeldbeleuchtung dar, welche allerdings an Leistungsfähigkeit sich nicht im entferntesten mit der neuen Einrichtung messen kann und daher noch keines der Resultate gezeitigt hatte, welche das Ultramikroskop heute ergibt.

Welcher Anwendung ist nun das Ultramikroskop fähig? Das größte Interesse für den Chemiker bildet zunächst das Studium der kolloidalen Lösungen, wie Lösungen von Eiweiß, Glykogen, manchen Farbstoffen und kolloidale Metallösungen. Die Lösungen zeigen schon mit bloßem Auge niemals die vollkommene Klarheit wie die Lösungen kristalloider Körper. Im durchfallenden Licht sind sie — sofern nicht eine intensive Färbung daran hinderlich ist — scheinbar Teilchen sich zu Boden senken. Die Farbe der Goldlösung ist im durchfallenden Licht rot, im Ultramikroskop erscheinen die Teilchen grünlich. Das kommt daher, daß gerade diejenigen Lichtstrahlen, für welche die Goldteilchen durchlässig sind, sich in dem abgebeugten Licht nicht vorfinden. So erscheint im Ultramikroskop die Farbe der sichtbaren Teilchen häufig ungefähr komplementär zu der gewöhnlichen Farbe im durchfallenden Licht. Wenn durch Zusatz von Elektrolyten die Goldlösung koaguliert wird, so verschmelzen die kleinen Teilchen zu größeren, helleren, weniger zahlreichen, bis sie schließlich mikroskopische Größe erreichen und zu Boden fallen.

Die Größe der schwebenden Goldteilchen ist von Siedentopf und Zsigmondy auf die Weise bestimmt worden, daß sie in einem sehr kleinen, genau ausgemessenen Volumen, welches einen Bruchteil des mikroskopischen Gesichtsfeldes bildet, die Menge der Teilchen durch Zählung bestimmten und andererseits durch chemische Analysen den Goldgehalt ermittelten. So konnten sie rechnerisch

140.

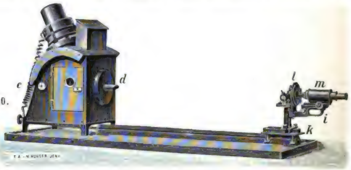


Abb. 3.

völlig durchsichtig, aber bei Beleuchtung mit einer Sammellinse leuchtet der Lichtkegel in ihnen hell auf, und das von dem Lichtkegel ausgesendete Licht erweist sich als polarisiert. Schon daraus mußte man schließen, daß das Licht von kleinsten schwebenden Partikeln reflektiert wurde, und diese Vermutung ist durch das Ultramikroskop bestätigt worden. Von den kolloidalen Metallösungen ist von Siedentopf und Zsigmondy zuerst die kolloidale Goldlösung studiert worden. Im Ultramikroskop verhält sie sich wie Goldrubinglas; zahllose Sternchen leuchten auf dunklem Untergrund. Aber sie stehen nicht still, wie im Rubinglas, sondern zeigen eine sehr lebhafte Eigenbewegung von doppelter Natur. Zunächst bewegen sie sich lebhaft oszillatorisch, sie tanzen hin und her; außerdem aber zeigen sie auch eine translatorische Bewegung, welche meist im Zickzack vor sich geht. Diese Bewegung erinnert an die sogenannte Brownsche Molekularbewegung, welche feine Körnchen, wie Aufschwemmungen von chinesischer Tusche, im gewöhnlichen Mikroskop zeigen. Diese Bewegung ist wohl als das Produkt der zwischen den Körnchen herrschenden abstoßenden Kräfte zu betrachten, denselben Kräften, welche es verhindern, daß die leicht zu einer Größenbestimmung der Goldteilchen gelangen. Es zeigte sich da, wie es auch anzunehmen war, daß die Größe bei verschiedenen Proben von Goldlösung erheblich schwankte. Die kleinsten Werte waren 6 $\mu\mu$ (Millionstelmillimeter) Seitenlänge, wenn die Teilchen als Würfel gedacht werden, die größten 30—40 $\mu\mu$. Wenn die Teilchen noch größer wurden, so war die Lösung nicht mehr haltbar, und die Teilchen senkten sich bald zu Boden, wenn sie nicht durch ein sogenanntes Schutzkolloid, z. B. Leim, künstlich in der Schwebe gehalten wurden.

Im übrigen ist die Annahme, daß die Goldteilchen Würfelform oder überhaupt eine radiär symmetrische Form haben, mit Sicherheit unzutreffend. Alles spricht dafür, daß sie vielmehr als Plättchen oder Nädelchen gedacht werden müssen. Aber direkt gibt, wie gesagt, das Ultramikroskop keine Vorstellung von der wahren Form. Besonders lehrreich in dieser Beziehung ist ein Objekt, welches Siedentopf untersucht hat, nämlich die gefärbten Steinsalzkristalle. Steinsalz findet sich mitunter in der Natur gefärbt, und künstlich läßt es sich färben, wenn man es Dämpfen von Natrium aussetzt oder mit Elektrizität, Röntgenstrahlen

Digitized by Google

oder dgl. eine Ionisation in dem Kristall hervorruft, welche die Bildung von freiem Natrium veranlassen kann. Es war daher wahrscheinlich, daß die Färbung auf dem Vorhandensein feinster Natriumteilchen beruhte. Im Ultramikroskop sah Siedentopf in der Tat in bestimmten Anordnungen in den Steinsalzkristallen feinste Körnchen, welche einen ähnlichen Eindruck machten wie die Goldteilchen im Rubinglas. Er konnte, wie auch sonst, konstatieren, daß das im Ultramikroskop sichtbare Bild dieser Teilchen polarisiertes Licht aussendete. Aber die Polarisationsebene war nicht immer die gleiche. Daraus konnte er, aus theoretisch-optischen Gründen, schließen, daß die Teilchen nach verschiedenen Dimensionen einen verschiedenen Durchmesser haben müssen, und daß man sie sich als Nädelchen, nicht aber als Kugeln oder Würfel vorzustellen habe.

Ein zweites Objekt für das Ultramikroskop bieten die Lösungen der Farbstoffe. Siedepunktsbestimmungen und dgl. physikalische Methoden haben schon früher oft ein viel zu hohes Molekulargewicht bei manchen Farblösungen ergeben, und es war daher naheliegend, anzunehmen, daß manche Farbstofflösungen nicht echte, sondern kolloidale Lösungen darstellten. Die näheren Untersuchungen, welche an einem Beispiel (Fluorescein) schon von Siedentopf und Zsigmondy begonnen, dann von Raehlmann sowie von mir näher ausgeführt wurden, haben ergeben, daß man ihrem optischen Verhalten nach die Farbstoffe in verschiedene Klassen einteilen kann.

Zunächst gibt es Farbstofflösungen, welche sich genau so verhalten wie eine Goldlösung: im Ultramikroskop sieht man die Farbstoffkörnchen meist in ihrer Komplementärfarbe auf dunklem Untergrund. So verhalten sich z. B. vor allem das „lösliche Berliner Blau" (Rachlmann), dann auch viele hochmolekulare organische Farbstoffe, wie das Violettschwarz, Indulin, Nigrosin. In sehr verdünnten Lösungen von Berliner Blau sieht man äußerst dicht gedrängte, kupferfarbene Lichtpünktchen, zwischen denen das Gesichtsfeld dunkel ist. Auf der anderen Seite gibt es wiederum Farblösungen, die sich selbst im Ultramikroskop nicht in Körnchen auflösen lassen. Hierher gehören alle fluoreszierenden Farbstoffe. Im Ultramikroskop sieht man natürlich nicht die Eigenfarbe des betreffenden Farbstoffes, sondern die Fluoreszenzfarbe, und diese völlig diffus, nicht in Körnchen auflösbar, wie eine gefärbte Milchstraße.

Das ist zunächst sehr auffällig. Fluoreszierende Lösungen haben eine große Ähnlichkeit mit getrübten Flüssigkeiten; in beiden leuchtet der Strahlenkegel einer Sammellinse hell auf, und man hätte erwarten sollen, daß auch das Ultramikroskop für beide ähnliche Bilder ergeben sollte. Das ist aber nicht der Fall. Und schließlich besteht ja auch ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen einer getrübten und einer fluoreszierenden Flüssigkeit. Der Strahlenkegel in der ersteren sendet polarisiertes, der Strahlenkegel in der letzteren nicht polarisiertes Licht aus. Das beweist schon, daß die Fluoreszenz auf ganz andere Weise entsteht als die Trübung. Die Teilchen, an denen die Fluoreszenz entsteht, sind offenbar noch von einer viel geringeren Größenordnung als die Teilchen einer kolloidalen Metallösung.

Drittens aber gibt es Farbstoffe, die gerade in der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen stehen; sie zeigen zwar im Ultramikroskop einen in Körnchen auflösbaren Lichtkegel, aber die Körnchen sind relativ so spärlich, daß sie nicht den gesamten Farbstoffgehalt der Lösung darstellen können. Dahin gehört z. B. Fuchsin und Methylviolett. In einer Fuchsinlösung 1 : 1000 sieht man noch verhältnismäßig wenig Körnchen. Der Farbstoff ist hier in zwei Phasen in dem wässerigen Medium enthalten, erstens als echte homogene, optisch nicht auflösbare Lösung, zweitens in körnig suspendiertem Zustand. Die beiden Phasen stehen in einem Gleichgewichtszustand zueinander; durch verschiedene Zusätze kann man die körnige Phase vermehren, z. B. durch Zusatz von Kochsalz, bis schließlich bei einem noch höheren Kochsalzgehalt die „Aussalzung" des Farbstoffs beginnt. In der histologischen Technik benutzt man seit Ehrlich als Zusatz zu vielen Anilinfarbstoffen zur Erhöhung der Färbekraft einige organische Substanzen, wie Anilinwasser und dgl. Wenn man nun ultramikroskopisch untersucht, welchen Einfluß diese Zusatzstoffe auf eine Fuchsinlösung haben, so sieht man, daß sie die körnige Phase der wässerigen Lösungen erheblich vermehren. Damit Hand in Hand geht die Tatsache, daß solche Farblösungen beim längeren Aufbewahren leicht Niederschläge geben. Es wäre aber nicht richtig, sich vorzustellen, daß die ultramikroskopisch sichtbaren Farbstoffkörnchen es sind, welche von der Faser adsorbiert würden und dadurch das Färbevermögen erzeugten; es spricht vielmehr alles dafür, — näher kann ich hier nicht darauf eingehen —, daß im Gegenteil das Färbevermögen nur an den ultramikroskopisch nicht auflösbaren, also wirklich gelösten Anteil des Farbstoffes haftet. Das Färbevermögen einerseits, und die Kondensation des Farbstoffs zu ultramikroskopischen Körnchen, beides ist nur derselbe Ausdruck der gleichen Grunderscheinung: der Leichtigkeit, mit welcher ein solcher Farbstoff seiner wässerigen Lösung entrissen werden kann.

Noch einige Beispiele aus der Farbstoffchemie möchte ich geben, welche die Leistungsfähigkeit des Ultramikroskops in das rechte Licht zu setzen geeignet sind.

Wenn man eine äußerst verdünnte, wässerige Lösung, z. B. von Thionin (Lauthschem Violett), welche blauviolett ist, mit NaOH versetzt, so entsteht die freie Thioninbase mit roter Farbe, welche eigentlich in Wasser unlöslich ist. Aus sehr verdünnten Lösungen entsteht aber doch kein Niederschlag der Base, sondern eine scheinbar homogene, rote Lösung, welche im Dunkeln sich sehr lange hält (durch Sonnenlicht allerdings rasch zur Koagulation gebracht werden kann). Wenn man jedoch diese rote Lösung im Ultramikroskop betrachtet, so sieht man, daß der gesamte Farbstoff nicht als wirkliche Lösung, sondern als Suspension feinster, ultramikroskopischer Partikel vorhanden ist. Die blaue Thioninlösung dagegen zeigt im Ultramikroskop gar keine Körnchen, sondern nur eine völlig homogene, nicht polarisierte rote Fluoreszenz; das Thionin, in Form seiner Salze, bildet also in Wasser eine echte Lösung, die Thioninbase dagegen eine ultramikroskopische Suspension. Wenn man die Thioninbase dagegen in Toluol löst, so zeigt das

Digitized by Google

Ultramikroskop wiederum nur eine Fluoreszenz, keine körnige Struktur.

Somit ist durch das Ultramikroskop bestätigt worden, daß die Farbstoffe einen gewissen Übergang von den kristalloiden zu den kolloidalen Stoffen bilden; sie bilden zum Teil wirkliche, echte Lösungen, neigen aber sehr dazu, unter vielen Bedingungen in feinste Suspensionen überzugehen.

Ein anderes Gebiet umfassen die *Eiweißkörper*. Die Lösungen der Eiweißkörper sind schon ohne optische Hilfsmittel als opak zu erkennen, aber das Mikroskop konnte die Ursache dieser Trübung bisher nicht aufdecken. Das Ultramikroskop gibt aber auch hier näheren Aufschluß. Betrachtet man eine stark verdünnte Eiweißlösung (z. B. verdünntes Blutserum) ultramikroskopisch, so erscheint das Gesichtsfeld von feinsten, schwebenden leuchtenden Punkten übersät (Abb. 4). Betrachtet man das Blutserum im unverdünnten Zustand, so liegen die Teilchen so dicht beieinander, daß sie nicht einzeln unterschieden werden können, sondern das ganze Gesichtsfeld einen diffusen Lichtschein gibt. Die einzelnen Körnchen liegen hier so dicht beieinander, daß das Mikroskop den Nebel nicht auflösen kann. Was beim gewöhnlichen Mikroskop für die Größe des Objekts selbst gilt, das gilt hier für den Abstand der einzelnen Teilchen. Sobald dieser kleiner ist, als der *Helmholtz-Abbe*sche Grenzwert, so bringt das Mikroskop die Teile nicht einzeln zur Anschauung. Dies geschieht erst bei genügender Verdünnung der Eiweißlösung. Da nun diese Teilchen außerordentlich klein sind und sich schon den Dimensionen nähern, die wir den größeren Molekülen zuschreiben dürfen, so vermutete man anfangs, daß vielleicht die sichtbaren Eiweißkörnchen die Eiweißmoleküle seien. Jedoch hat sich das nicht bestätigt. Dafür sprechen mehrere Beobachtungen. *Raehlmann* beobachtete folgendes. Wenn man eine Eiweißlösung so stark verdünnt, daß sie im Gesichtsfeld nur noch einige wenige Körnchen zeigt, so tritt nach dem Kochen dieser Lösung eine erhebliche Vermehrung der Körnchen ein. Ich konnte ferner zeigen, daß es einen großen Unterschied macht, ob man Blutserum mit destilliertem Wasser oder mit 0,9% Kochsalzlösung verdünnt. In destilliertem Wasser erscheinen die Körnchen viel zahlreicher als in Kochsalzlösung. Da nun das Kochen durch Koagulation des Eiweißes, das destillierte Wasser durch Ausfällen des Globulins einen Niederschlag erzeugt, so ergibt sich, daß das Auftreten der Körnchenvermehrung nichts weiter ist, als eine Vorstufe der Niederschlagsbildung. Man hat sich also, wie bei der einen Gruppe von Farbstoffen, die Sache so vorzustellen, daß das Eiweiß in zwei Phasen im Wasser vorhanden ist, einer echten Lösung, von der auch das Ultramikroskop nichts zeigt, und zweitens in Form einer ultramikroskopischen Suspension. Wieviel von der einen und der anderen Form vorhanden ist, hängt jedesmal von vielen Faktoren ab, z. B. vom Salzgehalt der Lösung. Das einzelne, sichtbare Eiweißkörnchen ist jedenfalls schon ein Konglomerat einer größeren Anzahl von Eiweißmolekülen.

Auch in Glykogenlösungen sieht man zahllose Körnchen. Nach Zusatz von saccharifizierendem Enzym (Speichel) verschwinden diese, wie *Raehlmann* beobachtete, mit dem Grade der Verzuckerung mehr und mehr.

In reiner Zuckerlösung zeigt, ebensowenig wie in den Lösungen kristallisierter, einfacher Stoffe selbst von sehr hohem Molekulargewicht, das Ultramikroskop absolut nicht mehr als das gewöhnliche Mikroskop.

Fig. 4

Alle diese Untersuchungen von Flüssigkeiten oder gefärbten Gläsern werden mit dem zuerst beschriebenen Apparat gemacht. Die zweite Einrichtung, die mit dem zentral abgeblendeten Objektiv, ist dagegen zum Studium gewöhnlicher, zwischen Objektträger und Deckglas montierter Präparate geeignet. Wir werden uns da zunächst mit der Frage zu beschäftigen haben, wie denn ein größeres, in mikroskopischen Dimensionen liegendes Objekt, sich bei dieser ultramikroskopischen Betrachtung verhält. Nehmen wir als einfachstes Objekt eine kreisförmige Scheibe, etwa ein rotes Blutkörperchen, so ist von einer stärkeren *Vergrößerung* durch das Ultramikroskop keine Rede. Wir wenden ja dieselben Linsen an wie sonst. Aber der Eindruck ist doch absolut anders. Statt einer einfachen, kreisförmigen Kontur sehen wir mehrere konzentrische Ringe, die Beugungsringe; die Konturen sind alle wie mit einer Rundschriftfeder gezogen, verdoppelt oder verdreifacht. Zwei sich fast berührende Kreise erscheinen im Ultramikroskop wie eine mehrfach konturierte 8-Figur, und andere, nur um weniges kompliziertere Objekte geben infolge der gegenseitigen Überdeckung der Beugungsringe unentwirrbare Figuren. Für solche Objekte schafft das Ultramikroskop nur Verwirrung, nicht Klarheit. Deshalb kann gar keine Rede davon sein, daß man durch das Ultramikroskop über die feinere Struktur der tierischen Zelle oder dgl. genaueren Aufschluß erhält als bisher; bisher gibt es nur wenige, auch mikroskopisch sichtbare Objekte, deren ultramikroskopisches Studium von Vorteil ist. Denkt man sich z. B. innerhalb eines Blutkörperchens einzelne, wenige, räumlich gut getrennte Körnchen (wie sie

Digitized by Google

bei gewissen Erkrankungen des Blutes vorkommen), so werden wir diese ultramikroskopisch müheloser erkennen, weil sie infolge der sie umgebenden Beugungsringe unnatürlich groß erscheinen. Bleibt man sich dessen bewußt, daß und wie die Form der Objekte durch das Ultramikroskop entstellt wird, so ist es für ähnliche Objekte manchmal mit Vorteil zu verwenden. Doch das wird Sie als Chemiker weniger interessieren.

Noch ein anderes Gebiet will ich kurz streifen. Es wird Ihnen bekannt sein, daß eine große Reihe von Krankheiten von Mikroorganismen hervorgerufen wird, welche so klein sind, daß wir sie selbst mikroskopisch nicht wahrnehmen können; so klein, daß sie selbst die Poren eines Kieselgurfilters passieren, welche für Bakterien sonst völlig undurchlässig sind. Dahin gehört z. B. vor allem die Maul- und Klauenseuche, wie aus den Untersuchungen von Löffler hervorgeht, und das Gelbfieber. Anfangs hatte man gehofft, diese Lebewesen nun mit dem Ultramikroskop sehen zu können. Bisher ist das aber nicht möglich gewesen. Da man auf eine Erkennung der Form verzichten muß, so ist eine Unterscheidung etwaiger ultramikroskopischer Organismen von Eiweißkörnchen äußerst schwierig. Nicht einmal die etwaige Eigenbewegung ist mit Sicherheit als Unterscheidungsmerkmal zu verwerten, denn wir haben ja gesehen, daß auch leblose Eiweißkörnchen eine ziemlich lebhafte Eigenbewegung entfalten. Jedoch will ich mich mit der Erörterung dieser Schwierigkeit begnügen, weil dieses Kapitel nicht in Ihrem Interessenkreis liegt.

Der Niedenführsche Intensivbetrieb nach dem D. R. P. 140825.

Von E. Hartmann und F. Benker.

(Eingeg. d. 14./2. 1906.)

Der jüngste Niedenführsche Aufsatz (diese Z. **19**, 61 [1906]) gibt uns Veranlassung, etwas näher auf die Erfahrungen einzugehen, welche man in der Fabrik der früheren Société Roubaisienne in Wattrelos b. Roubaix mit der Arbeitsweise nach dem D. R. P. 140 825 gesammelt hat.

Schon in dem Lütyschen Vortrage (diese Z. **18**, 1253 [1905]) wurde diese Anlage besonders erwähnt, und es wurden aus den in diesem Vortrag angeführten Resultaten Schlüsse gezogen, die zu einer falschen Beurteilung gerade dieses Systems führen mußten. Wir unterließen es, in unserem jüngsten Aufsatz (diese Z. **19**, 132 [1906]) auf diese Punkte näher einzugehen, da wir annahmen, daß Lüty vielleicht nicht genügend genug unterrichtet sein könnte. Da nun aber nach der jüngsten Veröffentlichung des Patentinhabers selbst, diese französische Anlage wieder als ein wichtiges Argument für die mit dem D. R. P. 140 825 zu erreichenden Resultate aufgeführt wird, so dürfte es im allgemeineren Interesse liegen, die uns über diese Fabrik zur Verfügung stehenden tatsächlichen Resultate näher zu beleuchten.

Wir sehen uns überdies persönlich hierzu veranlaßt, weil die Niedenführ-Lütyschen Veröffentlichungen den Schluß nahe legen können, daß die in Roubaix nach unseren Plänen errichtete und nachher von Niedenführ mit seinem Patent ausgerüstete Anlage früher unbefriedigende Resultate ergeben hätte. Tatsache ist, daß das von Niedenführ in seiner Abhandlung angeführte System vor den seitens der dortigen Direktion mit ihm angeknüpften geschäftlichen Verbindungen überhaupt nicht im Betrieb gewesen ist.

Es ist ausgeschlossen, daß sich die diesbezügl. Mitteilungen des Herrn Niedenführ, wonach dieses System nur 6 kg geliefert haben soll, auf ein anderes dortiges und ursprünglich von Delplace-Paris erbautes System beziehen, da Genannter die Querschnittsverhältnisse ausdrücklich mit 5,5 m Breite bei 10 m Höhe angibt, die diejenigen der von uns in Roubaix errichteten Neuanlage sind, welche später mit dem Niedenführschen Patent ausgerüstet wurde. Aber auch bezüglich dieses Delplaceschen Systems stimmen die von Niedenführ angeführten Angaben durchaus nicht. Dasselbe leistete in seiner ursprünglichen Ausführung bei 5600 cbm Kammerraum 20—22 t 53er Säure per 24 Stunden, was 3,8—4 kg pro cbm entspricht. Wir rüsteten dann dieses System mit einem Ventilator und mit unserer Wasserzerstäubung aus, und zwar unter garantierter Erhöhung der bisherigen Leistung um 30%, erzielten aber tatsächlich trotz der ungünstigen Querschnittsverhältnisse der Kammern bei 10 m Breite und 10 m Höhe eine Erhöhung der Leistung auf 35 t = 50%, was 6,2 kg 53 er Säure ausmacht.

Später fügten wir den beiden ursprünglich von Delplace vorgesehenen Kammern des Systems, welche Einteilung wir im allgemeinen als eine unrationelle betrachten, noch eine kleine dritte Kammer von 600 cbm Inhalt hinzu, wobei wir auf einen Gesamt-Kammerraum von 6200 cbm kamen. Wir erzielten hierin, ohne etwas an den Öfen und an den sonstigen Einrichtungen zu ändern, und ausschließlich mit unserer Wasserzerstäubung, eine Tagesleistung von 45—46 t 53er Säure, was 7,2—7,4 kg. pro cbm ausmacht. Es ist uns danach unerklärlich, wie Niedenführ in seinem Aufsatze (S. 63 links) behaupten kann, daß das System nur 6 kg pro cbm erzeugen konnte; es gibt hierfür nur zwei Möglichkeiten, welche wir zur Vermeidung von Irrtümern in unserem Interesse konstatieren möchten; entweder beziehen sich die Niedenführschen Angaben auf das System einer ganz anderen Fabrik, oder aber sie sind falsch, wenn eben genannte Fabrik gemeint ist.

Eine ferner nicht den Tatsachen entsprechende Behauptung Niedenführs ist die, daß der Querschnitt der von uns konstruierten Gay-Lussactürme zu eng bemessen gewesen sei. Wäre dieses der Fall gewesen, so wäre Niedenführ bezüglich des Salpeterverbrauchs wohl nicht zu den Resultaten gekommen, die er für das System dort beansprucht, das von uns für eine Tagesleistung von 25—28 t Kammersäure von 53° Bé. konstruiert war.

Wir haben Herrn Niedenführ ersucht, diese nicht den Tatsachen entsprechenden An-

Digitized by Google

gaben seines Aufsatzes respektive des Lütyschen Vortrages nachträglich richtig zu stellen, jedoch hat derselbe sich zur Erfüllung dieser billigen Forderung nicht bereit erklärt, und sehen wir uns daher zu Wahrung unserer eigenen Interessen gezwungen, diese Punkte hier zu berühren.

Wir bemerken zunächst in Kürze zu der geschäftlichen Entwicklung der hier in Frage stehenden Anlage, daß uns im Jahre 1903 und nach den günstigen Resultaten, die wir durch die Rekonstruktion der ursprünglichen Delplaceschen Anlage nach unseren vorstehenden Ausführungen erzielt hatten, der Auftrag auf zwei Kammersysteme von je 3575 cbm erteilt wurde, von welchen jedoch nur eines errichtet worden ist. Dieses nach unseren Plänen erbaute System bestand aus einem Gloverturm von 3,65 m Durchmesser und 9,5 m Höhe, ferner aus 3 Kammern zu 34, bzw. 21 bzw. 10 m Länge und 5,5 × 10 m Querschnitt, endlich aus zwei Gay-Lussactürmen à 2 m Durchmesser und 13 m Höhe.

Wegen erhöhten Bedarfs an Säure entschloß sich die dortige Fabriksleitung, diesen drei Kammern zunächst noch eine vierte und später noch eine fünfte hinzuzufügen, welche letztere analog unserer in unserem jüngsten Aufsatze (diese Z. **19**, 132 [1906]) aufgeführten Bezeichnung: „zweite 1. Kammer" genannt wurde.

Diese 4. und 5. Kammer erhielten dieselben Querschnittsverhältnisse, wie die nach unseren Plänen errichteten drei ersten Kammern. Durch Hinzufügen der 4. Kammer wurde die ursprüngliche Anlage auf 4455 und durch die 5. Kammer auf 5340 cbm gebracht.

Man hatte sich ferner in Roubaix nach unserem Vorschlage für Glovertürme aus Volviclava entschieden, und da die Montage dieser Apparate von auswärtigen und besonders geschulten Arbeitern ausgeführt werden mußte, so wurden zur Vermeidung späterer unnötiger Kosten für die Hin- und Rückreise der Monteure gleich beide Türme, also auch derjenige für das eventuell später zu errichtende zweite Kammersystem, fertig gestellt.

Inzwischen wurde das Niedenführsche Patent bekannt, welches eine wesentlich höhere Leistung in Aussicht stellte, als wir sie garantieren konnten, und bestimmte dieses die dortige Direktion, das Niedenführsche Verfahren zu erwerben und überdies der Firma N. den Bau von Blendeöfen für dieses System zu übertragen, da dieselbe auch bezüglich dieser Öfen besonders vorteilhafte Konstruktionen versprach.

Wir unterlassen es, auf den Mißerfolg der Société Roubaisienne mit dieser nach Niedenführ errichteten Ofenanlage näher einzugehen, welche nach kürzester Zeit bereits unbrauchbar, nach 8 monatlicher Bedriebsdauer vollständig zerstört und ohne Niedenführs Mitwirkung durch andere Öfen nach Angaben der dortigen Direktion ersetzt werden mußten, und gehen zur Besprechung der nach dem Niedenführschen Patent in Roubaix erzielten Resultate als unserer eigentlichen Aufgabe über.

Der damalige sehr umsichtige technische Direktor sämmtlicher dortiger Fabrikszweige und speziell auch der Schwefelsäureanlagen hatte in richtiger Erkenntnis der sich ergebenden Schwierigkeiten zu dem Niedenführschen Verfahren der Zweiteilung des Gloverturms in einen Konzentrierturm und in einen Denitrifikator kein Vertrauen, und er entschloß sich daher zunächst nach unserer, ihm seit Jahren bekannten Arbeitsweise den Betrieb zu leiten, wodurch ihm durch das Vorhandensein des bereits für das 2. System errichteten Gloverturms die Bedingungen gegeben waren, und wonach der 1. Gloverturm wie üblich als Konzentrator und Denitrifikator fungierte, während der 2. Turm als Filtrierturm zur Beseitigung des Eisens und Arsens und zwar ohne irgend welche Berieselung benutzt wurde.

Es wurden auf diese Weise — also ohne das D. R. P. 140 825 — und in den vorhandenen vier Kammern von 4455 cbm (die „zweite 1. Kammer" war noch nicht errichtet) 52—56 t 53er Säure pro 24 Stunden mit einem Aufwand von 0,6—0,7% Salpetersäure von 36° Bé. erzielt, das ist ca. 12 kg per cbm. Es dürfte hierdurch die Behauptung des Herrn Niedenführ wegen der zu engen Gay-Lussactürme wohl am besten entkräftet sein.

Auch nach Hinzufügen der „zweiten 1. Kammer" blieben die Resultate bei dieser Arbeitsweise günstige, indem in den nunmehr vorhandenen 5340 cbm bis 68 t 53er Säure erzeugt wurden.

Nunmehr wurde die Niedenführsche Methode der Gloverteilung mit getrennten Funktionen nach dem D. R. P. 140 825 und die der Arbeit unter Überdruck bei den Bleikammern eingeführt, durch welche eine Leistung von 15 kg und darüber erzielt werden sollte.

Es resultierte hierdurch bei dem Denitrifikator eine Säure von nur 54—55° Bé., bei dem Konzentrator eine solche von 57—58° Bé., also eine Grädigkeit, welche eine vollkommene Wiedergewinnung der Nitroseverbindungen in den Gay-Lussactürmen ausschloß. Alle Versuche, diesen Übelstand auf dem von Niedenführ vorgeschlagenen Wege und nach seiner Methode abzustellen, hatten negativen Erfolg, und es war ein halbwegs befriedigender Betrieb der Türme nur dann zu erreichen, wenn konzentrierte fremde Säure dem Gloverturm 1 zugeführt wurde, was kaum als rationell bezeichnet werden kann.

Die unausbleibliche Folge war zunächst die Zunahme des Salpeterverbrauchs um mehr als das Doppelte. Gleichzeitig verminderte sich aber auch die Leistung des Systems um ein Viertel gegenüber der ohne diese Methode erzielten, und zwar einesteils dadurch, daß die Produktion an Säure im 1. Gloverturm wegen Mangel an Nitroseverbindungen gänzlich fortfiel, im 2. Glover aber eine solche unter dem hohen Druck, unter dem dieser Apparat stand, und bei der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase weiter und in die Kammern getrieben wurden, auf ein Minimum beschränkt blieb. Anderenteils war man aber auch gezwungen, zeitweise weniger zu chargieren, um den Salpeterverbrauch nicht ins unendliche zu steigern.

Durch die vorstehend berührten Übelstände und durch den Ausfall jeglicher Produktion des Gloverturms an 60er Säure resultierte ferner der sehr schwerwiegende Nachteil

Digitized by Google

daß sich die Zirkulationssäuren in den Türmen nicht erneuerten. Die Gloversäure sättigte sich bald mit Flugasche, und zwar bei dem starken Zuge, der durch den Ventilator ausgeübt wurde, in sehr beträchtlichen Mengen, wodurch die Wiedergewinnung der Nitroseverbindungen in den Gay-Lussactürmen unnötig erschwert und unvollkommen wurde.

Man suchte nun den Übelstand der ungenügenden Konzentration des 1. Glovers dadurch zu beheben, daß man die Kondensation der aus diesem resultierenden Wasserdämpfe vom Denitrifikator fern hielt, um die aus diesem ablaufende Säure, welche nach Niedenführ scher Methode bekanntlich auf Turm 1 befördert werden soll, stärker zu gewinnen. Es wurden zu diesem Zweck hinter dem 1. Gloverturm mehrere mit Koks gefüllte große Filter eingeschaltet. Hierdurch gelang es allerdings, die ablaufende Säure dieses letzteren Turmes auf annähernd 60° Bé. zu bringen, aber es war niemals möglich, auch nur die geringsten Mengen der nitrosehaltigen Säuren der letzten Kammer durch den Gloverturm zu senden, wie man dieses mit Vorliebe tut, um diese Stickstoffverbindungen nutzbar zu machen, und ebenso wenig fand eine Erneuerung der Gloversäure statt.

Die Filter hatten aber, ganz abgesehen davon, daß sie sehr kostspielig in der Anschaffung waren, und daß sie überdies die gesamte Einrichtung komplizierten, den Nachteil, daß sie eine sehr unreine und dabei eine nur 40° Bé. starke Säure in großen Quantitäten lieferten, welche nur zur Superphosphat-Fabrikation dienen konnte. Des ferneren waren die aus den Filtern austretenden Gase sehr abgekühlt, und zeigten dieselben bei ihrem Eintritt in den Denitrifikator eine Temperatur von nur 30—35°, mit welcher sie die ihnen von Niedenführ zugemutete Arbeit nicht erfüllen konnten: es war stets schweflige Säure in der Ablaufsäure des Denitrifikators aufgelöst, welche den Salpeterverbrauch nachteilig beeinflußte.

Niedenführ versuchte, die Gase vor ihrem Eintritt in den 2. Turm wieder zu erwärmen, indem er am Fuße desselben einen kräftigen Dampfstrahl einblies; selbstverständlich mußte dieser aber die Stärke der Säure dieses Turmes sehr nachteilig reduzieren.

Die Nachteile dieser Filter zwischen den beiden Türmen waren derartig große, daß man dieselben gänzlich beseitigen wollte. Nach uns zugegangenen Informationen sind dieselben zur Zeit tatsächlich außer Betrieb, um sie vollständig umzubauen.

Wir gehen dann zur Beleuchtung der mit dem Überdruck in Roubaix erzielten Resultate über, und kommen damit auf einen Punkt, den Dr. Neumann in seiner Veröffentlichung (diese Z. **18**, 1814 [1905]) mit Recht gegen diese Methode hervorhob.

Wie aus den Lütyschen Mitteilungen (diese Z. **18**, 1253 [1905]) bekannt, wurde in Roubaix mit einem sehr hohen Überdruck gearbeitet. Dieser veranlaßte bei dem zur Anwendung gebrachten starken Ventilator eine ständige Erschütterung und ein ständiges Zittern der Bleiwände, was schon an und für sich einen sehr nachteiligen Einfluß auf die Kammerwände und deren Konstruktion ausüben mußte. Unsere dort gewählten und nach unseren Plänen ausgeführten Kammergerüste, die wir für unsere Einrichtungen seit ca. 10 Jahren in zahlreichen Fabriken mit bestem Erfolge ausführen, waren selbstverständlich nicht für derartige Inanspruchnahme berechnet, die ganz ungewöhnlich stabile und dadurch kostspielige Konstruktionen zu erheischen scheint. Weiter aber wurden durch diesen starken Druck die Bleiwände um ein beträchliches nach außen gedrückt, solange der Ventilator arbeitete, während beim Stillstande desselben, wie ein solcher zum Schmieren der Maschine täglich einige Male vorkam, durch die Filter zwischen den beiden Glovern ein derartiger Widerstand hervorgerufen wurde, daß der am Ende des Systems wirkende Kamin die Bleiwände in ebenso starkem Maße nach innen zog; letztere wurden somit täglich mehrere Male um ca. 100 mm verschoben, und zwar einmal bei dem Gang des Ventilators nach außen und dann beim Stillstande desselben nach innen.

Nun hätte sich der Stillstand des Ventilators ja eventuell durch einen zweiten Reserveapparat vermeiden lassen, der in Funktion gesetzt worden wäre, wenn eben der erste außer Betrieb genommen werden mußte: die Anlage wäre hierdurch aber nur noch komplizierter und vor allem auch kostspieliger geworden, als sie es ohnehin schon durch die Doppeltürme und durch die Filter geworden ist.

Es bedarf wohl nur des Hinweises darauf, was sich bei dieser Inanspruchnahme der Bleiwände und bei einer Temperatur derselben von ca. 80—90° unfehlbar ergeben mußte: schon nach einmonatlicher Betriebsdauer zeigten die Kammern viele undichte Stellen, und zahlreiche Bleilappen waren abgerissen; nach einigen weiteren Betriebsmonaten gewährte das neue System den Anblick eines solchen von 15 jähriger Betriebsdauer.

Die sehr umsichtige und in Frankreich sowohl als im Auslande wohl bekannte Direktion der früheren Société chimique Roubaisienne hatte die Nachteile dieses Überdruckes bald erkannt, so daß dieselbe nach unseren Informationen entschlossen war, denselben gänzlich aufzugeben und zwar zu jener Zeit, als die dortige Fabrik an die jetzige Besitzerin, die Société anonyme des Manufactures de Produits chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann, überging.

Auch Niedenführ scheint nach seiner jüngsten Veröffentlichung (diese Z. **19**, 61 [1906]) schon selbst und wohl auf Grund der doch auch ihm trotz seines jüngsten Aufsatzes bekannt gewordenen Resultate in Roubaix, von diesem hohen Druck abgekommen zu sein. Aber wir fragen uns, wozu man diesen oder einen niedrigeren Druck überhaupt anwenden soll, wenn derselbe nach Ansicht vieler Fachleute und nach unseren eigenen langjährigen Erfahrungen überflüssig ist, wenn er nach unseren vorstehenden Ausführungen Nachteile in sich schließt, und wenn man nach den in Roubaix anfänglich erzielten günstigen Resultaten und nach den in anderen Fabriken gesammelten Erfahrungen

Digitized by Google

dieselben, ja günstigere Resultate ohne jeglichen Überdruck, ohne übertrieben stark konstruierte Kammergerüste und ohne Beschädigung der Kammern erzielen kann? Des ferneren fragen wir uns, welche Vorteile bietet die Teilung der Funktionen des Glovers in der von Niedenführ angegebenen Weise, da ein gleich günstiger, ja besserer Salpeterverbrauch bei richtiger Bemessung der Glover- und Gay-Lussactürme, bei richtiger Kühlung der Endgase der letzten Kammer und bei guter Kühlung und guter Klärung der Gloversäure auch erreicht wird, ohne daß man sich der Gefahr aussetzt, die Leistung des Gloverturms und außerdem die Erneuerung der Berieselungssäure für die Türme auf Null zu reduzieren.

Auch nach dieser Richtung scheint Niedenführ neuerdings dadurch Abhilfe schaffen zu wollen, daß er nach seiner jüngsten Veröffentlichung nur 80—100% der Gewichtsziffern, die die Kammern an 50 er Säure leisten, zur Gay-Lussacturmbedienung verwenden will, wodurch anscheinend der Denitrifikator entlastet und eine Verdünnung der aus diesem resultierenden Säure nach Möglichkeit vermieden werden soll. Nach unseren Erfahrungen, welche sich mit denen von Lunge, Sorel und anderen Fachleuten decken, genügt dieses Quantum für den Intensivbetrieb bei weitem nicht, und möchten wir bezweifeln, daß hierbei ein einigermaßen vorteilhafter Salpeterverbrauch erzielt wird.

Wir unterlassen es, auf die weiteren Niedenführschen Ausführungen seines letzten Aufsatzes näher einzugehen, zumal dieselben ja in der Hauptsache die Mitteilungen von Dr. Raabe und die Konsequenzen berühren, die letzterer aus seinen sehr richtigen Erwägungen über den Ventilatorenbetrieb im Gegensatz zu Niedenführ beim Bleikammerprozeß zieht.

Uns war es in der Hauptsache darum zu tun, etwaigen falschen oder irrigen Schlüssen der Niedenführ-Lütyschen Ausführungen zu begegnen, soweit es sich um Roubaix und um unsere dortigen Arbeiten handelt, dann aber auch, die dort mit dem Niedenführschen Patent erzielten Resultate eingehender zu beleuchten. Unseres Wissens war dieses die erste Anlage, bei welcher dieses Patent zur Anwendung gelangte: dasselbe hat dort nach unseren vorstehenden Ausführungen durchaus versagt. Wie es sich mit anderen Anlagen verhält, entzieht sich unserer Kenntniss; von einer zweiten Fabrik werden uns aber die gleichen, wenig erfreulichen Resultate wie in Roubaix berichtet, soweit es sich um die Arbeit mit dem D. R. P. 140 825 handelt.

Wir begrüßen es aber als weiteren Schritt zur Klärung dieser Frage gern, daß Niedenführ in kürzester Zeit über weitere Betriebsresultate nach dem D. R. P. 140 825 berichten will. Unsere Ansicht ist die, daß die von ihm gewählte Stellung des Ventilators gegenüber unserer in unserem jüngsten Aufsatz (diese Z. **19**, 132 [1906]) und in unseren früheren Veröffentlichungen (diese Z. **16**, 861 [1903]) präzisierten, bezüglich der Produktion eines Kammersystems keine Vorteile bietet; daß die Zweiteilung des Gloverturms den Betrieb unnötig erschwert und nach den Erfahrungen in Roubaix und an anderen Orten unrationell macht, daß die Anlagekosten durch diese Zweiteilung und durch den doppelten Ventilatorenbetrieb vor und hinter dem Reaktionsraum unnötig erhöht werden, und daß die Arbeit mit Überdruck zwecklos und für die Lebensdauer der Bleikammern gefährlich ist. Wir sind überzeugt — und die Erfahrung hat dieses gelehrt — daß sich die von Niedenführ angegebenen Resultate viel leichter und einfacher durch richtige Abmessungen der Apparatur der Gesammtlage und bei größeren Systemen durch die Zweiteilung der 1. Kammer erzielen lassen.

Im übrigen können wir nur nochmals betonen. — wie wir das bereits in einer unserer früheren Veröffentlichungen taten —, daß es dem Schwefelsäurefabrikanten nur allein darauf ankommen kann, sich seine Säure so billig wie möglich darzustellen. Erreicht er dieses durch einfache und billige Konstruktionen seiner Apparate bei niedrigen Fabrikations- und sonstigen Unkosten und bei denkbar größter Schonung der Einrichtung, so wird ihm eine eventuell geringere Leistung pro cbm Kammerraum gegenüber einem anderen Fabrikanten gleichgültig sein, bei welchem die erwähnten Vorteile nicht vorliegen. Das D. R. P. 140 825 scheint uns diese Vorteile nicht zu verbürgen.

Über die Trennung des Wolframs vom Zinn.

Antwort an Herrn Eduard Donath-Brünn.

Von Dr. Henry Angenot.

In dieser Z. **19**, 473 [1906] erinnert mich Herr Ed. Donath-Brünn, aus Anlaß meines Artikels: „Analyse eines Wolfram-Zinnminerals“[1]) an eine Methode zur Trennung von SnO_2 und WO_3, die er schon 1887 mit Fr. Müllner veröffentlicht hat. Ich kenne sie sehr wohl, und wenn ich meinen Bericht überschrieben hätte: „Über die Trennung des Wolframs von Zinn“, wenn ich eine kurze geschichtliche Zusammenfassung über diesen Gegenstand hätte geben wollen, dann wäre es meine Pflicht gewesen, nicht allein die Arbeit des Herrn Donath, sondern auch alle gedruckten Abhandlungen zu erwähnen, die über diese Trennung von Fresenius an erschienen sind. Mit Rücksicht auf meinen geschätzten Gegner würde ich dasselbe getan haben, wenn ich den Gedanken zu meiner Arbeit von ihm entlehnt hätte, oder wenn ich sein Verfahren nur etwas modifiziert hätte; aber mein kurzer Bericht ist überschrieben: „Analyse eines Wolfram-Zinnminerals“.

Ich stoße bei der Analyse eines gleichförmigen Minerals auf Schwierigkeiten, ich suche nach einem Mittel, wie ich sie am sichersten überwinde. Deshalb versuche ich zunächst, das Gewicht des einen Bestandteiles, WO_3, zu bestimmen nach der Methode von Borntträger mit der geringen Veränderung, daß

[1]) Diese Z. **19**, 140 [1906].

Digitized by

ich das Mineral mit Na_2O_2 schmelze, und dann verfahre ich mit einem Teil der alkalischen Lösung wie Bornträger, indem ich mich genau an seine Vorschriften halte. Dabei habe ich günstige Resultate erhalten. Zu gleicher Zeit versuche ich, in einem aliquoten Teile der alkalischen Flüssigkeit die Wolframsäure vom Zinn zu trennen, und komme auf den Gedanken, das Reduktionsvermögen des Zinkes zu benutzen, das in dem Werk über qualitative Analyse von Fresenius beschrieben ist. Nebenbei will ich meine Ergebnisse kontrollieren nach der Methode des Herrn Ed. Donath und finde dabei immer etwas weniger WO_3. Er filtriert nach 24stündigem Stehen das WO_3, das er bei der Oxydation des blauen Oxydes durch Kaliumchlorat erhalten hat, und vernachlässigt die Menge WO_3, die in dem Filtrat bleiben kann und in der Tat bleibt.

Ich hätte diese Tatsache erwähnen können, aber ich habe es vorgezogen, einfach die Resultate meiner Untersuchungen zu veröffentlichen und nicht eine Methode zu kritisieren, die ich nach meinen Versuchen aufgeben mußte. Ich glaube, es gibt eine gewisse Sucht, Fehler aufzudecken, die man in den Arbeiten von Kollegen vorfindet. Wenn ich das getan hätte, würde ich nicht durch ihn gezwungen worden sein, aus meiner Reserve herauszutreten. Aber Herr Donath würde, wie er sagt, nicht davon gesprochen haben, daß er das Verfahren schon früher angewandt, wenn nicht meine Methode der seinen sehr ähnlich, nur viel langwieriger und komplizierter wäre. Bei seinem Verfahren, wie es in dem Werke von Dr. A. Classen (Ausgewählte Methoden der anal. Chemie I. 225) beschrieben ist, hat man die Wahl zwischen 3 Modifikationen; nach einer kann man das Zink verwenden zur Reduktion der Wolfram- und Zinnsäure; dann muß man die beiden Säuren in reinem Zustand mischen, um sie mit dem Zink zu erhitzen usw. Schließlich muß man das WO_3 24 Stunden stehen lassen. Wenn ich am Morgen die Analyse eines Minerales oder einer Wolfram-Zinnlegierung begann, hatte ich sie nach meiner Methode am nächsten Morgen beendet.

Ich erkenne also an, daß Herr Donath-Brünn bei der Trennung von SnO_2 und WO_3 die Reduktion schon lange vor mir mit Zink ausgeführt hat, aber man kann nicht behaupten, daß meine Methode der seinen ähnlich sei, und ich habe bei zinnreichen Gemengen nach seinem Verfahren nie zufriedenstellende Resultate erhalten. Daß meine Methode langwieriger sei als seine, darauf erwidere ich nur, Herr Donath soll doch vergleichende Versuche anstellen, um sich vom Gegenteil zu überzeugen.

Die Rechtsverhältnisse der höheren industriellen Angestellten.

(Eingeg. d. 14. 4. 1906.)

Herr Rechtsanwalt und Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. Paul Alexander Katz-Berlin, hat am 5./3. 1906 vor dem Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes über den oben genannten Gegenstand einen eingehenden Vortrag gehalten. Nachdem das Protokoll jener Sitzung jetzt gedruckt vorliegt[1]), wollen wir ihm einige Punkte entnehmen, deren Kenntnis weiteren Kreisen der Fachgenossen nur von Vorteil sein kann.

Dr. Alexander-Katz erörtert zunächst den Begriff der höheren technischen Angestellten. Dahin gehören alle Privatangestellte in technischen Betrieben vom Werkmeister aufwärts. Werkmeister, Betriebsbeamte, Betriebsleiter, Ingenieure, Chemiker, Techniker, Zeichner und dgl., sie alle werden von der Gewerbeordnung gleichmäßig behandelt, ohne daß es auf die Art ihrer Vorbildung ankäme. Die wissenschaftliche Ausbildung und die soziale Stellung sind rechtlich ohne Bedeutung. Von einer gewissen rechtlichen Bedeutung ist aber die Höhe der Dienstbezüge. So finden die Beschränkungen der Vertragsfreiheit bezüglich der Kündigungsfristen keine Anwendung auf Angestellte, die mindestens 5000 M Gehalt für das Jahr beziehen, wobei Tantièmen, Provision und dgl. nicht in Anrechnung kommen (§ 133a, b Gewerbeordnung). Es kommen überhaupt nur solche technische Angestellte in Betracht, die gegen feste Bezüge angestellt sind. Von ausschlaggebender Bedeutung für die rechtliche Qualifizierung der Angestellten ist vornehmlich die Art der von ihnen zu leistenden Dienste. Die höheren technischen Angestellten sind nach Auffassung unserer Gesetzgebung gewerbliche Arbeiter. Es kommen also nur diejenigen Angestellten in Frage, die in solchen Gewerbebetrieben beschäftigt sind, auf welche die Gewerbeordnung Anwendung findet. Daher fallen die Angestellten in landwirtschaftlichen Betrieben mit Einschluß derjenigen in landwirtschaftlichen Nebengewerben, ferner die Angestellten in Apotheken, in Bergwerken und die Angestellten der Eisenbahnunternehmungen aus der Betrachtung heraus.

Die höheren technischen Angestellten unterstehen als gewerbliche Arbeiter auch dem Sonderrechte des Gewerbes und der Gewerbetreibenden, der Gewerbeordnung. Nur Lücken dieses Sonderrechts werden durch das allgemeine Recht (Bürgerliches Gesetzbuch usw.) ausgefüllt.

Die Festsetzung der Verhältnisse zwischen dem Dienstherrn und dem höheren technischen Angestellten ist im allgemeinen Gegenstand freier Übereinkunft (§ 105 G.-O.); nur durch Reichsgesetz kann die Vertragsfreiheit beschränkt werden. Es können Bestimmungen über die zu leistenden Dienste nach Art, Umfang und Zeit, über die Festsetzung des Entgeltes nach Höhe und Art, über die Dauer des Dienstverhältnisses getroffen werden. Auch sonst können persönliche Verhältnisse durch weitere Vereinbarungen geregelt werden. Dahin gehören Konkurrenzklauseln, Vereinbarung von Konventionalstrafen, Vereinbarung über die Wohnung, Sparkasseneinlagen, Versicherungs- und Pensionskasse, auch die Verpflichtung, sich an gewissen Vereinigungen oder Agitationen nicht zu beteiligen. Nur soweit solche Vereinbarungen sich als gegen die guten Sitten verstoßend herausstellen, sind sie unverbindlich (§ 138 B. G.-B.).

---

[1]) Sitzungsbericht des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes, S. 49–71. 5./3. 1906.

Digitized by Google

Durch den Vertrag verpflichtet sich der Angestellte zur Leistung der versprochenen Dienste, der Arbeitgeber zur Gewährung der vereinbarten Vergütung (§ 611 B. G.-B.). Die Art der letzteren, die Auszahlung des Gehaltes usw. sind geregelt durch §§ 612—616 B. G.-B. und § 115 und 119 G.-O. Die Vorschriften über die Höhe der Lohneinbehaltungen finden auf die höheren technischen Angestellten keine Anwendung (§ 133e und § 119 G.-O.).

Im Konkurse des Geschäftsherrn sind die rückständigen Gehaltsforderungen der Angestellten bevorrechtigt. Tritt der Konkurs über das Vermögen des Geschäftsherrn ein, so kann das Dienstverhältnis sowohl von dem Angestellten, wie von dem Konkursverwalter gekündigt werden. Die Kündigungsfrist ist, falls nicht eine kürzere Frist bedungen war, die gesetzliche der Gewerbeordnung. Kündigt der Verwalter, so ist der Angestellte berechtigt, Ersatz des ihm durch die Aufhebung des Dienstverhältnisses entstehenden Schadens zu verlangen. Bezüglich dieser Schadensersatzforderungen ist der Angestellte einfach Konkursgläubiger.

Die Gehaltsforderungen der Angestellten dürfen, soweit sie 1500 M für das Jahr nicht übersteigen, regelmäßig nicht mit Beschlag belegt werden; sie sind also unpfändbar.

Wenn das Dienstverhältnis auf eine bestimmte Zeit abgeschlossen ist, so endigt es mit dem Ablaufe dieser Zeit, ohne daß es irgend welcher Erklärungen von seiten des einen oder des anderen Kontrahenten bedarf.

Ist die Anstellung auf Lebenszeit oder für längere Zeit als 5 Jahre eingegangen, so ist hieran nur der Geschäftsherr gebunden. Der Angestellte ist berechtigt, den Vertrag nach Ablauf von 5 Jahren mit sechsmonatiger Frist zu kündigen (§ 624 B. G.-B.). Hier tritt nicht die sechswöchige Kündigungsfrist ein.

Ist das Dienstverhältnis auf bestimmte Dauer festgesetzt, wird es aber nach dem Ablaufe dieser Zeit von dem Angestellten mit Wissen des Geschäftsherrn fortgesetzt, so gilt es als auf unbestimmte Zeit verlängert, wenn nicht der andere Teil unverzüglich widerspricht (§ 625 B. G.-B.). Dann gilt aber für das neue Dienstverhältnis die gesetzliche Kündigungsfrist.

Das Dienstverhältnis erlischt 1. mit dem Tode des Dienstverpflichteten, denn letzterer hat die Dienste im Zweifel in Person zu leisten, 2. mit dem Tode des Dienstherrn, denn der Anspruch auf die Dienste ist im Zweifel nicht übertragbar (§ 620 B. G.-B.), 3. durch Kündigung, ordentliche und außerordentliche.

Für die höheren technischen Angestellten bestimmt das Gesetz, daß die Kündigungsfrist sechs Wochen beträgt, sofern nicht etwas anderes vereinbart worden ist; sie darf aber in diesem Falle nicht weniger als einen Monat betragen, und sie muß für beide Teile gleich sein. Enthält der Vertrag keine Bestimmung darüber, für welchen Zeitpunkt die Kündigung zulässig ist, so kann sie nur für den Ablauf eines Kalendervierteljahrs erfolgen. Durch Vereinbarung kann dieser Zeitpunkt auch auf den Schluß eines Kalendermonats festgesetzt werden. Vereinbarungen, die diesen Vorschriften zuwiderlaufen, sind nichtig.

Ist die Kündigung des Anstellungsverhältnisses von dem einen oder dem anderen Teile erfolgt, so ist dem Angestellten auf Verlangen angemessene Zeit zum Aufsuchen eines anderen Dienstverhältnisses zu gewähren (§ 629 B. G.-B.).

Eine außerordentliche Kündigung, d. h. also auf seiten des Arbeitgebers die sofortige Entlassung, auf seiten des Arbeitnehmers die sofortige Arbeitsniederlegung, ist nur zulässig, wenn ein wichtiger Grund vorliegt, der nach den Umständen des Falles die Aufhebung des Dienstverhältnisses rechtfertigt. Solcher Gründe gibt es eine ganze Anzahl, die Gewerbeordnung führt selbst eine Reihe von Fällen an, auf die wir aber hier nicht eingehen können. Als wichtiger Grund ist regelmäßig anzusehen, wenn der Arbeitgeber die Entlohnung nicht oder nicht rechtzeitig gewährt, wenn ferner der Arbeitnehmer bei Fortsetzung des Dienstverhältnisses sein Leben oder seine Gesundheit einer wirklichen Gefahr aussetzen würde, welche bei Eingehung des Dienstverhältnisses nicht erkennbar war. Derjenige, welcher die außerordentliche Kündigung des anderen in schuldhafter Weise veranlaßt, haftet diesem für den Schaden, den er durch die außerordentliche Kündigung erleidet.

Beim Abgange kann der Angestellte ein Zeugnis über die Art und Dauer seiner Beschäftigung fordern; dieses Zeugnis ist auf Verlangen des Angestellten auch auf seine Führung und seine Leistungen auszudehnen. Dem Dienstherrn ist es untersagt, die Zeugnisse mit Merkmalen zu versehen, welche den Zweck haben, den Angestellten in einer aus dem Wortlaute des Zeugnisses nicht ersichtlichen Weise zu kennzeichnen.

Unter den Vertragsklauseln, die sich bisweilen in ganz bedeutenden Betrieben vorfinden, ist namentlich bemerkenswert die Ehrenwortsklausel. Es kommt vor, daß die höheren Angestellten in den Vertragsformularen das Ehrenwort auf die pünktliche Erfüllung aller Dienstverpflichtungen und insbesondere darauf geben, auch den Inhalt des Vertrages geheim zu halten. Solche Klauseln entsprechen, wie Alexander-Katz ausführt, nicht den Anforderungen der guten Sitten und des Anstandes. Die Ehrenwortsklausel sollte gesetzlich unter Strafandrohung verboten werden.

Häufig wird zwischen dem Angestellten und dem Geschäftsherrn vereinbart, daß der Angestellte sich verpflichten muß, nach seinem Ausscheiden aus seiner Stellung weder ein Konkurrenzgeschäft zu begründen, noch in einem Konkurrenzgeschäft Stellung zu nehmen usw. (Konkurrenzklausel). Solche Vereinbarungen hindern den Angestellten in seinem weiteren Fortkommen. Sie sind für den Angestellten nur insoweit verbindlich, als die Beschränkung nach Art, Zeit und Gegenstand nicht die Grenze überschreitet, durch welche eine unbillige Erschwerung des Fortkommens des Angestellten ausgeschlossen wird. Was in dieser Beziehung billig und unbillig ist, entscheidet im Streitfalle das Gericht (§ 133 ff. G.-O.).

In einem bekannten Falle hat das Kammergericht die Vereinbarung zwischen einer Meierei und einem Nahrungsmittelchemiker für unverbindlich erklärt, welche dahin ging, daß der Nahrungsmittelchemiker sich verpflichtete, innerhalb dreier

Digitized by Google

Jahre nach seinem Ausscheiden aus der Meierei keine ähnliche Stellung wieder anzunehmen.

Während das Handelsgesetzbuch die ausdrückliche Bestimmung enthält, daß die Konkurrenzklausel sich nicht auf mehr als drei Jahre von der Beendigung des Dienstverhältnisses an erstrecken kann, fehlt diese Bestimmung in der Gewerbeordnung. Gleichwohl wird man regelmäßig längere Beschränkungen der gewerblichen Tätigkeit für unzulässig zu erachten haben.

Häufig enthalten die Dienstverträge der höheren Angestellten Klauseln, folgenden Inhalts: Alle Erfindungen, welche der Angestellte innerhalb oder außerhalb seiner Dienstverrichtungen, gleichviel auf welchem Gebiete der Technik, macht, gehören dem Dienstherrn. Die Gültigkeit einer solchen Vereinbarung kann im allgemeinen nicht bezweifelt werden. Ist eine solche Vereinbarung getroffen, so gehören alle Erfindungen, welche der Angestellte macht — mögen sie sich auf den Geschäftsbetrieb des Dienstherrn beziehen oder nicht — dem Dienstherrn. Sie gehören ihm nicht etwa infolge einer Übertragung von seiten des Angestellten, sondern mit der Konzeption der Erfindung entsteht das Recht an der Erfindung originär in der Person des Dienstherrn. Das Erfinderrecht in seinen vermögensrechtlichen Bestandteilen entsteht also von vornherein in der Person des Geschäftsherrn.

Andererseits wird dadurch an der Tatsache, daß der Angestellte der Erfinder ist, nichts geändert. Aus dieser Tatsache folgt aber auch als höchst persönliches Recht die Befugnis, sich als den Erfinder zu bezeichnen usw. Hier spaltet sich also von vornherein das Erfinderrecht in seine höchst persönlichen und seine vermögensrechtlichen Bestandteile. Daraus folgt, daß der Angestellte, der eine von ihm gemachte Erfindung dem Geschäftsherrn verheimlicht, wider die Pflichten seines Vertrages und somit untreu handelt.

Meist sind die Vertragsabreden aber weniger klar und weniger weitgehend.

Nicht selten wird im Vertrage bestimmt, daß der Angestellte eine nach dem Ermessen des Geschäftsherrn festzusetzende Entschädigung erhalten soll. Hier stößt man häufig auf die Meinung, daß der Geschäftsherr in der Festsetzung der Höhe der Beteiligung des Angestellten vollständig frei wäre. Dies trifft jedoch nicht zu; vielmehr hat er die Höhe der Beteiligung nach billigem Ermessen, also in angemessener Höhe festzusetzen. Kommt hierbei eine Einigung nicht zustande, so würde das Gericht das Ermessen des Geschäftsherrn zu ergänzen haben. Selbst wenn im Vertrage erklärt wäre, daß der Geschäftsherr unter Ausschluß des Prozeßweges die Höhe der Entschädigung nach seinem freien Ermessen feststellen kann, so würde doch, wenn der Geschäftsherr die Höhe der Vergütung in unangemessener Weise zu niedrig normiert, von seiner Befugnis also in doloser Weise Gebrauch macht, die diesbezügliche Vertragsklausel im Prozesse nicht wirksam eingewendet werden können.

Ist aber in dem Vertrage die Frage der Erfindungen der Angestellten überhaupt nicht erwähnt, so beginnen erst die eigentlichen Schwierigkeiten. Alexander-Katz erörtert die hier in Betracht kommenden Verhältnisse (u. a. auch die sog. Etablissementserfindungen); es würde uns hier aber zu weit führen, auf alle diese Punkte einzugehen. Als allgemeiner Grundsatz sei folgender hervorgehoben: Das Recht des Geschäftsherrn an den Erfindungen von Angestellten folgt aus dem Anstellungsverhältnisse und aus der wirtschaftlichen Notwendigkeit. Es reicht aber auch nur so weit, wie es sich logischerweise aus dem Anstellungsverhältnisse und der wirtschaftlichen Notwendigkeit ergibt. *Wth.*

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Cyanamids und des Harnstoffs. (Nr. 167 138. Kl. 12*o*. Vom 6./12. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Cyanamids und des Harnstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamid oder dessen Monoalkylderivate auf Cyanessigsäure oder Halogenessigsäuren einwirken läßt. —

Aus Cyanessigsäure und Cyanamid entsteht das Cyanacetylcyanamid $(CN).CH_2.CO.NH.CN$. In manchen Fällen bildet sich direkt das Harnstoffderivat, z. B. aus Methylcyanamid nach folgendem Schema:

$$NC.CH_2.CO(OH) + NC.NH.CH_3$$
$$= NC.CH_2.CO.N:C(OH).NH.CH_3$$
$$= NC.CH_2.CO.NH.CO.NH.CH_3.$$

Die äußerst leicht sich vollziehende Umsetzung zwischen den freien Säuren und den ebenfalls Säurecharakter besitzenden Cyanamiden muß überraschen, da analoge Reaktionen mit Cyanessigester sich in der Regel nur bei Anwendung von dessen Metallverbindungen bzw. unter Zusatz von alkalischen Kondensationsmitteln vollziehen. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natriumsalicylat. (Nr. 167 140. Kl. 12*p*. Vom 7./3. 1905 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin. Zusatz zum Patente 164 424 vom 25./5. 1904; s. diese Z. **19**, 192 [1906].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 164 424 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natriumsalicylat, darin bestehend, daß man Theobrominnatrium (2 Mol.) mit Baryumsalicylat (1 Mol.) in Gegenwart von Natriumsalicylat (2 Mol.) umsetzt. —

Das Verfahren unterscheidet sich von dem des Hauptpatents dadurch, daß die Bildung des Theobrominbaryums und eines Teils des erforderlichen Natriumsalicylats in einer Operation vereinigt wird.

Digitized by Google

Es hat den Vorzug, daß man sofort die wässerige Lösung des Doppelsalzes erhält, das durch Eindampfen im Vakuum leicht zu isolieren ist; es wird also das erhaltene Produkt nicht durch anorganische Natriumsalze verunreinigt, wie bei dem Verfahren des Hauptpatents, wenn man dort unmittelbar eindampft. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam. (Nr. 167 170. Kl. 12*o*. Vom 29./5. 1904 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam, darin bestehend, daß man den Balsam als solchen oder die daraus isolierten, von Illurinsäure verschiedenen verseifbaren Harzbestandteile mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelt. —

Durch das Verfahren wird die Reizwirkung des Balsams beseitigt, die auf die Harzsäuren zurückzuführen ist, da die Illurinsäure wegen ihrer geringen Menge nicht in Frage kommt. Durch die Acylierung der Säuren, z. B. mittels Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Benzoesäurechlorid, Cinnamylchlorid usw., oder durch die Esterifizierung werden alkaliunlösliche Substanzen erhalten, die im Verdauungstraktus nicht zersetzt werden, aber durch Spaltung in den Harnorganen voll zur Wirkung kommen. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparats von der Farbe des arteriellen Blutes. (Nr. 167 081. Kl. 30*h*. Vom 16./10. 1903 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, gutschmeckenden Hämoglobinpräparats von der Farbe des arteriellen Blutes, darin bestehend, daß man aus einer ätherhaltigen Blutfarbstofflösung, die man nach dem Behandeln von defibriniertem Blute mit Äther und Entfernen der oberen der entstehenden Schichten erhalten hat, den Äther bei gewöhnlicher Temperatur durch einen sterilisierten Luftstrom vertreibt. —

Die Möglichkeit, den Äther bis zur vollkommenen Geschmacklosigkeit durch einen bloßen Luftstrom zu entfernen, war nicht vorauszusehen. Auch hätte man erwarten können, daß durch das langdauernde Durchblasen von Luft das Hämoglobin verändert werden würde. Ferner war nicht vorauszusehen, daß ohne Zusatz von fäulniswidrigen Substanzen und ohne Entfernung der ammoniakalischen Zersetzungsprodukte ein haltbares Präparat erhalten werden würde. *Karsten.*

Verfahren, selbständige Gelatinegebilde so zu härten, daß sie ihre Gestalt nicht verändern. (Nr. 167 318. Kl. 22*i*. Vom 16./10. 1904 ab. Dr. Hans Rumpel in Breslau.)

Patentanspruch: Verfahren, selbständige Gelatinegebilde unter Verwendung von Formaldehyd, Akrolein oder Chromverbindungen so zu härten, daß sie ihre Gestalt nicht verändern, darin bestehend, daß man auf diese Gelatinegebilde die Härtungsmittel in Lösungen von Alkohol, Äther, Aceton oder dgl. einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht eine Härtung beliebiger Gebilde, insbesondere auch von Gelatinekapseln, ehe diese gefüllt und verschlossen sind, und zwar ohne daß die gehärteten Gegenstände bei längerem Aufbewahren noch weiter erhärten und sogar, wie bei älteren Verfahren, vollkommen unlöslich werden. *Karsten.*

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Rh. Schuberg. Apparate und Maschinen aus Ton. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 4—63. 1./10. 1905.)

Verf. empfiehlt Ton als besten Ersatz für Blei oder Emailleüberzug und bespricht die bezüglichen Apparate im einzelnen, wie sie von den „Deutschen Ton- und Steinzeugwerken" in Charlottenburg hergestellt werden. Es sind dies Wannen; Druckbirnen bis 2000 l Inhalt und je nach Größe bis 5 Atm. Probedruck aushaltend, von Hand anstellbar, wie auch selbsttätig wirkend mittels durch Schwimmerkugel gesteuerten, entlasteten Kolbenschiebers; Vakuumtourills; sog. Cellariustourills, d. h. Gefäße von U- oder ∩-förmigem Profil für Absorption von Gasen, welchen sie große Oberfläche bieten, und bewährt für Salzsäure und Salpetersäure; Rohrschlangen und sog. Flachkühler, aus in beliebiger Anzahl übereinander angeordneten, doppelwandigen Hohltellern bestehend, welche abwechselnd in der Mitte und am Umfang Verbindungsstutzen haben und von den Gasen durchstrichen werden, dabei ausgiebig gekühlt durch die die Teller außen umspülende Kühlflüssigkeit; Raabesche Kühlelemente, in Absorptionstürme einzuschaltende, hohle Zwischenböden mit den nötigen, durch Glocken überdeckter Öffnungen und im Innern durch Wasserzirkulation gekühlt; ferner Hähne bis 200 mm l. Weite; Plungerpumpen mit Kugelventilen für hohen Druck, sowie Zentrifugalpumpen für große Mengen, letztere auch mit Eisenpanzer versehen; Exhaustoren; ferner die sogenannte Hydraulikpumpe und die Tonkolbenpumpe, beide zur Förderung von Gasen dienend; erstere eine vertikale, einfach wirkende Pumpe, mit einer abgeschlossenen Menge einer indifferenten Flüssigkeit arbeitend, die hin und her pendelnd als Gasabsperrorgan dient, so daß das geförderte, saure Gas mit den Pumpenteilen selbst nicht in Berührung tritt. Die Pumpe arbeitet bis auf 2,5 Atm., kann andererseits aber auch, als Vakuumpumpe arbeitend, 68 cm Quecksilbersäule erreichen. Die gleichem Zweck dienende Tonkolbenpumpe wird als vertikale doppeltwirkende Pumpe mit Kolben und Zylindern aus Ton gebaut und ist ebenfalls mit Kugelventilen versehen; eine Flanschenverbindung, bei welcher die Rückseite des Flansches sich keglig an das Rohr anschließt, so daß beim Anziehen mittels der entsprechend geformten, 2teiligen, unterlegten Schellen die Gefahr des Zerbrechens wesentlich vermindert ist; Zentrifugen, mit aus einem Stück hergestelltem Tonkessel und zwar im Boden einfach, im Mantel doppelwandig, wobei der Innenmantel die Lochung trägt und ein brückenartiges Profil hat, um den Materialdruck aufzunehmen, während der Außen-

Digitized by Google

mantel sich nach unten kegelförmig erweitert um der Ablauföffnung am Boden desselben Raum zu geben. Dieselbe ist durch Kugelventil abgeschlossen, das sich bei der Rotation öffnet. Die ganze Trommel ist zwischen dem auf der Achse sitzenden Stahlteller und einem oberen Stahlring, welche beide durch einen Blechschutzmantel zusammen gehalten werden, fest eingespannt, so daß große Sicherheit für den Fall des Zerspringens der Trommel geboten ist. Endlich werden die Marxkessel erwähnt, runde, beliebig große Gefäße aus mehrteiligem schmiedeisernen Mantel mit einer Auskleidung aus Tonplatten von geeigneter Form und derartig bearbeitet, daß sie sich beim Anziehen des Mantels fest und fugenlos aneinander preßen. Da der Zwischenraum zwischen Mantel und Auskleidung mit einer geeigneten Kittmasse ausgefüllt wird, haben die Platten volle Auflage und daher große Widerstandsfähigkeit. *Fw.*

G. Dieterich. Elektrische Transporte in chemischen Fabriken. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 193—237. 15./1. 1906. Leipzig.)

Verf. empfiehlt den Schwebebahnbetrieb für den Materialientransport in chemischen Fabriken wegen Freihaltung des Bodens und der Möglichkeit unabhängiger Ausbildung im freien Raum und als vollkommenste Form desselben den auf Luftschienen fahrenden, mit elektrischem Einzelantrieb versehenen Wagen. Um die Ausbildung dieses Systems, der sog. Elektrohängebahn, und Vervollkommnung desselben durch seine Verbindung mit Schräg- und Vertikaltransport hat sich die Firma Adolf Bleichert u. Co. in Leipzig mit großem Erfolg bemüht. Das ursprüngliche Seil der Hängebahnen ist hierbei ersetzt worden durch feste Schienen, meist I-Träger, weil man auf die Adhäsion zwischen Schiene und Rad angewiesen ist. Die Wagen werden von 2 Paar Rädern getragen, welche mittels Zahnkränzen durch den Motor angetrieben werden; dieser erhält seinen Strom mittels Kontaktarmes von der meist zwischen Schiene und Wagen durchgeführten Leitung. Zur Sicherung des Betriebes der aufeinander folgenden Wagen ist die Bahn in Blockstrecken geteilt, derart, daß ein durchfahrener Block automatisch stromlos gemacht wird, bis der Wagen den nächsten durchfahren hat. Da nur der fahrende Wagen Strom verbraucht, so ist der Betrieb, wie die Erfahrung bestätigt hat, sehr ökonomisch.

Zur Überwindung größerer Steigungen oder Gefälle ist die Elektrohängebahn kombiniert worden mit kurzen Seilbahnstrecken, auf welchen automatisch der Wagenmotor ausgeschaltet und der Wagen von einem ständig laufenden Zugseil erfaßt wird, das ihn nach Überwindung der Strecke wieder frei gibt, worauf der Wagenmotor wieder in Tätigkeit tritt. Diese Seilbahnstrecken werden natürlich möglichst kurz, d. h. möglichst steil angelegt, und die Höhenunterschiede in der ganzen Bahnanlage werden möglichst an einzelnen wenigen Stellen konzentriert, während das Schienennetz im übrigen horizontal verläuft. Automatisch bediente Blockstrecken verhindern auch hier Kollisionen von Wagen vor diesen sog. Schrägbrücken. Diese Kombination erweist sich als außerordentlich ergiebig und ermöglicht erfahrungsmäßig hohe Ersparnisse, indem auch das Entleeren der Wagen an gewünschter Stelle automatisch erfolgt.

Völlig vertikalen Transport ermöglicht die Elektrohängebahn, indem die einzelnen Wagen mit eigenen Hubvorrichtungen versehen werden, welche gestatten, die Mulden an jeder beliebigen Stelle zu heben bzw. zu senken ähnlich einem Laufkran. Die Winden haben einen eigenen kleinen Motor mit Stromzuführung von der Hauptleitung. Ein tragbarer Steckkontakt ermöglicht das Halten des Wagens und Senken der Mulde zur Beschickung, nach Einschaltung wird die Mulde hochgezogen, der Wagen fährt an seinen Bestimmungsort, entleert die Mulde und kehrt zurück, dabei immer in gesichertem Abstand der einzelnen Wagen voneinander. Der Stromverbrauch wird pro 10 tons und 10 km mit 0,5 KW.-Stunde angegeben. Beschreibung solcher Anlagen für das Kohlenlager einer chemischen Fabrik und für Bedienung von Zementöfen. Die patentierte Fernschaltung erfordert für alle diese Schaltungen nur 2 Freiteilungen. Erfolgt noch die Füllung der Mulden automatisch aus einem Füllrumpf und kommen Zählvorrichtung bzw. automatische Wage hinzu, so muß solche Anlage als sehr vollkommen bezeichnet werden. *Fw.*

Karl Schuberg. Förderkörper für feste oder breiige Stoffe mit Heizungs- oder Kühleinrichtung, nach Dr. phil. Besenfelder. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 9, 225—230. 1./2. [1906].)

Der vom Verf. beschriebene patentierte Apparat stellt mehrere, meist 2, parallel übereinander liegende, doppelwandige Rohre von beliebigem Profil dar, welche, beweglich untereinander verbunden, nach Art einer Förderrinne derart in der Achsenrichtung oszillieren, daß das in den inneren Rohren befindliche Material diese von Rohr zu Rohr durchwandert, während das Heiz- oder Kühlmittel die Mäntel durchstreicht und zwar in gleicher oder entgegengesetzter Richtung wie das Material und gänzlich getrennt von diesem. Auch können 3 konzentrische Rohre verwendet werden, wobei das Material sich im mittleren Ring befindet, der dann von innen und von außen bespült wird. Die Zuführung zum obersten Rohr erfolgt durch Speiseapparat oder allein unter Benutzung der Schüttelbewegung. In den Rohren sollen nach Bedarf noch Zerkleinerungs- oder dergl. Vorrichtungen angebracht werden können. Auch kann gleichzeitig das Material dem Einfluß eines darüber hinstreichenden Gases unterworfen werden, das infolge der Bewegung des Materials besonders wirksam ist. Um die Rohre unbehindert durch ihre Verbindungen und unabhängig voneinander beweglich zu machen, werden verschiedene Konstruktionen vorgeschlagen, wie Kugelgelenke in den Verbindungsstutzen, Wasserverschlüsse mit dem für die Bewegung erforderlichen Spielraum, Stopfbüchsen oder sog. Labyrinthanschlüsse. *Fw.*

Beitrag zu dem Problem der mechanischen Rostbeschickung und der selbsttätigen Regelung der Brennstoff- und Luftzufuhr für Dampfkesselfeuerungen. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 203 [1906].)

Die bekanntesten mechanischen Feuerungen werden erwähnt und die Anforderungen, welche an deren

Digitized by Google

Konstruktion gestellt werden müssen, hervorgehoben. Nach Erläuterung der Mittel, welche dazu dienen, den Brennstoff gleichmäßig über die Rostfläche zu verteilen, wird betont, daß eine mechanische Beschickungsvorrichtung nur dann vollkommen ist, wenn Brennstoff- und Luftmenge, dem jeweiligen Bedürfnis entsprechend, selbsttätig geregelt wird, wobei die Kesselspannung sich nicht ändern darf.

Ein diesen Bedingungen entsprechender Apparat wird durch Abbildungen erläutert und näher beschrieben. Der von Hand oder mechanisch zugeführte Brennstoff gelangt dabei aus einem Aufgabetrichter über die gleichzeitig als Zerkleinerungsvorrichtung dienende Speisewalze nach dem Wurfrade, welches infolge seiner eigenartigen Konstruktion die gleichmäßige Verteilung über den ganzen Rost bewirkt. Eine die Brennstoffmenge beeinflussende Kappe wird von Hand eingestellt und durch einen Regulierapparat gesteuert. Die Beeinflussung des Regulierapparates erfolgt durch die Dampfspannung im Kessel, so daß bei wachsendem Dampfdruck die Kohlenzufuhr vermindert bzw. ganz unterbrochen wird. In gleichem Sinne regelt dieselbe Vorrichtung die Luftzufuhr.

Der Apparat ist dem Konstruktionsbureau Zwickau, Seyboth, Baumann & Co. gesetzlich geschützt und in Ausführung begriffen. *Ko.*

Flugaschenabscheider. (Z. Dampfkr.- u. Maschinenbetr. **28**, 111 [1905].)
In dem Rauchkanal werden den Rauchgasen eigenartig geformte gußeiserne Elemente derart entgegengestellt, daß die Rauchgase ihre Richtung auf eine kurze Strecke umkehren müssen. Dieser Richtungsänderung werden schwere Beimengungen nicht in gleichem Maße wie die leichten Gase folgen können. Bezüglich der Details sei auf das Original und die demselben beigegebenen Zeichnungen verwiesen. *—g.*

Otto Marr. Mechanische Rostbeschickungen und der Wirkungsgrad von Kesselanlagen. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 120, 147, 171 [1906].)
Nach einer kurzen Erläuterungen des Verbrennungsprozesses werden die wesentlichsten Punkte, denen eine Feuerung mit mechanischer Beschickung genügen muß, besprochen. Von den vorhandenen Ausführungen wird zunächst die der Firma H. Paucksch A.-G., Landsberg a. W., nach System Axer beschrieben. Aus dem Fülltrichter gelangt die Kohle auf eine Brechwalze, welche die Zerkleinerung vornimmt, und deren Leistung regulierbar ist. Eine Wurfschippe, deren Wurfkraft und Hubzahl ebenfalls verändert werden kann, verteilt die Kohle gleichmaßig auf den Rost. Bei Stillstand des Axerapparates kann der Kessel auch von Hand gefeuert werden. Der Rostbeschickungsapparat „Columbus" der Maschinenfabrik Germania, Chemnitz, ist derart eingerichtet, daß eine Wurfschaufel von ungleichförmiger Bewegung dem Brennstoff, welcher gleiche Korngröße hat, gleichmäßig über die ganze Rostfläche verteilt. Ein Vorzug dieses Apparates liegt darin, daß keine feste Verbindung mit dem Kessel vorhanden ist. Der Apparat von Leach, welcher von der Sächs. Maschinenfabrik, Chemnitz, zahlreich ausgeführt worden ist, benötigt Brennmaterial von ziemlich gleichmäßigem Korn. Eine in ihrer Leistung einstellbare Speisewalze führt den Brennstoff zwei Wurfrädern zu, welche ihn auf den Rost befördern, und wobei eine Prellkappe für gleichmäßige Verteilung sorgt. Bei der Ausführung von Münckner & Co., Bautzen, erfolgt die Kohlenzufuhr durch einstellbare Schieber. Wurfschaufeln, deren Geschwindigkeit sich selbsttätig ändert, sorgen für Beförderung und gleichmäßige Verteilung des Brennstoffes auf den Rost. Hervorgehoben werden die Vorzüge des Treppenrostes sowie des Schrägrostes, worauf der Übergang zum Walzenrost von Piontek erfolgt, wie er von der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt, Braunschweig, gebaut wird. Der Brennstoff wird hierbei auf einen Schrägrost aufgegeben und erfährt seine vollständige Verbrennung auf einer rotierenden Walze. Die Füllfeuerung von Fränkel & Co., Leipzig-Lindenau, eignet sich hauptsächlich für Braunkohlen. Das Prinzip der Wegenersche Feuerung, gebaut von der Gesellschaft für absolut rauchlose, kohlensparende Feuerung m. b. H., Breslau, besteht darin, daß ein mit Dampf betriebener Kolben den Brennstoff auf den runden Rost befördert. Außergewöhnlich günstige Resultate von Versuchen werden angegeben. Große Verbreitung hat in den letzten Jahren der Kettenrost gefunden, wie ihn die Deutschen Babcock u. Wicox-Dampfkessel-Werke, A.-G., Oberhausen, liefern. Die angegebenen Versuchsresultate lassen nichts zu wünschen übrig. Alle angeführten Ausführungen von mechanischen Feuerungen sind durch Zeichnungen erläutert.

Zum Schluß werden noch Betrachtungen über den Wirkungsgrad der ganzen Kesselanlage angestellt, und die in den Versuchsresultaten angegebenen Zahlen näher beleuchtet. Hingewiesen wird dabei auf den großen Anteil, welchen die Ausstrahlungs- und Berührungswärme an der Erzielung eines hohen Wirkungsgrades einer Kesselanlage hat. *Ko.*

E. Neugebauer. Rostungsvorgänge bei Dampfkesseln. (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 176 [1905].)
Es wird zunächst auf Grund von Revisionsbefunden und an der Hand analytischen Materials von neuem gezeigt, wie außerordentlich schädlich ferrosulfathaltige Wässer für die Dampfkessel sind. Ferner finden frühere Mitteilungen von Raikow und Georgiew (Chem.-Ztg. **27**, 1192 [1903]) sowie von Ost (Chem.-Ztg. **26**, 819 [1902]) Besprechung. Die sogenannten Rostpilze im Dampfkessel sind nach Verf. ein charakteristisches Merkmal von Gaskorrosionen im wesentlichen hervorgerufen durch Speisung mit lufthaltigem Wasser. Die Ursache der Rostpilze in im Kessel selbst auftretenden elektrischen Strömen zu suchen, sei verfehlt. *—g.*

J. Thiele. Automatischer Dampfentwickler mit Überhitzer. (Z. anal. Chem. **44**, 767—768. Dezember 1905. Straßburg.)
Der konische aufrechtstehende Dampfüberhitzer ist zentral umschlossen von einem zylindrischen Gefäß, das als Dampfentwickler dient. Im letzteren wird durch Unterstellen eines Brenners Dampf erzeugt, der nur durch den Überhitzer ausströmen kann

Digitized by Google

Ist hinreichend Dampf vorhanden, so wird der Brenner unter den Überhitzer geschoben und der darin enthaltene Dampf auf die gewünschte Temperatur gebracht, die an einem vor der Austrittsstelle des Dampfes angebrachten Thermometer abgelesen werden kann. Ein Reichertscher Thermoregulator sorgt dafür, daß das Wasser im Dampfentwickler stets im Kochen bleibt. Vor dem Leerkochen schützt eine einfache automatisch wirkende Vorrichtung an der Gaszuführungsleitung. *Wr.*

Längenausgleicher für Hochdruckrohrleitungen. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 2, 35—38. 15./10. 1905.)

Rohrkompensationen haben seit Anwendung von überhitztem Dampf und höherem Dampfdruck große Bedeutung gewonnen; die Dehnung beträgt nach Versuchen von Voigt und Böcking 1,2 mm pro m bei 100°, so daß Rohrschleifen und Stopfbüchsen versagen. Gut bewährt haben sich die „selbstdichtenden Kugelgelenkkompensatoren", Patent der A.-G. Franz Seiffert & Co.-Berlin, bei welchen die zusammengeflanschten Rohrenden mit einer Art Kugelgelenk versehen sind, welches genügend Spielraum für gegenseitige Bewegung bietet, während der dichte Schluß durch 2 Schraubenfedern gesichert ist. Eine andere entlastete Kompensation derselben Fabrik läßt gegenseitige Bewegungen ähnlich wie ein Hahnküken zu. *Fw.*

P. Koch. Vorwärmung durch Abgase. (Ekonomiser nach Green). (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 211—213, 226—228 [1905].)

An der Hand von Detailzeichnungen wird die Konstruktion und Funktionierung des neuen Greenschen Ekonomisers mit Hinweisen auf die Verbesserungen gegenüber den früheren Konstruktionen eingehend besprochen. Eine in geeigneter Weise zusammengestellte Tabelle läßt die Ersparnisse ersehen, welche bei Anwendung dieses Nebenapparats im Kesselbetriebe sich ergeben. *—g.*

Erfahrungen im Kesselbetrieb. (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 112 [1905].)

Es wird zunächst über zwei Unfälle an Zweiflammrohrkesseln eingehend berichtet, die dadurch hervorgerufen wurden, daß in beiden Fällen infolge Wassermangels beide Flammrohre eingebeult, teilweise aufgerissen wurden. Bei dem Betriebe eines mit zwei Wasserkammern versehenen, liegenden engrohrigen Siederohrkessels mit zylindrischem, teilweise der Einwirkung der Heizgase ausgesetztem Oberkessel ereigneten sich öfters kleine Rauchgasexplosionen. Die Ursache derselben wurde darin erkannt, daß starke Flugaschenablagerungen zwischen den Rohren Rauchgasmengen einschlossen, bzw. zurückhielten, welch letztere bei stärkerem Zuge weggezogen wurden, und nun mit hocherhitzten Gasen zusammenkamen und sich explosionsartig entzündeten. Das Brennmaterial war eine viel Flugasche liefernde Braunkohle gewesen. Es wird auch darauf hingewiesen, daß sich in vielen Fällen infolge des großen Wassermangels im Sommer und Herbst 1904 eine wesentliche Verschlechterung des Kesselspeisewassers konstatieren ließ. *—g.*

Bürger. Unfall an einem Zweiflammrohrkessel. (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 107 [1905].)

Es wird eingehend berichtet über die fachmännischen Erörterungen des Unfalls, welcher durch Wassermangel im Kessel hervorgerufen worden war. *—g.*

S. Traubel. Die Anwendung des Acetylens zum Schweißen von Eisen und Stahl mittels Sauerstoff. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 1069 [1905].)

Nach Verf. bietet die Schweißung der Metalle mittels eines Gemisches von Acetylen und Sauerstoff sowohl in bezug auf die Kosten des einzelnen Stücks, als auch besonders in bezug auf die Güte der Arbeit derartige Vorteile, daß alle anderen Verfahren, namentlich dasjenige mit Hilfe der Sauerstoffwasserstoffflamme bei weitem überflügelt werden. Auch die Kosten des Acetylenverfahrens betragen nur etwa ein Drittel derjenigen der anderen Verfahren. Nach dem in erster Linie zu empfehlenden System Fouché gelangt das Acetylen noch unter geringerem Wasserüberdruck zur Anwendung, als jeder gewöhnliche Acetylenapparat zu seiner Funktionierung nötig hat, auch schließt die Konstruktion Fouché jede Möglichkeit des Zurückschlagens mit Sicherheit aus. Als weiterer Vorteil des Verfahrens ist zu erwähnen, daß die Handhabung des Schweißens wenig Übung erfordert.

Die Überlegenheit der Acetylenschweißung ist zum Teil darin begründet, daß die Hitze der kleineren Acetylenflamme sich sofort der Arbeitsstelle mitteilt, während die Sauerstoffwasserstoffflamme infolge ihrer Größe viel mehr Wärme durch Strahlung verliert. Das Acetylenschweißverfahren dürfte in Deutschland noch ziemlich neu sein, in Frankreich und Belgien dagegen ist es schon ziemlich allgemein in Anwendung. *—g.*

Cario. Verrostungsversuche mit Schweiß- und Flußeisen. (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 124 [1905].)

Aus den Ergebnissen von Versuchen, welche in der Schweiß- und Flußeisenfrage seit 1897 vom internationalen Verband der Dampfkesselüberwachungsvereine angestellt worden sind, glaubte Otto schließen zu sollen, daß in der Abrostung von Fluß- und Schweißeisen im Dampfkessel überhaupt kein nennenswerter Unterschied bestehe.

Verf. (Cario) hat aus den Resultaten der erwähnten Versuche nicht die gleiche Überzeugung gewinnen können; die Resultate sprächen vielmehr doch auch etwas zu Ungunsten des Flußeisens. In Anbetracht der sonstigen guten Eigenschaften des Flußeisens usw. sei er aber durchaus kein Gegner desselben. Doch hält er es eben für angezeigt, immer und immer wieder auf die vielleicht etwas größere Neigung des Flußeisens zum Rosten hinzuweisen, um dadurch gerade anzuregen, alles zu tun, demselben möglichst entgegenzuarbeiten. *—g.*

Paraffinpapier, ein vorzügliches Schutzmittel gegen das Rosten von Eisenkonstruktionen. The Iron Age; nach Wochenbl. f. Papierfabr. **37**, 820 [1906].)

Die Eisenteile werden mit Drahtbürsten sorgfältig vom Rost gereinigt, mit einer klebrigen Farbe leicht angestrichen, darüber ein billiges Paraffinpapier gelegt und leicht angepreßt. — Man erzielt einen luftdichten Abschluß; der Einwirkung von Rauch und schwefliger Säure wird Einhalt getan. *r.*

Digitized by Google

Sauer. Bleiwolle als Dichtungsmaterial bei gußeisernen und schmiedeeisernen Muffenrohren. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 460 [1905].) Das Abdichten geschieht auf kaltem Wege. Nachdem in geeigneter Weise der Hanfstrick in die Muffe eingeführt worden ist, wird ein Bleiwollezopf auf den Hanfstrick gelegt und fest eingestemmt, bis die Muffe vollständig gefüllt ist. Die Methode ist betriebssicherer, bequemer und gefahrloser als die bisherige Methode und nicht teurer. Dichtungen an Rohren von 150 mm Durchmesser blieben intakt bei 50—70 Atmosphären Druck. Bei Mannesmannrohren konnte man bei 100 mm Durchmesser bis zu 200 Atmosphären gehen. *—g.*

Ph. Schuberg. Vakuumtrockenapparate. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 113 [1906].) Vakuumtrockenschränke werden angewendet, wenn es sich darum handelt, Substanzen bei niedriger Temperatur zu trocknen oder wertvolles Kondensat wieder zu gewinnen. Abbildungen erläutern die Ausführung eines gußeisernen Vakuumtrockenschrankes der Firma E. Paßburg-Berlin NW. Die wesentlichsten Vorzüge dieser Konstruktion bestehen darin, daß die Anschlüsse der Platten nachgiebig und federnd vorgesehen sind, und daß jede Platte bei etwaigen Reparaturen leicht herausgezogen werden kann. Die Verschlußdeckel der Schränke sind bequem zu bedienen. Mehrere Ausführungsarten von Deckelverschlüssen werden näher beschrieben.

Da die Handhabung des Trockengutes bei Vakuumtrockenschränken noch viel Arbeitslohn erfordert, baut die Firma E. Paßburg-Berlin Vakuumtrockentrommeln, welche dünnflüssige oder breiige Materialien bis auf beliebigen Feuchtigkeitsgehalt trocknen, und wobei der Arbeitslohn für das Eintragen des Materials und das Entfernen des trocknen Gutes auf das Mindestmaß herabgesetzt ist. Ein derartiger Apparat wird näher beschrieben und durch ausführliche Zeichnungen erläutert. Die wesentlichsten Bestandteile sind zwei Trommeln, von denen die innere rotierende geheizt wird. Die äußere feststehende, welche die zu trocknende Masse aufnimmt, kann unter Vakuum zersetzt werden. Der Zulauf des wasserhaltigen zu trocknenden Gutes erfolgt stetig. Durch Änderung der Eintauchtiefe und Umdrehungszahl der inneren Trommel, durch Anwendung von Unterdruck im Zwischenraum der beiden Trommeln, sowie durch Veränderung des Dampfdruckes hat man es in der Hand, die Trocknung bei beliebiger Temperatur bis zu der gewünschten Höhe zu treiben. Ein von außen verstellbarer Schaber löst das Trockengut meist sofort in Pulverform vom Mantel der inneren Trommel ab, wodurch ein nachträgliches Mahlen in vielen Fällen überflüssig wird. *Ko.*

Sieblose Kugelmühle mit Windseparator. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 3, 64—65. 1./11. 1905.) Die übliche Siebung des Mahlgutes mittels auf die Kugelmühle selbst aufgespannter Siebe ist von Gebr. Pfeiffer in Kaiserslautern in einen von der Trommel unabhängigen Windseparator verlegt, dem das Material von der Trommel mittels eigenem Elevator zugeführt wird. Es wird dadurch ermöglicht, die Leistungsfähigkeit der Trommel voll auszunützen unter gleichzeitiger Erzielung aller Vorteile der Windseparation gegenüber der Cylindersiebung im Mantel der Kugelmühle. Der Windseparator ist so über der Kugelmühle angeordnet, daß der Gries in die letztere zurückfließt. Die Leistungsfähigkeit der Kugelmühle ist derart bis auf 5000—6000 kg stündlich erhöht worden. *Fw.*

Mischen und Sieben. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 3, 57—59. 1./11. 1905.) Während auf den gewöhnlichen Schüttelsieben und Trommelsieben nur die eigene Schwere das Material durchtreibt, so daß bei verschiedenem Korn und Gewicht Entmischung eintritt, und die Arbeit nach Kraftbedarf wie Nutzeffekt unrationell ist, und während sowohl die kontinuierlich wie die theoretisch vollkommneren intermittierend arbeitenden Mischmaschinen ihre Mängel haben, bekundet die nach neuem Prinzip aufgebaute „kombinierte Sieb- und Mischmaschine" von Arthur A. Brandt-Berlin einen wesentlichen Fortschritt durch Verwendung des Luftdrucks bzw. der Zentrifugalkraft. In einem vertikalen, zylindrischen Sieb rotiert eine Achse mit ventilatorartigen Schaufeln, welche das von oben zugeführte Material erfaßen, intensiv durchwirbeln und mischen, wobei der Luftstrom selbst es durch das Sieb treibt, während die schweren, groben Teile im Innern abgesondert werden. Handelt es sich nur um Mischen, so kann sogar das Sieb fehlen. Das Material wird in entsprechender Zusammensetzung vorgemischt und tritt dann oben in den Apparat ein, der die Mischung vervollständigt und sich jedem Material in Geschwindigkeit usw. anzupassen vermag. Anbringung von Düsen an dem hohl ausgebildeten Schaufelkörper ermöglicht gleichmäßige Benetzung des Materials während der Mischung (Betonmischmaschine). Verwendung bestimmter Gase statt des Luftstromes macht den Apparat für chemische Reaktionen geeignet. *Fw.*

Selbsttätige Komprimiermaschine. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 20—21. 15./10. 1905.) Die alten Exzenterpressen von geringer Leistungsfähigkeit und mangelhaftem Prinzip werden weit übertroffen durch solche mit ständig rotierender Matrizenscheibe und doppelt wirkendem Stempel, wie sie von Fritz Kilian-Berlin-Lichtenberg gebaut werden. Die um die vertikale Achse rotierende Matrizenscheibe enthält am Umfang eine größere Anzahl Öffnungen, die sich beim Durchgang unter dem Fülltrichter füllen, worauf von oben und von unten Stempel das Material zusammenführen, bis diese Stempel beim Durchgang durch ein verstellbares Walzenpaar den vollen Druck erhalten, und zwar von beiden Seiten. Die Maschine ist natürlich gleich gut für Kugeln und Pillen geeignet. *Fw.*

J. Bronn. Elektrischer Verdampfungsapparat. (Z. f. chem. App. Kunde 1, 93 [1906].) Der Apparat dient zum Erwärmen und Verdampfen usw. mittels Elektrizität. An einem oder mehreren konzentrisch angeordneten, mit Heizwiderstandsmasse gefüllten Ringen wird in offenem oder geschlossenem Gefäß das zu erwärmende Medium entlang geführt. Entsprechend dem nach innen, in der Stromrichtung zunehmenden Heizeffekt findet eine allmähliche Erwärmung statt. Durch

Digitized by Google

Zeichnungen werden verschiedene Formen der Ausführung näher erläutert. Die Apparate eignen sich sowohl für Laboratorien wie für Betriebe und sind für Temperaturen bis zu 350° zu verwenden. Über etwaige Betriebskosten fehlen nähere Angaben.

Patentanspruch: Elektrisch heizbare Vorrichtung zum Erhitzen, Konzentrieren, Destillieren und Überhitzen von Flüssigkeiten und Gasen unter Verwendung kleinstückiger Widerstandsmasse, bei welcher die zu erhitzenden Flüssigkeiten oder Gase in zickzack- bzw. spiralförmiger Bahn an einem oder mehreren, im letzteren Falle konzentrischen Heizkörpern vorbeiströmen, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Heizkörper miteinander und mit der Stromquelle derart leitend verbunden sind, daß die Stromdichte und mithin auch der Heizeffekt in der Richtung des Flüssigkeitsstromes zunimmt. *Ko.*

J. Lewkowitsch. Verdampfen von Lösungen, die feste Körper enthalten, im Vakuum. (J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1149—1156. 30./11. 1905.)

Verf. wirft zunächst einen Rückblick auf die Geschichte und Entwicklung der Vakuumverdampfapparate. Der erste, der die Vakuumverdampfung von Lösungen, und zwar Zuckerlösungen, anregte und ausführte, war vor etwa 100 Jahren der Engländer Howard, der mit einem mit Dampfmantel versehenen Heizkörper arbeitete. Den Grundgedanken der mehrfachen Verdampfung finden wir zuerst in einer Anordnung, die der Franzose Degrand vorschlug: Dieser versuchte, mit Hilfe der den ersten Körper verlassenden Dämpfe eine weitere Flüssigkeitsmenge zu verdampfen, indem er die Dämpfe in einer langen Kühlschlange kondensierte und über letztere die dünne Lösung fließen ließ. Hier wird also schon die latente Wärme des aus dem Vakuumapparat kommenden Dampfes in Arbeit umgesetzt. Vor etwa 75 Jahren baute dann Rillieux seinen Verdampfer mit „triple effet“; die theoretischen Grundlagen dieser Art der Verdampfung, sowie mehrfacher (4—8-)Körpersysteme werden eingehend besprochen. Allgemeine Regeln darüber, welche Art der Verdampfung am besten sei, lassen sich nicht aufstellen, dies muß vielmehr jedesmal Gegenstand einer besonderen Berechnung und Überlegung sein. Immerhin läßt sich das eine sagen: je teurer die Kohle ist, desto vorteilhafter wird eine Anlage mit einer größeren Anzahl von Verdampfkörpern sein. So wird sich ein „Sextupel-Effet“ zur Erzeugung von destilliertem Wasser in den Salpeterfeldern Chiles vielleicht als eine sehr vorteilhafte Anlage erweisen, während er in England unmöglich arbeiten könnte. — 1850 kam dann Roberts mit seinem bekannten Apparate, der ja in mehr oder weniger veränderter Form (Wellner-Jelinek, Aspinal) noch heute in Benutzung steht. Während bei diesen Apparaten der Dampf durch die Heizröhren geht, die von der kochenden Flüssigkeit umspült werden, ließ Yaryan die Flüssigkeit durch enge Röhren gehen, die der Dampf umgibt. Alle diese Apparate erwiesen sich aber als nicht brauchbar für Lösungen, welche während der Konzentration Salz abscheiden. Verf. bespricht die verschiedenen Versuche, die gemacht wurden, um der Salzablagerung und den dadurch bedingten Übelständen abzuhelfen; man war damals zu der Überzeugung gelangt (Péclet), daß „Salzlösungen in Mehrkörper-Apparaten nur bis zum Salzpunkt eingekocht werden können“. Ein ununterbrochenes Arbeiten war mit all den vorgeschlagenen Apparaten nicht zu erreichen; dies hat Verf. mit dem von ihm konstruierten Apparat erzielt, gleichzeitig aber auch alle die Vorteile, die man von einem brauchbaren Vakuumapparat erwarten kann, wie schnelle Zirkulation der Lösung, schnelle Zirkulation des Dampfes, niedriger Stand der Flüssigkeit, Verhinderung des Mitreißens und vor allem Schutz der Heizfläche vor Inkrustationen. Die Heizfläche des Lewkowitschschen Vakuumverdampfers besteht aus einer sich drehenden Kammer, deren Konstruktion sich nach der Art der einzudampfenden Flüssigkeit richtet. Die Heizkammer wird bewegt durch ein Zahnradgetriebe, welches von der auch die Vakuumpumpe treibenden Maschine in Bewegung gesetzt wird. Die Heizfläche wird durch mechanische Vorrichtungen von Überzügen frei gehalten. Die sich abscheidenden Salze fallen durch ein Ventil in ein Salzgefäß. Verf. hat mit seinem rotierenden Heizapparat Wirkungsgrade von 90—93% (bisweilen sogar 94%) erzielt, während sonst (mit Aspinal-Trommeln) nur 80—86% erreicht wurden. Er beschreibt dann eingehender einige praktische Anwendungen seines Verdampfers auf „chemische Lösungen“, z. B. beim Eindampfen von Ätznatron-, Glykoselösungen, bei der Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen, bei der Salpetergewinnung u. a. Man soll sich allerdings davor hüten, dasselbe System von Verdampfern zu verschiedenen industriellen Zwecken ohne Unterschied zu verwenden; eine Verdampfung im Vakuum ist aber immer möglich und auch schon ausgeführt worden bei folgenden Lösungen: Aluminiumsulfat, Ammoniumchlorid, Borax, Calciumchlorid, Ferrocyanide, Lanolin aus Wollwaschwässern, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorat, Kaliumbichromat, Kaliumcyanid, Salpeter, Natriumbichromat, Natriumcyanid, Natriumsilikat, Weinsäure u. a. Bei der Wahl des Verdampfers ist auch auf das chemische Verhalten der betr. Lösung gegen das Metall des Verdampfers (Eisen, Kupfer, Blei, Bronze) Rücksicht zu nehmen. *Wth.*

Ph. Schuberg. Elektrische Kältemaschinen für chemische Laboratorien. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 2, 18—19. 15./10. 1905.)

An Stelle der üblichen Kältemischungen empfiehlt Verf. die Verwendung der von den Berl. Elektrizitätswerken im Verein mit der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen gebauten Kältemaschinen bekannten Systems für NH_3, CO_2 oder SO_2. Dieselben werden in geeigneter Größe für Laboratoriumszwecke gebaut, und zwar mit direktem elektrischem Antrieb (Motor und Kompressor auf gemeinsamer Grundplatte montiert) bei ca. 1,3 HP. Kraftbedarf, event. auch in Verbindung mit einer Pumpe für Salzlösung als Kälteträger. *Fw.*

Einrichtung zur explosionssicheren Lagerung feuergefährlicher Flüssigkeiten. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 8, 200—203. 15./1 1906.)

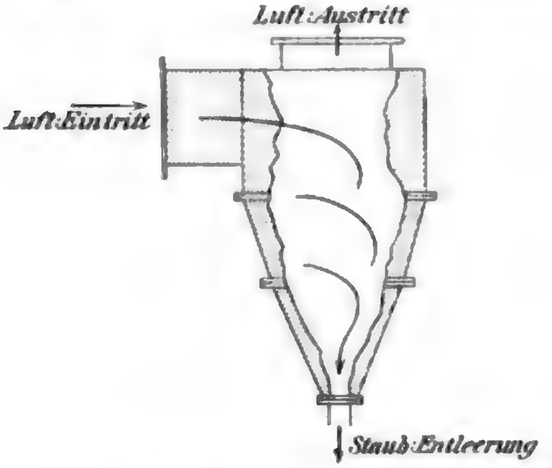
Bei der Lagerung von Benzol u. dergl. unter Luftzutritt bildet sich stets ein explosibles Gemisch von Luft mit den Dämpfen der Flüssigkeit, das selbstentzündlich werden kann durch Kompression oder unter dem Einfluß von Schwefeleisen, das sich aus

Digitized by Google

vorhandenem Rost bilden kann und selbst der Abschluß durch Drahtnetz hat Mängel, die seinen Schutz illusorisch machen können, wogegen das Fernhalten der Luft oder teilweiser (30%) Ersatz derselben durch ein indifferentes Gas wie CO_2 nach dem patentierten Verfahren von Martini-Hüneke vollkommenen Schutz bietet, so daß die Lagerung beträchtlicher Mengen ohne weitere Schutzmaßregeln zulässig ist. Die Einrichtung ist meist derartig getroffen, daß ein feuersicherer Vorratskessel im Boden liegt, und die Flüssigkeit mittels Rohrleitung und Zapfhähnen unter Gasdruck (1 Atmosphäre), der einer Stahlflasche entnommen wird, an die Verbrauchstellen gefördert wird. Mittels besonderen Füllventils werden die Transportfässer in das Bassin hineingehebert. Um Undichtheiten der Rohrleitung unschädlich zu machen, wird dieselbe mit einem Schutzrohr umgeben, das mit dem Bassin Verbindung hat, also auch unter dem Gasdruck steht und etwa ausgetretene Flüssigkeit zurückführt. *Fw.*

W. Smith. Über Mehlstaubexplosionen. (J. Soc. Chem. Ind. **25**, 54 [1906].)

Zum Entfernen brennbaren Staubes aus bewegten Luftmengen, z. B. in Mühlen, empfiehlt Smith zur Verhütung von Explosionen den patentierten Simonschen Entstäuber Cyklon (Engl. Pat. 9423 [1886]). Die staubhaltige Luft tritt seitlich in



einen kegelförmigen Raum ein, strömt entstäubt oben aus, während der Staub aus der Kegelspitze austritt. *Rd.*

W. Stutzer. Docht- oder Tropföler. (Z. Dampfk. u. Maschinenbetr. **48**, 79 [1905].)

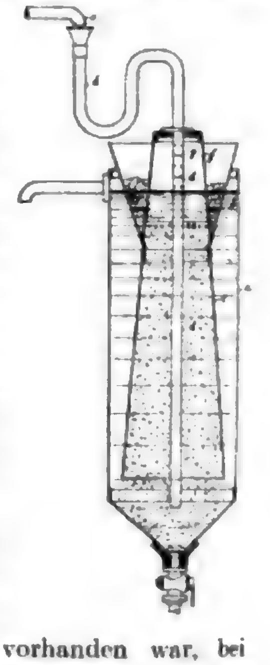
Verf. macht darauf aufmerksam, daß sich der Dochtöler auch heute noch empfiehlt durch Einfachheit in der Bedienung, Unempfindlichkeit gegen Staub und Temperaturschwankungen sowie große Sparsamkeit, und ist der Ansicht, daß beide Ölersysteme noch gut nebeneinander verwendet werden können. Über die zweckmäßigste Art der Ölung müsse aber in jedem Falle einzeln entschieden werden; allgemeine diesbezügliche Vorschriften ließen sich nicht geben. *—g.*

E. Burschell. Über Teerverwendung im Straßenbau und die Dörritsteine. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 1033 [1905].)

Nach kurzem Hinweis auf die in Frankreich und Amerika ausgeführten Versuche, den Teer als staubverhinderndes Mittel auf Landstraßen zu verwenden, bespricht Verf. das auf der Landstraße von Cannstadt nach Münster im Neckartal, sowie auf der Alexanderstraße in Stuttgart angewandte Verfahren der Teerung nach vorausgegangener Ölung. Auch für Gehwege sei eine Teerung von Vorteil; es sollen sich geteerte Gehwege kaum von solchen mit Gußasphalt unterscheiden. Besonders wichtig ist nach erfolgter Teerung ein Überwerfen der Strecken mit gesiebtem Straßenstaub. Durch Wiederholung der Teerung verstärken sich die guten Eigenschaften. Der Teer tritt etwa 1—3 cm tief in die Erdschicht ein. Dörritsteine, nach ihrem Erfinder Dörr so benannt, sind Kunststeine aus Teer und geeignetem Füllmaterial. In gleicher Weise werden auch Platten hergestellt, sowie ein Material zur Beschaffung von fugenlosen Oberflächen, welches auch schon mehrfach Anwendung zur Deckung von Straßen gefunden hat. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *—g.*

Kalksättigungsapparat für Wasserreinigungsanlagen. (Nr. 164 713. Kl. 85*b*. Vom 25./5. 1904 ab. Franz Eichenauer in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Kalksättigungsapparat für Wasserreinigungsanlagen, bei welchem die aus dem zugeführten Wasser entweichende Luft sich in dem oberen Teil des Sättigers sammelt und aus diesem durch das beständig zufließende Wasser abgesaugt wird, um mit dem Wasser zwecks Aufrührens des Kalks wieder in den unteren Teil des Apparats zu gelangen, dadurch gekennzeichnet, daß der den Luftsammelraum (f) durchsetzende Teil des Wasserrohres (d) mit Durchbrechungen (g) versehen ist, durch die hindurch die Luft von dem das Rohr durchfließenden Wasser abgesaugt wird. —



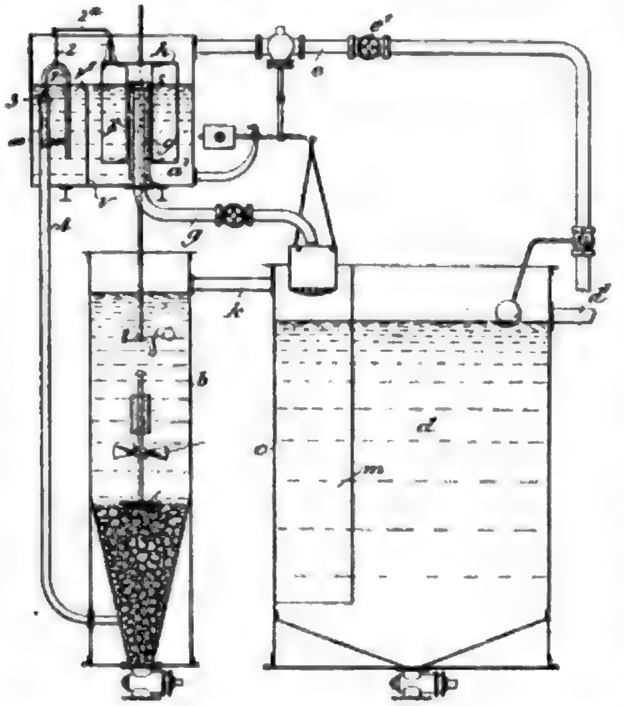
Durch die Vorrichtung wird eine stoß- oder ruckweise eintretende Wirkung ausgeschlossen, wie sie bei den bekannten Apparaten vorhanden war, bei denen die Luft dem Wasserzuführungsrohr durch ein besonderes nach außen geführtes Luftansaugerohr zugeführt und der Wasserstrang im Zuflußrohr durch die Luftblasen zum Abreißen gebracht wird. Demnach steht in dem vorliegenden Apparat das Wasser gleichmäßig ruhig, die oben aufgegebenen Kalkteilchen sinken langsam und werden schon während des Sinkens durch den entgegenströmenden Luftstrom aufgelöst. Am Boden tritt eine gleichmäßige Aufrührung, aber ohne Schwanken des Wassers ein. *Karsten.*

Wasserreinigungsvorrichtung, bei der Kalkwasser und Hartwasser periodisch in genau abgemessenem Verhältnis in das Mischgefäß übergeführt werden. (Nr. 163 748. Kl. 85*b*. Vom 20./2. 1904 ab. Stanley Howard Hodgkin und Philip Eliot Dodgkin in Berks [Engl.].)

Digitized by Google

Patentansprüche: 1. Wasserreinigungsvorrichtung, bei der Kalkwasser und Hartwasser periodisch in genau abgemessenem Verhältnis in das Mischgefäß übergeführt werden und die Zuleitung des Kalkwassers zum Mischbehälter selbsttätig durch einen Schwimmer geregelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß von den beiden Abmeßräumen (w und a^1) des Speisebehälters (a) der Nebenraum (w), welcher von dem das Rohwasser für den Mischbehälter (c) abmessenden Hauptraum (a^1) ausgefüllt wird, wenn in diesem das Wasser genügend hoch gestiegen ist, mit einer von dem Schwimmer (h) in dem Hauptraum (a^1) in Tätigkeit gesetzten Abflußvorrichtung versehen ist, durch welche das Wasser in den unteren Teil des Kalkwasserbehälters (b) fließt, sobald nach Füllung des Speisebehälters (a) der in dem Hauptraum (a^1) befindliche Schwimmer (h) infolge Abflusses des Wassers nach dem Mischbehälter (c) so weit gesunken ist, daß aus dem Hauptraum (a^1) nach dem Nebenraum (w) kein Wasser mehr übertreten kann.

2. Ausführungsform der Wasserreinigungsvorrichtung nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet,



daß die Abflußvorrichtung aus einem Heber (I) besteht, dessen einer Schenkel in dem nach dem Kalkwasserbehälter (b) führenden Ableitungsrohr (4) verschiebbar ist, und der an einem an dem Schwimmer (h) befestigten Arm (2a) derart angebracht ist, daß der Heber erst in Tätigkeit tritt, wenn der Wasserspiegel in den Hauptraum (a_4) unter jenen in dem Nebenraum (w) gefallen ist. —

Die Vorrichtung hat den Vorzug, vollständig selbsttätig zu arbeiten, so daß weder bei der Inbetriebsetzung, noch während der Arbeitsperiode irgend ein Hahn geöffnet oder eingestellt zu werden braucht. *Karsten.*

Verfahren zur Entwässerung oder Entsäftung mineralischer, pflanzlicher und tierischer Stoffe mittels Elektroosmose. (Nr. 166 742. Kl. 82*a*. Vom 30./10. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Entwässerung oder Entsäftung mineralischer, pflanzlicher und tierischer Stoffe mittels Elektroosmose, dadurch gekennzeichnet, daß das zu entwässernde Gut durch endlose Bänder aus nicht leitendem, durchlässigem Stoffe zwischen den Elektroden gleichmäßig oder periodisch hindurchgeführt wird, während die Elektroden feststehen bzw. dem Förderband periodisch genähert und von ihm entfernt werden. —

Während der Vorwärtsbewegung werden die Elektroden zweckmäßig etwas von den Förderbändern entfernt, in der dazwischen liegenden viel längeren Ruhepause aber gegen diese und damit gegen das zu entwässernde Gut zur Herstellung eines guten Kontakts und zur Beförderung des Flüssigkeitsablaufs gepreßt. Selbstverständlich muß Sorge getragen werden, daß eine Unterbrechung des Stroms beim Abheben der Elektroden vermieden wird, was beispielsweise durch gleichzeitige Benutzung mehrerer Apparate geschehen kann. *Wiegand.*

Verfahren zum Filtern von Gasen, besonders Generatorgas, durch Faserschichten. (Nr. 166 613. Kl. 26*d*. Vom 22./11. 1904 ab. Hermann Apel in Konstanz.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Filtern von Gasen, besonders Generatorgas, durch Faserschichten, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nacheinander durch eine Schicht grobfaserigen, saugfähigen Stoffes (Holzwolle) zwecks Abfangens der teerigen Bestandteile, durch eine dichtere, feinerfaserige Schicht (Roßhaar) zwecks Abfangens der Staubteile und durch eine Schicht von Schwamm oder schwammähnlichem Stoff zwecks Aufnahme der noch in dem Gase enthaltenen Feuchtigkeit geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu den dort genannten Schichten noch eine dichtere, aus Filz oder filzartigem Stoff gebildete Filterschicht hinzutritt, um eine noch gründlichere Reinigung des Gases zu erreichen. —

Die mit geringen Kosten ersetzbare Holzwolle nimmt die gröbsten Verunreinigungen auf und erspart ein allzu häufiges Reinigen der teuren Roßhaarschicht und der Schwammschicht. Ebenso schützt die Roßhaarschicht die Schwammschicht, wobei erstere leichter als letztere zu reinigen ist. *Wiegand*

Vorrichtung zum Reinigen von Glas, poliertem Metall usw. (Nr. 166 724. Kl. 22*g*. Vom 25./5. 1905 ab. Durham Guyon in Chicago. Priorität vom 31./5. 1904. [Verein. Staaten].).

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Reinigen von Glas, poliertem Metall usw., dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Beutel besteht, welcher aus für feinpulverige Massen durchlässigem Stoff hergestellt und mit einem Gemisch aus wasserunlöslichem Putzpulver und einem in Wasser gleichfalls unlöslichen und dasselbe rasch aufsaugenden Material gefüllt ist, so daß er durch Eintauchen in Wasser oder eine andere Flüssigkeit zum Gebrauch bereit ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllung Schlämmkreide oder Schlämmkreide mit Schmirgelpulver unter Mischung mit Sägemehl oder gepulvertem Kork Verwendung findet. —

Digitized by Google

Die Füllmaterialien, wie Korkabfälle usw., haben den Vorzug, daß sie nach dem Gebrauch rasch austrocknen, wenn der Sack aufgehängt wird und daher eine wiederholte Verwendung der Putzvorrichtung ermöglichen. Der Sack besteht zweckmäßig aus schwerem Baumwolldrillich oder Flanell. *Wiegand.*

Verfahren zum Graphitieren von Phonogrammwalzen. (Nr. 166 399. Kl. 48*a*. Vom 31./12. 1904 ab. Albert Sosnitza in Namslau i. Schl.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Graphitieren von Phonogrammwalzen durch Auftragen von Graphitstaub mittels einer Gebläsevorrichtung behufs Herstellung von zur Vervielfältigung zu verwendenden Matrizen auf galvanoplastischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß die Phonogrammwalze bei ihrer Drehung vor dem mit Graphitstaub beladenen Luftstrahl gleichzeitig mit einer Bürste, hinter welcher gegebenenfalls noch ein feiner Verreiber (aus Flanell oder dgl.) angebracht sein kann, bearbeitet wird, zu dem Zwecke, in einem Arbeitsgange einen gebrauchsfertigen Graphitüberzug zu erzielen.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Graphitstaub beladene Luftstrom vorgewärmt wird, zum Zwecke, eine leicht auf bestimmter Höhe zu erhaltende Erwärmung der zu graphitierenden Fläche ohne unnötige oder schädliche Erwärmung der übrigen Walzenmasse zu erzielen. —

Die Anwärmung der Walze geschieht entweder durch den Luftstrahl oder in sonst geeigneter Weise auf etwa 60—65°. Die überschüssige Staubluft wird entweder in das Gebläse zurückgeführt oder in einem Staubsammler gereinigt. *Wiegand.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Die rumänische Petroleumindustrie im Jahre 1905. Nach einer im Moniteur du Pétrole veröffentlichten Übersicht sind im verflossenen Jahre aus den rumänischen Petroleumraffinierien nachstehende Mengen hervorgegangen:

	1905	1904
	Menge in t	
Benzin	78 182	62 218
Raff. Petroleum (Leuchtöl)	153 499	109 510
Mineralöle	17 255	30 214
Rückstände	237 677	173 661
Insgesamt	486 613	375 603

Von diesen Mengen sind im Inlande nachstehende verbraucht worden:

	1905	1904
	Menge in t	
Benzin	615	489
Leuchtöl	31 558	32 440
Mineralöl	4 921	3 418
Rückstände	162 243	119 735
Insgesamt	199 337	156 082

Auf Lager sollen sich am 31./12. 1905 gegen Jahresschluß 1904 befunden haben:

	1905	1904
	Menge in t	
Benzin	20 084	17 359
Leuchtöl	30 144	19 495
Schmieröl	6 549	10 073
Rückstände	57 903	54 093

Im ganzen zeigte die Petroleumindustrie in Rumänien folgendes Zahlenbild in den letzten zwei Jahren:

	1905	1904
	Menge in t	
Rohölproduktion	614 870	500 561
Produktion der Raffinerien	486 613	375 603
Inlandverbrauch	199 337	156 082
Ausfuhr	214 348	160 442

Der Wert des Inlandverbrauches betrug 1905 9 155 700 Lei gegen 7 548 831 Lei im Jahre 1904, der der Ausfuhr 14 466 970 Lei gegen 10 696 620 Lei im Jahre vorher; beide zusammen stellen also einen Wert von 23,5 Mill. Lei (gegen 18,2 Mill. Lei 1904) dar. — Von der Ausfuhr gingen über 82% auf dem Wasserwege ins Ausland.

Straits Settlements. Laut Verordnung der Regierung der Kolonie Straits Settlements vom 20./3. 1906 ist die Ausfuhr von Waffen, Munition, Schießpulver und sonstigen Bedarfsartikeln für Militär und Marine aus der Kolonie nach dem Sultanat von Brunei für einen weiteren Zeitraum von 6 Monaten vom 5./4. 1906 ab verboten. *Cl.*

Transvaal. Vorschriften für den Verkehr mit Explosivstoffen. Auf Grund der Explosives Ordinances Nr. 4 vom Jahre 1905 sind für den Verkehr mit Explosivstoffen durch eine in der Transvaal Governement Gazette vom 16./2. 1906 veröffentlichte Bekanntmachung Nr. 121 vom 30./1. 1906 weitere Vorschriften erlassen, welche u. a. bestimmen, daß ein- oder ausgeführte Sprengmittel von guter Beschaffenheit und gemäß den in der Bekanntmachung erlassenen Vorschriften verpackt sein müssen. Diejenigen, welche Sprengmittel über fremde Häfen einführen, müssen die Kosten der Untersuchung am Hafenplatz tragen und insbesondere der Transvaalregierung die Reisekosten und Tagegelder des Inspektors ersetzen. *Cl.*

Norwegen. Erwerbung von Wasserfällen oder Nutzungsrechten daran. Am 7./4. 1906 ist ein norwegisches Gesetz sanktioniert worden und sofort in Kraft getreten, wonach die Erwerbung von Wasserfällen oder Nutzungsrechten an solchen durch Ausländer oder durch Gesellschaften, deren Mitglieder nicht sämtlich persönlich haftbar sind, künftig nur mit besonderer königlicher Erlaubnis zulässig sein wird. *Wth.*

Italien. Einfuhr von Heilmitteln. Laut Artikel 14 der Vorbemerkungen zum italienischen Zolltarif ist die Einfuhr von Arzneistoffen und zu-

Digitized by Google

sammengesetzten Medikamenten, die nicht vom Obergesundheitsamt genehmigt sind, verboten. Da durch eine milde Handhabung dieser Bestimmung sich Unzuträglichkeiten und Nachteile ergeben haben, so ist vom Ober-Gesundheitsrat angeordnet worden, daß vom 1./1. 1907 ab streng nach den gesetzlichen Bestimmungen verfahren werden soll. *Wth.*

Wien. Am 7./5. 1906 fand die feierliche Eröffnung der St. Pöltener Fabrik der I. Österreichischen Glanzstoffabriks-A.-G. Wien statt. Die Gesellschaft, die Ende des Jahres 1904 von österreichischen und deutschen Kapitalisten mit einem Kapital von 2½ Mill. Kronen ins Leben gerufen wurde, bezweckt die Errichtung von Fabriken zur Herstellung von Kunstseide nach dem in Deutschland von den Vereinigten Glanzstofffabriks-A.-G. und in Frankreich von der A.-G. „La soie artificielle" ausgeübten, patentierten Verfahren (vgl. S. 971).

Neu gegründet wurden die „Siriuswerke", Elektrische Kohlenfabriks-A.-G. in Wien mit einem Kapital von 1 Mill. Kronen. Eine Erhöhung des Grundkapitals auf 2 Mill. Kronen ist vorgesehen. Die neue A.-G. wird sich ausschließlich mit der Erzeugung von Kohle für elektrische Zwecke befassen und das für den gleichen Zweck bestehende Fabriksetablissement der Firma Henckel & Jordan in Baden bei Wien erwerben.

Behufs Verwertung des Dietlerschen Abwässerreinigungspatents hat sich in Budapest die „Abwässerreinigungs-A.-G. System Dietler" konstituiert. Der Zweck der Gesellschaft ist die Herstellung von Reinigungsanlagen nach dem genannten System; ihr Aktienkapital beträgt 500 000 Kr.

Die größten österreichischen Lohnfärbereien und Appreturanstalten planen eine Fusionierung ihrer Betriebe. Vorläufig haben sich die Firmen: Reichenberg-Röchlitzer Stückfärberei und Appretur Hugo Stöhr in Röchlitz, H. Schmidt & Co. in Reichenberg, J. H. Bornemann in Außig, Gustav Seidels Söhne in Wien und Herm. Silberstein in Wien unter Führung der Kreditanstalt zu einer A.-G. mit 5 Mill. Kronen Kapital vereinigt. Voraussichtlich werden noch weitere Firmen derselben beitreten. *N.*

Deutschland. Bekanntmachung des Reichskanzlers, betreffend Änderung der Anlage B zur Eisenbahnverkehrsordnung.

I. In Nr. XX Abs. (3) wird am Schlusse anstatt der Worte „sowie Mirbanöl (Nitrobenzol)" gesetzt:

ferner Mirbanöl (Nitrobenzol) sowie Gemische von Holzgeist und Benzol mit oder ohne Erdwachs, z. B. Pansol.

II. In Nr. XXXVa Abs. (6) wird vor den Worten „sofern diese Patronen" eingefügt:

Patronen aus Permonit (ein Gemenge von je höchstens 30—40 T. Ammoniaksalpeter und Kaliumperchlorat mit Zusatz von Trinitrotoluol, Natronsalpeter, Leimgelatine und Mehl).

III. In Nr. XXXVa Abschnitt A zu 6:

a) Anstatt des ersten Satzes im Abs. (1) wird gesetzt:

1. Patronen aus Dynamit und dynamitartigen Stoffen, zu deren Hülsen kein gefettetes oder geöltes, wohl aber paraffiniertes Papier verwendet sein darf, sind durch eine feste Umhüllung von Papier in Pakete zu vereinigen und in den Paketen mittels Wellpappe so zu verpacken, daß sie schichtweise in ihrer Lage festgehalten werden. Die Pakete sind in hölzerne, haltbare und dem Gewichte des Inhalts entsprechend starke Kisten oder Tonnen, deren Fugen gedichtet sind, daß ein Ausstreuen nicht stattfinden kann, und die nicht mit eisernen Reifen oder Bändern versehen sind, so fest einzusetzen, daß sie sich nicht gegeneinander verschieben können.

b) Folgende neue Absätze (2) und (3) werden eingeschaltet:

2. Die zur Verpackung dienenden Kisten sind an zwei gegenüberliegenden Schmalseiten mit zuverlässigen Handgriffen oder Handleisten zu versehen; bei Fässern und Tonnen sind solche Handgriffe nicht erforderlich, wenn durch tief eingelassene Böden und Deckel eine feste Handhabe gegeben ist.

3. Auf die zur Ausfuhr in das Ausland bestimmten Sendungen findet die Vorschrift im Abs. (1) wegen Benutzung von Wellpappe bei der Verpackung wie auch der Abs. (2) keine Anwendung.

c) Die bisherigen Absätze (2) und (3) erhalten die Bezeichnungen (4) und (5).

IV. In Nr. XXXVc erhält der mit „Glückauf" beginnende Absatz folgende Fassung:

Glückauf (Gemenge von Ammoniaksalpeter, Pflanzenmehlen oder Zucker, Stärke, Harz, fettem Öle oder mehreren dieser Stoffe und Kupferoxalat, mit oder ohne Zusatz von Kalisalpeter, Natronsalpeter, Dinitrobenzol). *Cl.*

Augsburg. Am 11./5. 1906 erfolgte in der Blaugasfabrik der Firma Ridinger & Blau in Oberhausen eine schwere **Explosion**, bei der außer großem Materialschaden eine Person getötet und sieben verwundet wurden. Das Blaugas ist ein an sich nicht explosives Gemisch von sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, das zur Beleuchtung von einzelstehenden Häusern in Stahlflaschen versendet wird (s. diese Z. **18**, 2004 [1905]). Wodurch die Explosion zustande gekommen ist, muß erst die genaue Untersuchung lehren.

Berlin. Der Zuckerrübenanbau hat nach dem Ergebnis der Umfrage der „Internationalen Vereinigung für Zuckerstatistik" eine Veränderung in Deutschland um 5,9%, in Europa um 4,8% erfahren. Die Abnahme ist geringer, als man erwartete. Für Deutschland erstreckt sich das Resultat der vom 2.—12./5. veranstalteten Umfrage auf 368 Fabriken von 371 in Betracht kommenden. Verhältnismäßig groß ist die Abnahme in Ostpreußen (30,3%), Schleswig-Holstein (24,8%), Baden und Elsaß-Lothringen (12,8%), Westpreußen (11,0%), Braunschweig und Anhalt (je 9,5%), Provinz Sachsen (8,5%) und Hessen (8,1%); Zunahme zeigt lediglich Württem-

Digitized by Google

berg mit 4,7%. Für die Hauptproduktionsländer Europas stellt sich der Anbau folgendermaßen:

	Fabriken	1906/07 Hektar	1905/06 Hektar	Zu- oder Abnahme (Prozent)
Deutschland	368	440 340	467 885	—
Österr.-Ung.	200	342 100	371 500	— 7,9
Frankreich	247	190 300	262 866	—27,6
Rußland	230	594 227	538 544	+ 10,3
Belgien	82	59 820	71 385	—16,2
Holland	27	44 075	48 480	— 9,1
Schweden	19	30 300	27 750	+ 9,2
Dänemark	7	15 200	15 200	—

Bremen. Die Besigheimer Ölfabrik ist im hiesigen Freihafen vollständig abgebrannt. Die Anlagen und Vorräte waren mit 3 000 000 M versichert. Der Schaden wird auf 50—75% geschätzt.

Elberfeld. Kommerzienrat Friedrich Bayer, einer der Direktoren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., hat anläßlich seiner silbernen Hochzeit eine Stiftung in Höhe von 150 000 M zu wohltätigen Zwecken gemacht.

Kattowitz. In der Statistik des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins für 1905 werden 57 (i. V. 58) Steinkohlengruben aufgeführt, auf denen 1355 (1310) Dampfmaschinen mit 197 368 (185 888) PS. nachgewiesen wurden. Die Zahl der Dynamos (Generatoren) betrug 228 (214) und ihre Leistung in KW. 41 230 (26 449). Die Steinkohlenförderung betrug 27 003 420 t (25 426 493 t). Der Wert der Förderung belief sich auf 192 326 754 M (182 358 531 M). Der Absatz an Koksanstalten betrug 1 997 903 t (1 920 408 t), an Eisenhütten 1 684 135 t (1 597 692 t) und an Zink- und Bleihütten 1 299 652 t (1 281 244 t). Die Förderung an Eisenerzen betrug 314 955 t (337 396 t) im Werte von 1 878 750 M (2 000 000 M). Die Eisenerzförderung Oberschlesiens ist seit 1901 andauernd stark zurückgegangen. Die Förderung betrug 224 219 t (212 075 t) Galmei, 386 467 t (375 566 t) Zinkblende, 49 825 t (58 549 t) Bleierze und 5633 t (6969 t) Schwefelkies, zusammen 666 144 t (653 159 t). Der Geldwert der geförderten Erze bezifferte sich für Galmei auf 4 158 836 M (2 553 236 M), für Blende auf 28 746 656 M (23 328 933 M), für Bleierze auf 4 404 670 M (4 585 009 M) und für Schwefelkies auf 53 007 M (59 975 M). Die Erzeugung der 13 Koks- und 2 Cinderfabriken betrug 1 259 809 t (1 219 887 t) Stückkoks, 67 526 t (30 906 t) Kleinkoks und 119 004 t (117 162 t) Cinder. Daß sämtliche in Oberschlesien betriebenen Koksöfen (2099) auf die Gewinnung von Teer und Ammoniak, ein Teil auch auf Benzolgewinnung eingerichtet sind, wird ausdrücklich hervorgehoben. Erzeugt wurden 76 775 t Teer, Teerpech und Teeröle im Werte von 1 920 000 M und 21 133 t schwefelsaures Ammoniak im Werte von 5 280 000 M. In Oberschlesien stehen 2 Steinkohlenbrikettfabriken im Betrieb, deren Erzeugnisse zum größten Teile als Dienstkohle an die Staatsbahn abgesetzt werden. In 9 Hochofenwerken waren von den 35 vorhandenen Hochöfen 28 (wie i. V.) im Betrieb, wobei 4583 (4488) Arbeiter beschäftigt wurden. Die Roheisenerzeugung betrug 861 156 t (825 942 t), wobei auf eine Tonne erblasenen Roheisens 1,167 t Koks verbraucht wurde. Der Gesamtwert des gewonnenen Roheisens und der Gußwaren erster Schmelzung bezifferte sich auf 48 844 011 M (45 756 944 M). Das Roheisengeschäft ist während des vorigen Jahres durchaus befriedigend verlaufen.

Lübeck. Am 8./5. 1906 fand die **Grundsteinlegung zu dem Hochofenwerk** hier statt. Das Werk hat seine Stelle am unteren Travelaufe, Schlutup gegenüber, erhalten und nimmt ein Terrain etwa so groß wie die innere Stadt Lübeck in Anspruch. Es sollen zunächst zwei Hochöfen mit den erforderlichen Nebenfabrikationen errichtet werden für Koks, Ammoniak, Benzol usw. Der Eckpfeiler zu einem der Öfen wurde im Beisein der geladenen Gäste vermauert. Die Direktoren des Hochofenwerkes, die Herren Schlömer und Dr. Neumark, hielten Ansprachen, und der Bürgermeister Dr. G. Eschenburg, und der Wortführer der Bürgerschaft, Rechtsanwalt Dr. Görtz, taten die ersten Hammerschläge.

Magdeburg. Die Zuckerraffinerie von Fölsche & Co. ist in der Nacht vom 13.—14./5. vollständig niedergebrannt; durch das Feuer wurden große Vorräte an Rohzucker und Raffinade vernichtet.

Nürnberg. Die bayerische Jubiläums-Ausstellung wurde hier am 12./5. durch den Prinzen Ludwig eröffnet.

Handelsnotizen.

Aachen. Die Hauptversammlung der chemischen Fabrik Rhenania beschloß aus 2 116 021 M (1 958 286 M i. V.) Rohgewinn 450 000 Mark (wie i. V.) zu Abschreibungen und aus dem Reingewinn 320 000 M für eine sofort zahlbare Dividende von 22% (20%) zu verwenden und 147 881 M (129 681 M) an die Sonderrücklage, sowie 37 214 M (33 817 M) an die Rücklage für Unterstützungen zu überweisen.

Berlin. Der auf den 9./6. 1906 einberufenen Generalversammlung der A.-G. für Montanindustrie in Berlin wird für 1905/06 eine Dividende von 8% (wie i. V.) vorgeschlagen. Es nehmen diesmal 6,3 Mill. M alte Aktien an der vollen, 2,2 Mill. M junge Aktien an der halben Dividende teil. Auf neue Rechnung werden 100 000 M (101 327 M) vorgetragen.

Frankfurt. Dem Geschäftsbericht der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt" entnehmen wir folgende Ausführungen über den Geschäftsverlauf in den einzelnen Abteilungen: Bank- und Metallabteilung: Die Steigerung des Silberkurses kam der Gesellschaft nicht zugute, da sie sich nicht entschließen konnte, von ihrer Gepflogenheit, das Kursrisiko auf ihre Vorräte durch Lieferungsverkäufe zu decken, abzugehen. Dieses System der Deckung soll jedoch künftig nicht mehr als Regel beibehalten werden, vielmehr will die Gesellschaft durch Rückstellungen ihren Silberstock nach und nach auf einen Preis zurückschreiben, der größere Risiken ausschließt, zu welchem Behufe bereits diesmal die Silbervorräte verhältnismäßig niedrig eingesetzt

Digitized by Google

sind. Das Edelmetallgeschäft hat sich befriedigend weiter entwickelt. Die Edelmetallscheidung war bei ziemlich unverändertem Umsatz gut beschäftigt. Der Nutzen beim Verkauf von Edelmetallpräparaten war wieder äußerst eingeschränkt. Die Usine de Désargentation in Hoboken-lez-Anvers hat durch ihre Beteiligung an einigen Hütten von der Steigerung der Metallpreise Nutzen gezogen und wird diesmal einen größeren Gewinn ausschütten. Chemikalienabteilung: Die Fortdauer der günstigen Absatzverhältnisse auf fast allen Gebieten der chemischen Industrie kam der Gesellschaft zugute. In der Cyanindustrie waren die Fabriken der Gesellschaft bei gutem Absatz voll beschäftigt. Den zum Teil gestiegenen Rohstoffpreisen steht allerdings ein entsprechender Mehrerlös aus der Produktion nicht gegenüber, doch wurde der Ausfall durch Betriebsersparnisse ausgeglichen. Auch für die Zukunft rechnet die Gesellschaft auf flotten Absatz ihrer Produkte für die Minenindustrie. Dies komme auch ihren Beteiligungen an der Niagara Electro Chemical Co. und der Elektrochemischen Fabrik Natrium in Rheinfelden zugute und hat dazu beigetragen, die Dividende auf den unveränderten Besitz von Shares der Rößler and Haßlacher Chemical Comp. in Neu-York zu erhöhen. Günstig hat sich auch das Geschäft in künstlichem Indigo gestaltet. Den zwar niedrigeren, aber seit einiger Zeit konstant gebliebenen Verkaufspreisen steht eine Steigerung des Absatzes und entsprechende Reduktion der Darstellungskosten gegenüber. Neuerdings habe sich die Gesellschaft mit einem mäßigen Betrage bei der Gründung der Chemischen Fabrik Wesseling A.-G. in Wesselingen bei Köln beteiligt. Der keramischen Abteilung wandte man volles Interesse zu, und hat die Zahl der von ihr in den Handel gebrachten Farben wieder wesentlich vergrößern können. Die Preissteigerung verschiedener Rohmaterialien hat jedoch durch eine Preiserhöhung für die Farben nicht ganz ausgeglichen werden können, weshalb die Gesellschaft durch die Vergrößerung des Absatzes einen Ausgleich schaffen muß. Der Rohgewinn beträgt 3 485 711 M (i. V. 2 915 417 M). Nach Abzug der Unkosten mit 783 391 M (697 769 Mark) und Abschreibungen mit 158 845 M (125 229 Mark) verbleiben 2 707 343 M (2 213 453 M) Reingewinn, woraus 22% (18%) = 1 600 000 M (1 350 000 M) Dividende verteilt werden.

Halle a. S. Der auf den 27./6. 1906 einzuberufenden Generalversammlung der Werschen-Weißenfelser Braunkohlen A.-G. wird die Verteilung einer Dividende von 16% (wie i. V.) vorgeschlagen bei Abschreibungen von 522 417 M (510 000 M).

Der Generalversammlung der Norddeutschen Braunkohlenwerke, A.-G. wird eine Dividende von 3% (5% i. V.) vorgeschlagen. Die durch den Wasserdurchbruch entstandenen Nachteile im Betriebe sind als überwunden anzusehen, und für das laufende Geschäftsjahr 1906 die Aussichten auf das Erträgnis wieder günstig geworden.

Das Oberbergamt verlieh abermals der Gewerkschaft Roßleben unter dem Namen Roßleben VII-Schönewerde Bergwerkseigentum in einem 2 188 995 qm großen Felde in den Gemarkungen Schönewerde-Cottendorf und Forst Ziegelrode, Kreis Querfurt, zur Kaligewinnung.

Hamburg. Die chemische Fabrik Billwärder (vorm. Hell & Sthamer) A.-G. schlägt vor, keine Dividende zu verteilen, sondern den gesteigerten Gewinn zur inneren Stärkung des Unternehmens zu verwenden. Der Betriebsgewinn beträgt 461 179 M (i. V. 254 326 M), davon dienen 452 037 M (248 737 M) zu Abschreibungen, während der Rücklage 5000 M überwiesen werden.

Die Harburger Ölwerke F. Thörl sollen, wie verlautet, durch die deutsche Bank mit einem Kapital von 10—15 Mill. M in eine A.-G. umgewandelt werden.

Die Verwaltung der Gummiwerke Elbe, A.-G., beantragt die Erhöhung des Aktienkapitals um 500 000 M.

Köln. Bei der Berliner Börse wurden $2^1/_2$ Millionen Stück Aktien der Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. Elberfeld zugelassen, und zwar soll die Einführung zu 480% geschehen. Dem aus diesem Anlaß veröffentlichten Prospekt ist folgendes zu entnehmen. Die Gesellschaft ist 1899 in Aachen gegründet; 1901 ist ihr Sitz nach Elberfeld verlegt worden. Zurzeit unterhält sie Zweigniederlassungen in Oberbruch, Regierungsbezirk Aachen, und in Niedermorschweiler bei Mülhausen i. E. Das Grundkapital betrug ursprünglich 2 000 000 M und wurde 1903 um 500 000 M erhöht. Die Gesellschaft betreibt die Herstellung von künstlicher Seide (Glanzstoff), künstlichem Pferdehaar, Kunststroh und ähnlichen Zelluloseerzeugnissen nach eigenen Patenten auf Grund des Kupfer-Ammoniakverfahrens. Die Patente laufen in den Jahren 1912—1920 ab. Die Patente für Frankreich sind an die A.-G. „La Soie Artificielle" zu Paris, diejenigen für Österreich an die Erste Österreichische Glanzstoffabrik übergegangen. Die Dividende der Gesellschaft betrug für die Geschäftsjahre 1901 und 1902 9% und 15% und für die Jahre 1903, 1904 und 1905 20%, 30% und 30%. Im Jahre 1904 haben die dem Vorstande der Gesellschaft und Aktionärkreisen angehörenden Eigentümer ihre sämtlichen Rechte auf die Auslandspatente auf die Gesellschaft übertragen, wodurch diese die alleinige Verfügung darüber erhielt. Die nächste Folge davon war der Verkauf der Patente und Verfahren für Österreich-Ungarn an die obengenannte Fabrik, der einen Überschuß von 427 331 M über den Kaufpreis der sämtlichen erworbenen Auslandsrechte und die sonstigen Patentkosten des Jahres 1904 ergab. Dies ist aber nicht zur Dividendenzahlung, sondern zur Vergrößerung der Sonderrücklage benutzt worden. Die österreichische Gesellschaft ist mit einem Aktienkapital von 2 500 000 Kronen errichtet worden und hat den Betrieb ihrer zu St. Pölten errichteten Fabrikanlage kürzlich eröffnet.

Der Rechenschaftsbericht der chemischen Fabriken vorm. Weiler ter Meer in Ürdingen a. Rh. betont, daß das Geschäftsjahr 1905 für die Gesellschaft besser als das Vorjahr war. Der Rückgang der Verkaufspreise hat zwar angehalten, ist jedoch durch größere Leistungsfähigkeit infolge der Vergrößerung der Betriebe und Aufnahme neuer Artikel, sowie durch erhöhte Verkaufstätigkeit ausgeglichen worden. Neue Absatzgebiete sind erschlossen, wichtige Vertreterbezirke neu eingerichtet und die kaufmännischen Abtei-

Digitized by Google

lungen verstärkt worden. Die weitere Zusammenlegung von Doppelbetrieben in Krefeld und Ürdingen zu einheitlichen, den neuesten Anforderungen entsprechenden Betrieben ist nunmehr beendet. Sowohl diese als auch der stärkere Vertrieb der Erzeugnisse erforderten wieder größere Betriebs- und Handlungsunkosten. Da die verbesserten Einrichtungen sich bereits günstig bemerkbar machen, zweifelt der Vorstand nicht, daß die angewandten Mittel in der Folge gute Früchte tragen werden. Der Betriebsgewinn stellte sich auf 1 628 093 M (i. V. 1 515 423 M), wozu noch 15 187 M (17 017 M) Wertpapierzinsen und 54 472 M (53 758 M) Vortrag hinzukommen. Für Handlungsunkosten waren 690 882 M (652 515 M), sowie für Zinsen und Bankunkosten 164 641 M (147 733 M) abzuziehen. Nach 422 051 M (401 540 M) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 420 177 M (384 410 M), wovon 8% (wie i. V.) Dividende verteilt werden. Das erste Viertel des laufenden Jahres zeigt eine Verbesserung gegenüber dem Vorjahr.

Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. und die Stettiner Chamottefabrik haben unter der Firma „Gesellschaft für Erbauung von Hüttenwerks-Anlagen, G. m. b. H." in Düsseldorf eine Gesellschaft errichtet, die den Bau vollständiger Hochofen-, Stahl- und Walzwerke, sowie Feuerungsanlagen und Kokereien mit Nebenerzeugnis-Gewinnungsanlagen neuester Konstruktion ausführen wird.

London. Die Brunner, Mond & Co. erklärt eine Schlußdividende, wonach sich die Jahresdividende wieder auf 35% (wie i. V.) stellt, bei 190 718 Lst. Rückstellung und 63 000 Lst. Vortrag.

Nach dem Rechnungsabschluß der Nobel-Dynamite Trust Co. Ltd. für 1905—1906 stellt sich der verfügbare Reingewinn auf 333 359 Lstrl. (i. V. 308 218 Lstrl.). Nach Abzug von 25 000 Lstrl. als 10%ige Dividende für die Vorzugsaktien verbleiben noch 308 359 Lstrl. (283 218 Lstrl.), wovon der Rücklage 74 264 Lstrl. (50 000 Lstrl.) überwiesen, eine einkommensteuerfreie Dividende von 8% (wie i. V.) auf die gewöhnlichen Aktien gleich 182 832 Lstrl. (wie i. V.), sowie ein einkommensteuerfreier Bonus von 2% (wie i. V.) auf die gewöhnlichen Aktien gleich 45 708 Lstrl. (wie i. V.) verteilt werden. Die Rücklage wird sich auf 320 000 Lstrl. stellen.

Mannheim. Unter dem Namen Deutsche Kunstlederfabrik, A.-G., ist ein neues Unternehmen gegründet und die konstituierende Generalversammlung abgehalten worden. Die Gesellschaft befaßt sich mit der Fabrikation von Kunstleder. Das Aktienkapital beträgt 800 000 M, die voll gezeichnet worden sind.

Aus anderen Vereinen.

Der **internationale Ausschuß für Carbid und Acetylen** hält am 4. und 5./6. 1906 seine erste Sitzung in Nürnberg in den Räumen des Museums ab. Als Deutsche Delegierte nehmen an den Verhandlungen Prof. Dr. Frank-Charlottenburg, Prof. Dr. Vogel-Berlin und E. Schneider-Chemnitz teil.

Die **Deutsche chemische Gesellschaft** hielt am 19./5. 1906 im Hofmannhause zu Berlin eine besondere Sitzung ab, in der Prof. Hans von Jüptner aus Wien einen zusammenfassenden Bericht erstattete über:

„Einige Fragen aus der Chemie des Eisens".

Der Redner, der selbst 25 Jahre lang in der technischen Praxis tätig gewesen ist, betonte zunächst, daß wir die wichtigsten Aufschlüsse über die Beschaffenheit des Eisens und seiner Legierungen der Mikroskopie einerseits, der physikalischen Chemie andererseits verdanken.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Eisen kein homogener Stoff, sondern ein Gemenge verschieden gestalteter Bestandteile ist, deren Form nicht allein von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der Darstellungs- und Bearbeitungsweise abhängig ist. Aber erst die physikalische Chemie, d. h. die Behandlung der Eisenchemie vom Standpunkte der Lösungstheorie, der Gleichgewichtslehre und der Phasentheorie aus, vermochte einige Klarheit und Übersicht über die zum Teil äußerst komplizierten Verhältnisse zu bringen, und erst auf diesem Wege gelang es, gewisse Gesetzmäßigkeiten aufzudecken. Allerdings sind zur völligen Lösung der verschiedenen Probleme nur die ersten Schritte getan.

Die sich entgegenstellenden Schwierigkeiten beruhen besonders auf folgenden Ursachen: Die chemische Trennung und Untersuchung der einzelnen Bestandteile gelingt meist nur unvollkommen und schlägt oft ganz fehl. Das System ist dadurch so kompliziert, daß es sich nicht nur um stabile, sondern auch um metastabile Gleichgewichte handelt, indem in festen Stoffen der Gleichgewichtszustand nur sehr langsam und daher praktisch in vielen Fällen überhaupt nicht erreicht wird.

Um das Verständnis der weniger übersichtlichen Verhältnisse bei den Eisenlegierungen vorzubereiten, erörterte der Redner vorher ein einfaches Beispiel, nämlich das Erstarren einer Kochsalzlösung. Bekanntlich scheidet sich aus verdünnten Lösungen anfangs reines Eis ab, die Mutterlaugen werden immer konzentrierter, bis sie den Prozentgehalt von 23,5 erreicht haben, und das Kryohydrat bei —22° ausfällt. Zu demselben kryohydratischen oder eutektischen Punkte gelangt man aber auch, wenn man von sehr konzentrierten Lösungen ausgeht, die beim Abkühlen zuerst reines NaCl abscheiden. Wie man schon unter dem Mikroskop erkennt, bildet das Kryohydrat keine homogene Masse, sondern eine Aneinanderlagerung von Eis- und Kochsalzkristallen. Die Zusammensetzung variiert mit den äußeren Bedingungen.

Die in dem angeführten Beispiel recht einfachen Verhältnisse werden nun oft dadurch komplizierter, daß sich der eine Bestandteil nicht in reiner Form abscheidet, sondern mit dem anderen Bestandteil isomorphe Mischungen, sogenannte feste Lösungen, eingeht.

Ähnliche Verhältnisse liegen nun auch bei der Abkühlung fester Lösungen vor. An Stelle des Gefrierpunktes treten hier die Umwandlungsprodukte auf, d. h. die Temperaturen, bei denen man aus dem Beständigkeitsbereiche einer Modifikation in dasjenige einer anderen gelangt. Gerade beim Eisen hat man eine ganze Anzahl solcher Umwand-

Digitized by Google

lungsprodukte teilweise sicher bewiesen, teilweise vermutet. Die als feststehend zu betrachtenden Umwandlungspunkte des reinen Eisens und die zwischen denselben beständigen Eisensorten sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

1550° (F. P. des Fe)	flüss. Eisen (40 – 4,3% C)	nicht magnet.
	γ-Eisen (2% C)	nicht magnet.
900° (Umwdlgsp. A_3		
	β-Eisen (fast kein C)	nicht magnet.
760° (Umwdlgsp. A_2		
	α-Eisen (fast kein C)	magnet.

Mit dem Umwandlungspunkt A_3 ist eine Änderung der thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens verbunden. Betreffs des Lösungsvermögens von α-Fe und β-Fe für C gehen die Ansichten auseinander, indem namentlich Benedikt auch hierfür bestimmte Löslichkeiten angibt: für α-Fe 0,05%, für β-Fe 0,15% C. Außer den genannten Umwandlungspunkten sind besonders von englischen Forschern noch einige weitere vermutet worden, die jedoch nicht als sicher erwiesen gelten können.

Nunmehr schildert der Redner eingehend den Abkühlungsprozeß der technisch wichtigen Eisen-Kohlenstofflegierungen: Aus dem geschmolzenen Eisen, welches viel Kohlenstoff zu lösen vermag, scheidet sich der Kohlenstoff entweder als Graphit, oder mit γ-Fe vermischt als sogenannte γ-Mischkristalle ab. Bei weiterer Abkühlung der γ-Mischkristalle bildet sich dann β-Eisen oder α-Eisen; ob es sich dabei um wirklich reines Eisen oder um kohlenstoffärmere Lösungen handelt (Benedikt) ist noch nicht sicher gestellt. Aus sehr kohlenstoffreichen Verbindungen wird der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit als Eisencarbid abgeschieden; wenn die Abkühlung aber sehr langsam erfolgt, bildet sich amorpher Kohlenstoff. Daraus geht hervor, daß das System Eisen + Kohlenstoff stabiler ist, als das System Eisen + Eisencarbid.

Wie der Vortragende durch die Projektion sehr gut ausgeführter Mikrophotogramme demonstrierte, lassen sich mit dem Mikroskop hauptsächlich folgende Bestandteile erkennen und gut voneinander unterscheiden:

Martensit (γ-Mischkristalle),
Ferrit (α- oder β-Eisen),
Cementit (Eisencarbid Fe_3C),
Perlit (eutektisches Gemisch von α-Eisen und Cementit).

Die hier kurz angegebenen Gesetzmäßigkeiten wurden, zunächst unter Ausschaltung weiterer komplizierender Annahmen, an der Hand zahlreicher Kurvenbilder illustriert. Dann machte der Redner darauf aufmerksam, daß das Eisencarbid jedenfalls eine Reihe polymerer Formen bildet, von der allgemeinen Formel $(Fe_3C)_n$, und daß außerdem wahrscheinlich noch ein zweites Eisencarbid von der Formel Fe_2C in Betracht zu ziehen sei, das schon früher von Forchhammer beschrieben worden ist (Cohämit). Mit Berücksichtigung des zweiten Carbids ergibt sich die folgende Stabilitätsreihe der Eisen-Kohlenstoffgemenge:

$Fe + Fe_3C$,
$Fe + Fe_2C$,
$Fe + C$.

Wenn man mit Benedikt (s. oben) auch noch Lösungen von Kohlenstoff in α- und β-Eisen annimmt, wird das Studium der Abkühlungserscheinungen noch verwickelter. Die Hauptschwierigkeit liegt aber darin, daß nach dem Ostwaldschen Gesetz der Reaktionsstufen der stabile Zustand, wie schon erwähnt, zum Teil nur äußerst langsam erreicht wird; man kann daher nicht entscheiden, ob die eben angeführte, für hohe Temperaturen wahrscheinliche Stabilitätsreihe auch für gewöhnliche Temperaturen gilt.

Nachdem der Vortragende noch erwähnt hatte, daß sich die Verhältnisse bei Cu-Sn-Legierungen beträchtlich komplizierter gestalten, gab er zum Schluß eine kurze Übersicht über andere Eisenlegierungen:

Für Eisen-Siliciumlegierungen (Gürtler und Tamann) kommen folgende Bestandteile in Frage: Fe, Si, Fe_2Si, FeSi, Mischkristalle von Fe und Fe_2Si.

Bei Eisen und Phosphor handelt es sich um die Verbindungen: Fe_3P, Fe_2P und die eutektische Mischung von Fe_3P und Fe.

Besonders interessant ist das Studium der Eisen-Nickellegierungen, weil bei ihnen zum Teil nicht umkehrbare Zustandsänderungen vorkommen. Es tritt hier die Verbindung Ni_2Fe (Avaruit) auf. Die Abkühlungskurven decken sich im allgemeinen nicht mit den Erwärmungskurven; beide kommen sich um so näher, je langsamer die Abkühlung erfolgt. *Liesche.*

Die Generalversammlung des **Papierindustrie-Vereins** wurde in Goslar a. H. abgehalten. Der Verein hat sich im letzten Jahr lebhaft mit den Handelsverträgen, der Zollgesetzgebung und dem Post- und Steuerwesen beschäftigt. Im Laufe der Verhandlungen wurde der Wunsch ausgesprochen, daß die wirtschaftlich-politische Tätigkeit des Vereins in möglichst weitem Umfange ausgebaut werden soll.

Personalnotizen.

Dr. v. Euler-Chelpin wurde zum Professor an der Stockholmer Högskola ernannt.

Dr. phil. Ing. Rudolf Camerer, a. o. Prof. für Maschinenbaukunde an der technischen Hochschule zu München, wurde zum ordentlichen Professor befördert.

Der o. Prof. der chemischen Technologie und Vorstand des chemisch-technologischen Laboratoriums der technischen Hochschule Stuttgarts, Dr. K. Häußermann, ist auf seinen Wunsch unter Belassung von Titel und Rang pensioniert worden.

Dr. phil. Joh. Stark, Privatdozent für Physik an der Universität Göttingen, ist mit dem Titel Professor als Dozent an die technische Hochschule Hannover berufen worden.

Dr. med. & phil. Ernst Friedmann habilitierte sich für physiologische Chemie an der Universität Straßburg i. Els.

Dr. Friedrich Karl Theis, Chemiker der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M., wurde von der Industriellen Gesell-

Digitized by Google

schaft zu Mülhausen für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Bleicherei und Färberei eine silberne Medaille verliehen.

Prof. Dr. Frübling in Braunschweig erhielt das Kommandeurkreuz II. Klasse des Ordens Heinrichs des Löwen.

Prof. Dr. Hans Stockmeier, Vorsteher der chemischen Abteilung des bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg, erhielt den Verdienstorden des heiligen Michaels.

Direktor Bäumler von der Gewerkschaft Karlsfund in Magdeburg übernimmt am 1./7. die Generaldirektion der Heldburg A.-G. für Bergbau.

Der em. Prof. der Physik an der Universität Königsberg, Geh. Regierungsrat Dr. K. Pape, ist in Legnitz bei Berlin gestorben.

Neue Bücher.

Behrend, W., Dr. Spiritus contra Petroleum. Ein Beitrag zur Frage der Unterbringung unserer steig. Ernten. (78 S.) gr. 8°. Berlin, P. Parey 1906. M 1.50

König, J., Geh. Reg.-R., Prof., Versuchsstat.-Vorst., Dr. Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Praktisches Handbuch. 3., neubearb. Aufl. (XXIII, 1083 S. m. 352 Abb. u. 1 farb. Tafel.) Lex. 8°. Berlin, P. Parey 1906. Geb. M 32.—

Schnurpfeil, Hans. Die Schmelzung der Hohl-, Schliff-, Preß-, Tafel- u. Flaschengläser mit ihren verschiedenen Rohmaterialien, Sätzen u. Kosten (VIII, 209 S.) 8°. Wien, A. Hartleben 1906. M 4.—; geb. M 4.80

Bücherbesprechungen.

Monographien über angewandte Elektrochemie. Von Richard Lorenz. XXI. Band. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Zweiter Teil: Das Gesetz von Faraday, die Überführung und Wanderung der Ionen, das Leitvermögen. Mit 59 Abbildungen. Halle a. S. W. Knapp. M 8.—

In diesem Bande behandelt der Verf. zum großen Teil die wichtige Frage, ob das Faradaysche Gesetz auch für schmelzflüssige Elektrolyte gilt, und wodurch in solchen Fällen die vielfach hervorgetretenen Abweichungen von diesem Gesetz bedingt werden. Es sind ja gerade die Untersuchungen des Verf. und seiner Mitarbeiter, auf Grund deren wir den ersten Teil der Frage heut mit Sicherheit bejahen dürfen, und durch welche wir genau die vielerlei Erscheinungen kennen gelernt haben, welche bewirken, daß für die Schmelzflußelektrolyse oft das Faradaysche Gesetz nur annähernd oder auch gar nicht gültig zu sein scheint. Die Ergebnisse dieser zunächst der Theorie gewidmeten Arbeiten, welche man aber auch mit praktischem Erfolge zu Rate ziehen wird, wenn man bei elektrolytischer Metallabscheidung aus geschmolzenen Elektrolyten die Stromausbeuten zu verbessern sucht, werden im vorliegenden Bande sehr übersichtlich und klar dargelegt.

An diesen Abschnitt reiht sich eine Darlegung dessen, was bisher über die Ionenwanderung im Schmelzfluß bzw. in erhitzten Kristallen bekannt wurde, und was zum guten Teil den Untersuchungen O. Lehmanns am Jodsilber entspricht.

Im letzten Abschnitt wird das Leitvermögen der geschmolzenen Elektrolyte behandelt, sowohl hinsichtlich der hierbei benutzten Bestimmungsweisen, wie in bezug auf die gewonnenen Ergebnisse. Daß dabei auch die Untersuchungen über das Leitvermögen erhitzter fester Oxyde und Sulfide zur Besprechung kommen, ist eine willkommene Ergänzung für das gegebene Bild des besprochenen Forschungsgebietes.

Jeder auf dem Gebiete der Schmelzflußelektrolyse technisch oder theoretisch Arbeitende wird den vorliegenden Band mit Gewinn für seine Arbeiten studieren und dem Verf. für diese wertvolle Zusammenstellung Dank wissen. *F. Foerster.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 17./5. 1905.

12*a*. K. 30 872. **Heizkörper** für Verdampfer, bestehend aus einer stehenden Heizkammer mit zwei Gruppen stehender Siederöhren. Dr. K. Kubierschky, Braunschweig. 9./12. 1905.

12*e*. C. 13 903. Vorrichtung zum Waschen und **Reinigen** von **Gasen.** G. M. Capell, Passenham, Großbritannien. 28./8. 1905.

12*e*. D. 16 138. **Gasreiniger** und **-kühler,** besonders für **Sauggasanlagen** mit mehreren mit Filtermaterial gefüllten und mit Wasser berieselten Kammern. Deutsche Sauggas-Lokomobil-Werke, G. m. b. H., Hannover. 9./8. 1905.

12*k*. F. 19 764. Verfahren zur Gewinnung von **Ammoniumnitrat.** Walther Feld, Hönningen a. Rh. 1./2. 1905.

12*k*. P. 13 709. Verfahren zur Herstellung von **Ammoniak** auf synthetischem Wege mit Hilfe dunkler, elektrischer Entladungen. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin. 30./1. 1902.

18*a*. E. 11 295. Verfahren, **Gebläseluft** für Hochöfen oder sonstige Öfen mittels hygroskopischer Salze oder dgl. zu **trocknen.** J. A. Elsner, Dortmund. 20./11. 1905.

18*a*. F. 21 163. **Hochofen,** bei dem außer den üblichen Winddüsen im Gestell eine oder mehrere Düsen in den Rostwandungen vorgesehen sind. Frodingham Iron & Steel Company, Ltd., Frodingham, Engl. 17./1. 1906.

18*b*. M. 24 769. Anwendung des Verfahrens nach Patent 165 492 zur **Abscheidung** von **Verunreinigungen** aus Metall-, besonders **Eisenbädern.** Zus. z. Pat. 165 492. Walther Mathesius, Berlin. 16./1. 1904.

24*e*. D. 15 600. **Gaserzeuger** für umkehrbaren Betrieb mit einer den Schacht in zwei Kammern teilenden, nach oben bis an die Verkokungszone reichenden Scheidewand. L. A. David, Barcelona, Span. 11./2. 1905. Priorität in Frankreich vom 15./2. 1904.

24*e*. M. 25 468. **Gaserzeuger** mit oberer und unterer Feuerung und Umführung der Schwelgase in die untere Feuerung, bei welchem die obere Feuersäule durch wagerechte (oder schwach geneigte) Roste gestützt wird. Gebr. Körting, A.-G., Linden bei Hannover. 5./5. 1904.

24*e*. St. 9380. **Gaserzeuger** zur Herstellung von reinem Kraftgas aus Torf, bei welchem die teerigen Bestandteile des Gases teils durch Berieselung mit Wasser abgeschieden, teils durch Erhitzung des Gases zersetzt werden.

Digitized by

Klasse:

E. Stauber, Königsberg i. Pr., und R. Buch, Berlin. 17./2. 1905.

29b. G. 21 160. Verfahren zur unmittelbaren Herstellung farbiger **Zellulosegebilde.** Gocher Ölmühle Gebr. van den Bosch, Goch, Rheinl. 1./4. 1905.

53d. M. 27 359. Verfahren zur Herstellung von **koffeinfreiem Kaffee.** J. F. Meyer jr., Lesum bei Bremen. 20./4. 1905.

78c. M. 25 176. Verfahren zur Herstellung von **Schieß-** und **Sprengmitteln.** Dr. A. Mikolajczak, Castrop i. W. 15./8. 1903.

78d. P. 17 184. **Blitz-** und **Zeitlichtpulver** für photographische Zwecke. Zus. z. Anm. P. 16 299. Gekawerke, A.-G., Hanau, und Dr. G. Krebs, Offenbach a. M. 22./4. 1905.

78f. L. 22 023. Paraffiniertes **Zündband.** Zus. z. Anm. L. 21 885. A. Lange, Weißensee bei Berlin. 6./1. 1906.

80a. H. 34 953. **Presse** zur Herstellung von **Steinkohlenbriketts,** Kalksandsteinen und dgl. W. Surmann, Köln a. Rh. 22./9. 1904.

80b. A. 12 188. Verfahren zur Herstellung eines die Bildung von Straßenstaub verhütenden **Makadams** aus gereinigtem und sortiertem Kies, dessen einzelne Teile gleichmäßig mit einer dünnen Teerschicht umhüllt sind. H. Aeberli, Zürich. 12./7. 1905.

85b. D. 14 332. Verfahren zur Verhinderung des Ansatzes von festem **Kesselstein.** August Deterling, Berlin. 22./1. 1904.

85b. D. 15 691. Vorrichtung zum selbsttätigen **Reinigen** von **Wasser** durch Lauge. Dampfkesselfabrik H. Böhme, sonst Ludwig, Inh. R. Crahmer und A. Demnitz, Gommern bei Dresden. 11./3. 1905.

89c. S. 20 745. **Vakuumapparat,** insbesondere für die Zuckerindustrie. Tozaburo Suzuki, Sunamura, Japan. 16./2. 1905.

Patentliste des Auslandes.

Gefäß zum Verpacken und Aufbewahren von **Alkaliperoxyd** enthaltendem Waschpulver. Hugo von Königswarter, Hannover. Amer. 818 695. (Veröffentl. 24./4.)

Ammoniakdestillationsapparat. Burchard Thoens, Neu-York. Amer. 818 858. (Veröffentl. 24./4.)

Herstellung gefärbter Produkte aus **Antimon.** C. Savigny und M. Douxami. Frankr. 361 383. (Ert. 19.—23./4.)

Herstellung von **antimonhaltigen** Substanzen für **Farbe** und andere Zwecke. Chatillon. Engl. 9017 u. 9017a/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung von **Antimon-** und **Arsenfarben.** L. Brunet. Frankr. 361 380. (Ert. 19. bis 23./4.)

Verfahren zur Nitrierung aromatischer **Arylsulfamide.** Zus. zu Nr. 33 388. (A). Ung. A. 822. (Einspr. 14./6.)

Herstellung von **Bleiweiß.** Union Lead & Oil Company, Neu-York. Ung. L. 1873. (Einspr. 21./6.)

Gewinnung von **Cyanverbindungen** aus rohen Gasen und Nebenprodukten. Sims & Bowes. Engl. 2929/1906. (Veröffentl. 17./5.)

Destillationsapparat. L. Kleintz. Amer. 818 831. Übertr. Edward E. Wagner, Lafayette, Ind. (Veröffentl. 24./4.)

Herstellung von Diamiden der **Dialkylmalonsäure.** (A). Engl. 19 352/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung von **Eisen** und seinen Legierungen. M. Ruthenburg, Lockport, N. Y. Amer. 818 918. (Veröffentl. 24./4.)

Elektrische Öfen. Soc. An. Electrométallurgique Procédés Paul Girod. Engl. 25 174/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Elektrischer Ofen. Zus. zu Nr. 31 011. Gust. Gin, Paris. Ung. G. 1936. (Einspr. 21./6.)

Verfahren zur nassen **Extraktion** von **Gold,** Platin, Silber, Nickel und Kupfer. A. Seigle. Frankr. 363 039. (Ert. 19.—23./4.)

Gelber **Farbstoff** und Verfahren zur Herstellung desselben. F. Scholl. Amer. 818 981. Übertr. (M). (Veröffentl. 24./4.)

Herstellung auf Baumwolle diazotierbarer **Farbstoffe.** (C). Amer. 361 397. (Ert. 19.—23./4.)

Erzeugung echter **Färbungen.** (B). Ung. A. 922. (Einspr. 14./6.)

Apparat zum Messen und Abgeben von **Flüssigkeiten.** Guilford L. Spencer, Washington, D. C. Amer. 818 481. (Veröffentl. 24./4.)

Apparat für die **Gasanalyse.** Hartung. Engl. 17 708/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Behandlung von **Gasen** aus arsenikalischer Schwefelsäure und anderen Arsenchlorür enthaltenden Gasen. Raschen, Wareing & United Alkali Co. Engl. 17 886/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Hitzebeständiges **Gewebe.** Giles F. Cole, Lansing, Mich. Amer. 818 415. (Veröffentl. 24./4.)

Anwendung einer **Glasbekleidung** für **Metallapparate** für die Behandlung von Parfümerieprodukten. E. Petreano. Frankr. 361 403. (Ert. 19.—23./4.)

Glühkörper für elektrische Glühlampen. Vereinigte Elektrizitäts A.-G., Ujpest. Ung. V. 688. (Einspr. 14./6.)

Elektrische **Glühlampe** mit metallischen **Wolframfäden.** Deutsche Gasglühlicht A.-G. (Auergesellschaft). Engl. 18 814/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Neuerungen im thermischen **Goldschmidtschen Verfahren.** Th. Goldschmidt, Essen a. Rh. Ung. G. 1938. (Einspr. 14./6.)

Vorbereitung von **Gummi** für die Vulkanisation. Bernhard Grätz, Berlin. Ung. G. 1970. (Einspr. 21./6.)

Herstellung von künstlichem **Hanfbast.** Vereinigte Kunstseidenfabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. Ung. K. 2720. (Einspr. 21./6.)

Einrichtung zum Vorwärmen des **Heizgases** und der Verbrennungsluft von Gasheizungen. Dr. O. Zahn, Berlin. Ung. Z. 449. (Einspr. 14./6.)

Künstliches **Holz.** J. Laeufer, Lima, Ohio. Amer. 818 833. (Veröffentl. 17./5.)

Verfahren zum Färben von **Holz.** M. Grünhut. Frankr. 362 997. (Ert. 19.—23./4.)

Destillation und Oxydation von **Holzteer** und **Harzölen.** Nördlinger. Engl. 8590a/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung von für die Küpe, namentlich Gährungsküpe, geeigneten **Indigoweißpräparaten.** (M). Frankr. Zus. 5708/360 668. (Ert. 19. bis 23./4.)

Herstellung von **Kampfer.** Ges. für chemische Industrie. Frankr. 362 956. (Ert. 19.–23./4.)

Katalytischer Apparat. Nordyke & Marmon Co. Engl. 1204/1906. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung von **Kohlenstofftetrachlorid** und Chlorschwefel. Haworth & Baker. Engl. 9404/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Digitized by Google

Mischung für die Herstellung von Baumaterialien (**Kunststeinen**) und Herstellung von Kunststeinen daraus. Curzio Grammiccia, Rom. Ung. G. 1924. (Einspr. 21./6.)

Herstellung von **Kunststeinplatten.** L. Lukacs, Budapest. Ung. L. 1730. (Einspr. 21./6.)

Verfahren, **Kupfer** oder seine Legierungen zu härten und zu tempern. Plumer. Engl. 11 681/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Reinigung von **Kupferammoniaklösung.** A. Lecoeur. Frankr. 362 986. (Ert. 19. bis 23./4.)

Verfahren zum Verstärken und Undurchdringlichmachen von **Leder** aller Art und Ledergegenständen. E. Laurent. Frankr. 363 045. (Ert. 19.—23./4.)

Verfahren zur Herstellung von **Leuchtkörpern** für elektrische Glühlampen. Deutsche Gasglühlicht A.-G. (Auergesellschaft). Berlin. Ung. G. 1866. (Einspr. 21./6.)

Haltbarmachung von diastatischen **Malzextrakten** durch Überführung derselben in feste Form. Isidor Pollak, Wien. Ung. P. 1983. (Einspr. 21./6.)

Herstellung von künstlichem **Marmor** und Stein. Thom. Engl. 8804/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Verfahren zur Extraktion von **Metallen** aus ihren Mineralien und Ablagerung. A. Gutensohn. Frankr. 363 011. (Ert. 19.—23./4.)

Verfahren und Apparat zur Trennung **metallischer Mineralien** mit Hilfe von Wasser und Luft. Zus. zu Nr. 34 546. H. L. Sulman, H. F. K. Picard und J. Ballot., London. Ung. S. 3425. (Einspr. 14./6.)

Verfahren zur Herstellung von Emulsionen von **Mineralölen** und anderen analogen Stoffen. J. P. van der Ploeg. Frankr. 361 395. (Ert. 19.—23./4.)

Herstellung von **Natriumaluminat.** Sidney, S. Emery. Amer. 818 754. Übertr. The Eastern Dynamite Co., Wilmington, Del. (Veröffentl. 24./4.)

Behandlung von **Nickelerzen.** Mac Ivor & Fraid. Engl. 6255/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung von **5-Nitro-2-amidophenol.** (A). Amer. 361 405. (Ert. 19.—23./4.)

Apparat und Verfahren zur Extraktion von **Ölen** und Fettstoffen. Ridgill. Engl. 15 231 1905. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung von **Oxynaphtobenzaldehydsulfonsäure.** (C). Frankr. 361 393. (Ert. 19.—23./4.)

Ozonisierapparat. De Frise. Engl. 8836 1905. (Veröffentl. 17./5.)

Aufbringung chemischer Lösungen auf **photographische** Platten und dgl. Hart. Engl. 9248/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Herstellung **photographischer** Papiere. Ignacz Hoffsümmer, Düren. Ung. H. 2541. (Einspr. 21./6.)

Herstellung von farbigen **Photographien.** L. Dufay, Chaumont. Ung. D. 1179. (Einspr. 14./6.)

Tragbares Hochofen**pyrometer.** Edward Brown. Amer. 818 867. Übertr. The Provident Life & Trust Co., Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 24./4.)

Verfahren zur **Reduktion organischer** oder **anorganischer Verbindungen.** S. Kapff. Frankr. 362 985. (Ert. 19.—23./4.)

Herstellung einer **Schutzschicht** auf den inneren Röhrenflächen. Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke. Frankr. 362 886. (Ert. 9.—18./4.)

Verwendung von **Schwefelbarium** in der Landwirtschaft. C. P. Chalap. Frankr. 362 967. (Ert. 19.—23./4.)

Herstellung von reinem **Schwefeldioxyd** und **Glaubersalz.** Garroway. Engl. 11 986 1905. (Veröffentl. 10./5.)

Verfahren zum Färben mittels **Schwefelfarben.** (By). Frankr. 363 028. (Ert. 19.—23./4.)

Schwefelfarbstoff und Verfahren zur Herstellung desselben. A. Schmidt. Amer. 818 980. Übertr. (M). (Veröffentl. 24./4.)

Verfahren zur Behandlung komplexer, Zink enthaltender **Schwefelmineralien.** W. G. Rumbold und G. Patchin. Frankr. 363 025. (Ert. 19.—23./4.)

Verfahren und Apparat zum Reinigen von **Schwefelsäure.** The United Alkali Co., Ltd., Liverpool. Belg. 190 652. (Ert. 31./3.)

Herstellung eines vollständig explodierenden, brisanten **Sprengstoffes.** Hans von Dahmen, Wien. Amer. 818 939. (Veröffentl. 24./4.)

Verfahren und Apparat zur Herstellung von **Stäben** aus künstlichen Steinen und dgl. Hermann & Herzfelder. Engl. 23 418/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung von **Stickstoff-Sauerstoffverbindungen** mittels Elektrizität. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H. Engl. 8721/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Reinigung von **Sulfitabfallaugen.** B. Kampfmiller, Henner i.W. Belg. 190 741. (Ert. 31./3.)

Färben, Einweichen und Behandeln von **Textilmaterial** mit Flüssigkeiten und Apparat hierzu. Otto, Jula und Curt Obermayer. Engl. 17 568/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung eines Mittels zur Zerstörung schädlicher **Tiere** und **Insekten.** K. von Franczia-Kiss, Budapest. Belg. 190 749. (Ert. 31./3.)

Behandeln von gipshaltigem **Ton.** Keizo Sakurai, San Francisco, Kal. Amer. 818 124. (Veröffentl. 17./4.)

Herstellung von **Trypsinzymogen.** W. Hofmann. Frankr. 362 615. (Ert. 9.—18./4.)

Apparat zur Behandlung von Flüssigkeiten und halbflüssigen Stoffen zum **Verdampfen,** Destillieren, Konzentrieren. Theisen. Engl. 19 385/1905. (Veröffentl. 17./5.)

Vulkanisierapparat und Vorrichtung zur Bestimmung der Temperatur desselben. Byrom. Engl. 14 439/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Apparat zur Reinigung von **Wasser.** C. Schmidt. Frankr. 363 993. (Ert. 19. bis 23./4.)

Desgleichen. H. Riensch. Frankr. Zus. 5904/314 450. (Ert. 19.—23./4.)

Wasserdichtmachende Masse. Shepherd. Engl. 17 057/1905. (Veröffentl. 10./5.)

Herstellung **zelluloidähnlicher Massen.** C. Claessen, Berlin. Belg. 190 920. (Ert. 31./3.)

Unentzündliches Material aus nicht nitrierter Zellulose zum **Zelluloidersatz.** C. Trocquenet. Frankr. 362 989. (Ert. 19.—23./4.)

Zellulosekapsel für Flaschenverschlüsse. Soc. Française de la Viscose. Frankr. 362 881. (Ert. 9.—18./4.)

Herstellung von **Zink.** Fritsch und E. Nonnast. Frankr. 363 036. (Ert. 19. bis 23./4.)

Reinigen von **Zuckersäften.** R. J. Thomas und W. F. S. Howe, Mossman. Ung. I. 765. (Einspr. 21./6.)

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig-R

Der Tod hat eine schmerzliche Lücke in die Reihen unserer Mitglieder gerissen. Am Montag, den 28. Mai verschied

Dr. RUDOLF KNIETSCH

Direktor der
Badischen Anilin- und Soda-Fabrik
Ludwigshafen

Inhaber der Liebigdenkmünze des Vereins deutscher Chemiker.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 22.** **1. Juni 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

A. Neuburger: Die Apparate zur Verwertung des Luftstickstoffs 977.
W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905 985.
H. Ost: Studien über Zelluloseacetate 993.
Der Chemikalienmarkt in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1905 1000.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 1004; — Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 1011.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Seifenfabrikation in Japan; — Verhandlungen der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen und des Ausschusses der Verkehrsinteressenten 1012; — Berlin; — Essen; — Halle; — Mannheim 1013; — Handelsnotizen 1014; — Dividenden 1015; — Aus anderen Vereinen: XIII. Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft zu Dresden 1016; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1020; — Patentlisten 1021.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Dr. Hinrichsen: Theorie der Lösungen 1024.
Hauptversammlung in Nürnberg: Tagesordnung der Abteilung für Mineralölchemie.

Die Apparate zur Verwertung des Luftstickstoffs.

Von Dr. ALBERT NEUBURGER-Berlin.

(Eingeg. d. 24.3. 1906.)

In Ergänzung der bereits früher in dieser Zeitschrift[1]) gemachten Ausführungen über die Verwertung des Luftstickstoffs seien nachstehend noch die zu diesem Zwecke konstruierten Apparate besprochen.

Ihre Zahl ist eine sehr große und durch immer neue Vorschläge in ständigem Wachsen begriffen. Da unter allen diesen Vorschlägen und Konstruktionen aber nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl eine besondere Eigenart des Gedankens aufweist oder im Betriebe erprobt wurde, so sollen in nachstehenden Zeilen auch nur diejenigen Apparate Beachtung finden, denen entweder eine prinzipielle Bedeutung zukommt, oder über die Betriebserfahrungen vorliegen.

Zu den Apparaten der ersteren Art gehört der von A. Naville, P. A. Guye und Ch. E. Guye[2]). Er ist deshalb bemerkenswert, weil er sich auf einer Anzahl von Voraussetzungen aufbaut, deren Richtigkeit erst durch die spätere theoretische Erkenntnis ihre Bestätigung gefunden hat. Es wird hier durch die Anordnung der Apparatur das für das Zustandekommen einer erhöhten Stickoxydkonzentration nötige Temperaturgefälle in einer auf empirischem Wege gefundenen Weise erzeugt, die erst volle zehn Jahre später durch die Nernstschen Untersuchungen[3]) als im Prinzipe richtig bestätigt wird. Die Grundlage zur Konstruktion des Apparates bildete die bereits damals bekannte Tatsache, daß der elektrische Funke die durch ihn gebildeten Produkte sehr schnell wieder zersetzt.

Es soll deshalb bei diesem Apparate das der Einwirkung des elektrischen Funkens unterworfene Gas beständig und schnell erneuert, ferner das erzeugte Produkt rasch der zersetzenden Wirkung des Funkens entzogen, und endlich die gesamte Gasmasse gezwungen werden, in die unmittelbare Nähe des elektrischen Funkens zu gelangen. Durch den Ersatz des von Bunsen und Kolbe[4]) angewendeten Knallgasgemisches durch einen im raschen Luftstrom überspringenden elektrischen Funken wird hier ein heißkalter Raum erzeugt, ohne daß zunächst erkannt wird, daß der allseitig von kühler Luft umgebene Funke die Bedingungen des heißkalten Raums erfüllt. Ist daher bei diesem Apparat das Prinzip, auf dem er sich aufbaut, als ein zweifellos richtiges zu bezeichnen, so läßt die Ausführung um so mehr zu wünschen übrig, denn in seiner einfachsten Form besteht er wiederum wie bei Bunsen und Kolbe in einem Eudiometerrohr, in das zwei Drähte hineinragen, zwischen denen der Funke überspringen soll. Eine Verbesserung (Abb. 1) zum Zweck, die gesamte Luftmenge in die unmittelbare Nähe des elektrischen Funkens zu bringen, besteht in einer Einschnürung A, unter-

[1]) Diese Z. 18, 1761 (1905).
[2]) D. R. P. 88 320.
[3]) Nachr. v. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1904, 261.
[4]) Liebigs Ann. 39, 208 (1846).

halb der beiden Poldrähte B und C und eine für die Verarbeitung größerer Gasmassen, also für den technischen Betrieb eingerichtete Konstruktion des Apparates ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Bei derselben sollen eine große Anzahl von Funken gleichzeitig auf ein und denselben Gasstrom einwirken. Zu diesem Zwecke wird zwischen zwei Kohlenenden B und C, die auf röhrenförmigen Isolatoren E befestigt sind, eine gewisse Anzahl Zwischenleiter, wie z. B. B', C' und B'', C'', welche ebenfalls isoliert und in entsprechender Entfernungen von den Polenden stehen, eingeschaltet, um eine Funkenbildung zu bewirken. Diese Polenden und Zwischenleiter sind röhrenförmig und werden am besten T-förmig gebildet und mit einem gemeinsamen Abzugs- oder Zuleitungsrohr verbunden. Sie sind von einer Glocke A mit Leitungskanal A' umgeben, durch den die zu behandelnden Gase in die Glocke A eingeführt werden, während die Reaktionsprodukte durch die röhrenförmigen Polenden und Leiter und durch die Hauptleitung D entweichen können. Auf diese Weise soll die gesamte Gasmasse in den Wirkungsbereich des elektrischen Funkens gelangen, und es werden die Reaktionsprodukte dann nach geeigneten Absorptionsvorrichtungen abgeführt.

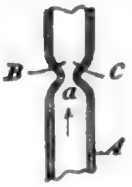


Abb. 1.

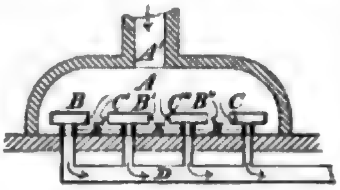


Abb. 2.

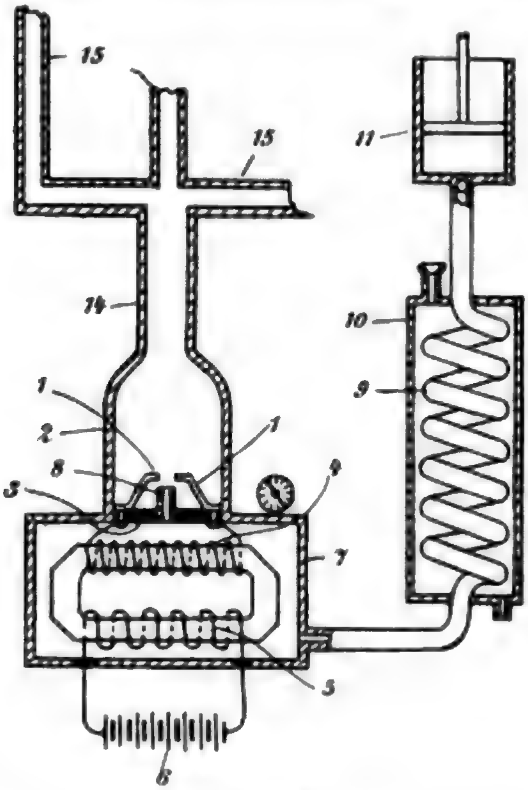


Abb. 3.

Es mag noch besonders hervorgehoben werden, daß dieser bereits im Jahre 1895 konstruierte Apparat, wie von seinen Erfindern eigens hervorgehoben ist, zur Herstellung von Salpetersäure aus feuchter Luft dienen soll. Auch die Angabe, daß die Luft feucht sein soll, stimmt mit den viel später von Lepel[5]) gefundenen Tatsachen überein.

Als eine Art von weiterer Ausgestaltung des vorstehend beschriebenen Apparates muß der von Werner[6]) bezeichnet werden, bei dem das Temperaturgefälle noch dadurch vergrößert werden soll, daß durch die Ausdehnung komprimierter Luft an und in der elektrischen Flamme eine rasche Abkühlung bewirkt wird; die durch diese Ausdehnung erfolgende Abkühlung soll aber außerdem noch, um eine bessere Ausnutzung der zum Komprimieren aufgewendeten Energie herbeizuführen, zur Kühlung des Transformators dienen, in welchem der zur Erzeugung des Flammbogens nötige Strom auf die entsprechende Spannung gebracht wird. Zur Erreichung dieser beiden Zwecke ist dem Apparate die Anordnung gegeben, wie sie aus Abb. 3 hervorgeht. In dieser bezeichnet die Zahl 1 die beiden Polenden, zwischen denen der Flammbogen entsteht. Dieser selbst ist in eine Reaktionskammer 2 eingeschlossen, zu der die bei 3 isolierten Polenden von den Enden der Sekundärwicklung 4 eines Transformators zugeführt werden. Die Primärwicklung 5 desselben steht mit der Elektrizitätsquelle 6 in Verbindung. Unterhalb der Kammer 2 befindet sich eine zweite Kammer 7, in der der Transformator aufgestellt ist, und die gleichzeitig

Abb. 4.

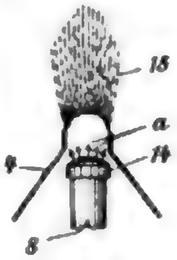


Abb. 5.

als Vorratsbehälter für die unter Druck befindliche Luft dient, ehe sie in den Reaktionsraum 2 gelangt. Im Boden des letzteren befindet sich eine Düse 8, die die Verbindung mit der darunter liegenden Vorratskammer herstellt und so angebracht ist, daß die Luft aus ihr in den Raum zwischen den beiden Polenden strömt. Die Luft wird der Kammer 7 durch die Zuleitung 9 zugeführt, die durch einen Wasserbehälter 10 oder eine andere passende Kühleinrichtung hindurchführt. Zur Kompression dient die Luftpumpe 11.

Die Wirkungsweise geht aus dieser Beschreibung klar hervor und bedarf keiner weiteren Erörterung. Hingegen dürfte es angebracht sein, über den wichtigsten Punkt, nämlich über die Kühlung der Flamme resp. den heißkalten Raum und das Temperaturgefälle noch einige Betrachtungen anzustellen. Über die Wirkung in der Flamme selbst macht Werner auf Grund seiner Beobachtungen besondere Angaben, und diese Wirkung ist in den Abb. 4 und 5 dargestellt. Abb. 4 zeigt den Flammbogen in normalem Zustand; unter demselben ist, um eine bessere Verteilung des Luftquantums auf ihn herbeizu-

[5]) Elektrochem. Zeitschr. 10, 282 (1903). von Lepel, Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, Greifswald 1903.

[6]) Amerikan. Patente 777 990 und 777 991.

Digitized by Google

führen, eine nach Art der Brausen konstruierte Düse angebracht. Abb. 5 hingegen zeigt die Form des Lichtbogens, wenn die Luft unter Expansion gegen ihn strömt. Es zeigt sich hierbei, daß derselbe in der Richtung der Luftströmung verlängert, und daß dadurch eine länger andauernde Berührung zwischen Luft und Flammbogen herbeigeführt wird. Trotz der Kühlung der Luft wird also infolgedessen die Forderung des heißkalten Raums nicht in idealer Weise erfüllt, und es ist leicht einzusehen, daß in dieser in der Strömungsrichtung der Luft künstlich in die Länge gezogenen Flamme eine teilweise Wiederzersetzung der gebildeten Oxydationsprodukte stattfinden muß.

Im Gegensatze zu Werner haben dann andere Autoren den Flammbogen nicht in der Längsrichtung des Luftstroms zu vergrößern gesucht, sondern in der Querrichtung, und es resultieren so Konstruktionen, die darauf hinzielen, einen dünnen, aber lang ausgezogenen Bogen zu erzeugen. Bei dem Apparate der Société Anonyme des Etudes Electrochimiques zu Genf[7]) wird dieser Effekt durch Verwendung von Elektroden erreicht, die nach Art der Hörnerblitzableiter ausgestaltet sind. Außer diesem Effekt soll aber noch ein zweiter erzielt werden. Nach den Erfahrungen der genannten Gesellschaft verringert sich nämlich die Stabilität des Bogens rasch mit der Verringerung der Stromintensität, so daß er schon bei geringen Störungen, wie einer unbeträchtlichen Schwankung der Spannung oder Vermehrung der Luftgeschwindigkeit ausgelöscht wird. Die Hörnerelektroden haben also gleichzeitig den Zweck, die Länge des Bogens den Spannungschwankungen und den sonstigen Verhältnissen anzupassen und so sein Auslöschen zu verhindern. Sinkt die Spannung, so verringert sich die Bogenlänge von selbst dadurch, daß der Bogen an eine Stelle geringerer Elektrodendistanz herabgleitet. Steigt sie hingegen, so sucht er eine der Steigerung entsprechende Stelle größerer Distanz auf. Ein weiterer Vorzug der in Abb. 6 dargestellten Einrichtung soll darin bestehen, daß die Hörnerelektroden ab, ab. In einem senkrechten Zylinder angebracht werden, der als Kamin wirkt. Die zu behandelnde Luft wird von unten eingeführt und steigt, durch den Flammbogen erhitzt, von selbst in die Höhe, wodurch ein natürlicher Zug entsteht, durch den gleichzeitig der Bogen nach oben geführt und auf diese Weise senkrecht zur Luftrichtung auf eine größere Distanz ausgezogen, also verlängert wird, so daß er selbst dünner, das mit ihm in Berührung kommende Luftquantum hingegen verhältnismäßig größer wird. Wird der Bogen ausgelöscht, so findet keine Erhitzung der Gase mehr statt, der Zug im Zylinder hört auf, und der Bogen bildet sich von neuem an einer tiefer gelegenen Stelle. Die Abb. 6 bedarf nach den vorstehenden Ausführungen wohl weiter keiner Erklärung.

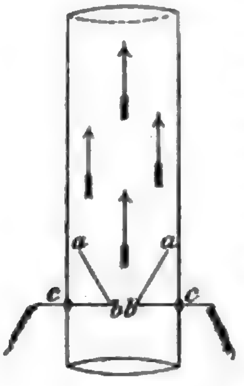


Abb. 6.

[7]) Brit. Patent 13 952/1904.

Eines anderen Verfahrens zum Ausziehen der Lichtbögen bedient sich Petersson[8]). Auch sein Apparat besitzt einen Reaktionsraum, in dem Elektroden vorgesehen sind, die eine solche Form haben, daß zwischen ihnen eingeleitete Lichtbögen durch die Gasmasse verschoben werden können. Im Gegensatz zu der eben beschriebenen Konstruktion der Société Anonyme des Etudes Electrochimiques reguliert sich der Flammbogen jedoch nicht selbst, sondern der Apparat besitzt Einrichtungen, um die elektrodynamische Wirkung, die von dem Flammbogenstrom auf die Elektroden resp. den Bogen selbst ausgeübt wird, zu verstärken. Der Apparat (Abb. 6) besitzt eine Reaktionskammer a, die mit Öffnungen b und c für den Ein- bzw. Austritt der Gase versehen ist. Die durch die Wandungen der Reaktionskammer isoliert hindurch geführten Elektroden d, d sind in einer Form in der Reaktionskammer angebracht, die der der Hörnerelektroden nahe kommt, insbesondere trifft dies auf die Teile e, derselben zu. An dem Punkte f hingegen sind die Elektroden einander genähert, um die Entstehung des Lichtbogens einzuleiten. Der Bogen, der seiner Natur nach zur Klasse der beweglichen Leiter gehört, gleitet sofort nach seiner Enstte hung infolge der elektrodynamischen Wirkung, die der aus den festen Elektroden gebildete Teil der Strombahn auf ihn ausübt, an diesen Elektroden in die Höhe. Diese elektrodynamische Wirkung muß unter allen Umständen so groß sein, daß sie den Bogen von der Wirkung der erwärmten Gase unabhängig macht. Dies wird dadurch erzielt, daß jede Elektrode für sich von einer besonderen Dynamomaschine g u. g gespeist wird, in deren Stromkreis sie eingeschaltet ist. Es wirken

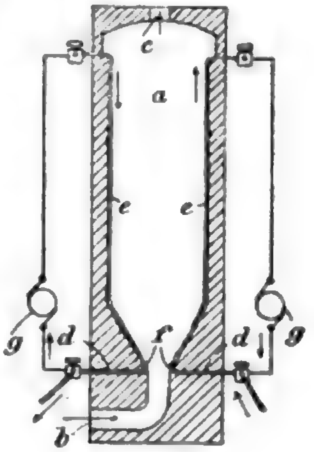


Abb. 7.

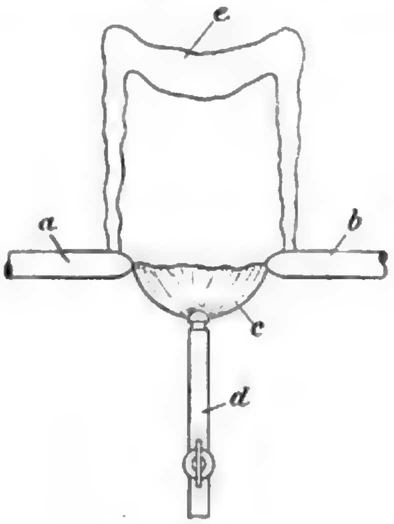


Abb. 8.

[8]) Schwei Patent 32 891. z.

dann gemäß den elektrodynamischen Gesetzen die auf die Bögen wirkenden Kräfte konstant aufeinander nach der einen oder anderen Richtung und es werden dann auch die Lichtbögen in der

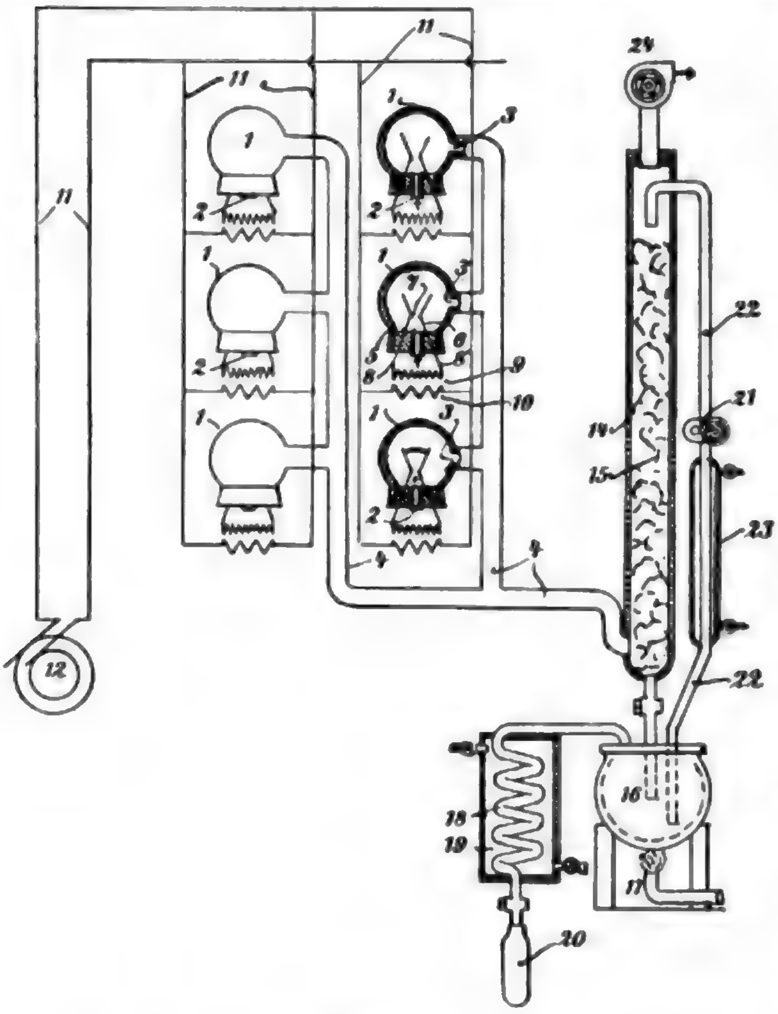


Abb. 9.

einen oder anderen Richtung verschoben, und zwar derart, daß die erwärmte Gasmasse auf sie keinerlei Einfluß mehr auszuüben vermag. Der Apparat kann noch besondere Ausgestaltungen für Wechselströme erhalten.

Die Ausziehung der Lichtbögen läßt sich jedoch auch noch nach verschiedenen anderen Prinzipien erreichen wobei die Art des Bogens selbst eine wesentliche Rolle spielt. So ist bei Wechselstromflammenbogen bei jedem Stromwechsel die zur jedesmaligen Überbrückung des Raums zwischen den Elektroden nötige Spannung eine wesentlich höhere, als diejenige, welche die Flamme bis zum neuen Wechsel unterhält. Es liegt somit die Gefahr des Kurzschlusses in der Flamme selbst nahe, und um ihn zu vermeiden, schaltet man in Serie mit den Flammbögen Widerstände ein, die die Stromstärke begrenzen. Sie nehmen also während jeder halben Periode und zwar während eines beträchtlichen Teils derselben den größten Teil des Spannungsabfalls auf. Die Verwendung dieser Widerstände bringt mancherlei Unzuträglichkeiten mit sich, denn die Ohm schen Widerstände verursachen zu große Energieverluste, Induktionswiderstände hingegen werden die Ursache großer Phasenverschiebung. Will man diese Phasenverschiebungen vermeiden und doch eine große und lang ausgezogene Flammenstrecke erzielen, so liegt der Gedanke nahe, den Durchschlagswiderstand der Luft herab zu setzen.

Moscicki[9]) bewirkt diese Verringerung des Luftwiderstands dadurch, daß er, wie Abb. 8 zeigt, zwischen die Elektroden a und b die Flamme c eines Gasbrenners einschaltet. Nach seinen Angaben soll durch diese Anordnung ein Wechselstrom von 50 Perioden pro Sekunde und 4000 Volt Spannung schon bei einer geringen Stromstärke einen Elektrodenabstand von 6 cm überbrücken. Die Einschaltung eines Induktionswiderstands in Serie mit der Flamme wird dadurch zwar nicht ganz vermieden, derselbe kann jedoch sehr klein bemessen werden. — Das, was bei dieser Anordnung am ehesten Bedenken erregen muß, ist der Umstand, daß sich die Verbrennungsprodukte der Flamme den gebildeten Stickoxyden beimengen und dann das Endprodukt verunreinigen können. Über diese Verhältnisse macht Moscicki keinerlei nähere Angaben, und er bemerkt nur, daß die durch die Gasflamme verursachte Sauerstoffverarmung der Luft ohne Bedeutung zu der großen Luftmenge sei, die der Flamme zugeführt wird. Auch wird die Form des Flammbogens eine solche, daß eine Trennung desselben von der Gasflamme eintritt.

An die eben besprochenen Einrichtungen, die eine Verlängerung des Flammbogens mit Hilfe elektrischer oder thermischer Einflüsse bezwecken, schließen sich solche an, bei denen die Verlängerung auf mechanischem Wege bewirkt werden soll. Die ersten in größerem Maßstab ausgeführten derartigen Apparate wurden von der Atmospheric Products Company in Niagara Falls

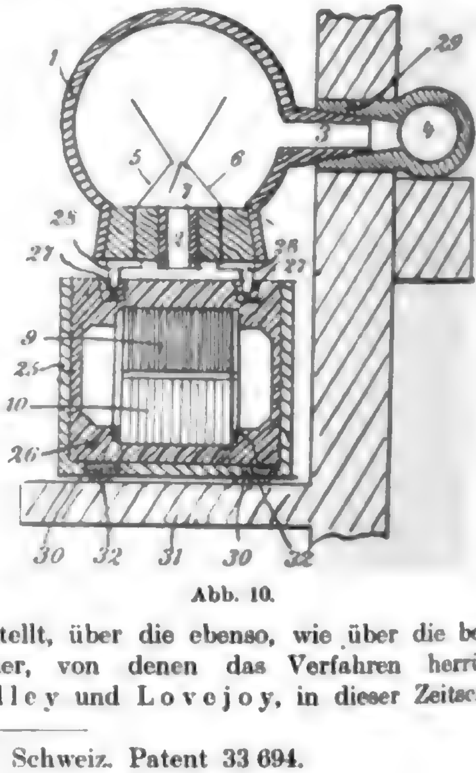


Abb. 10.

hergestellt, über die ebenso, wie über die beiden Erfinder, von denen das Verfahren herrührt, Bradley und Lovejoy, in dieser Zeitschrift

[9]) Schweiz. Patent 33 694.

bereits eingehender berichtet wurde[10]). In Ergänzung der damaligen Mitteilungen sei in bezug auf die von der Gesellschaft verwendeten Apparate folgendes angeführt, wobei zu bemerken ist, daß diese Apparate vielfach anregend und vorbildlich gewirkt haben:

Wenn wir von dem kurz vorher konstruierten und ebenfalls sogleich zu besprechenden Apparat von Mac Dougall absehen, dessen einzelne Details infolge verschiedener Umstände erst später allgemeiner bekannt wurden, so kann man die Apparate der Atmospheric Products Company wohl mit Recht als diejenigen bezeichnen, die gewissermaßen eine Ära von Konstruktionen einleiteten, die wir als „Stromverteilungsapparate" bezeichnen möchten.

Um unter Verwendung einer einzigen Energiequelle möglichst viele, möglichst dünne und möglichst lange Bogen zu erhalten, wurde von Bradley und Lovejoy der Strom geteilt. Hierbei ergab sich jedoch infolge der hohen Spannung, die sich für die Entstehung des Flammbogens als nötig erwies, eine Anzahl von Schwierigkeiten. Um zu verhindern, daß ein Bogen infolge irgend welcher Umstände als Kurzschluß wirkt und dadurch die anderen zum Verlöschen bringt, muß Parallelschaltung in Verbindung mit der Anordnung von Drosselspulen zur Verwendung gelangen. Die Drosselspulen wirken bei Energieschwankungen ausgleichend. Ein wesentliches Moment der Einrichtungen besteht ferner in Vorrichtungen, die den Bogen sofort nach seiner Entstehung möglichst dehnen, bis er verlöscht, worauf dann ein neuer Bogen sich bildet, der wieder gedehnt, abermals zum Verlöschen gebracht wird usw.

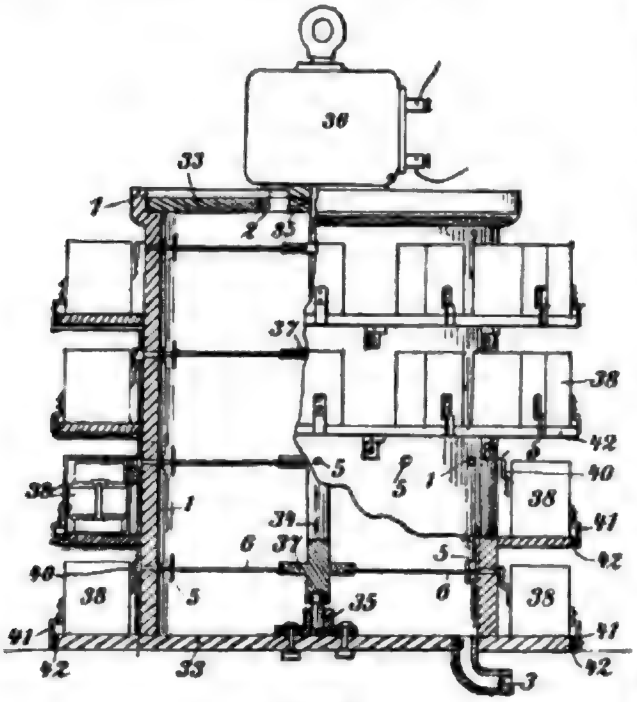


Abb. 11.

Auch bei der Atmospheric Products Company kamen zuerst und zwar in dem in Abb. 9 dargestellten Apparate, dessen Reaktionsgefässe in Abb. 10 nochmals gesondert widergegeben sind, Hörnerelektroden (5 und 6) zur Verwendung, die in einer Anzahl von Behältern 1 angeordnet

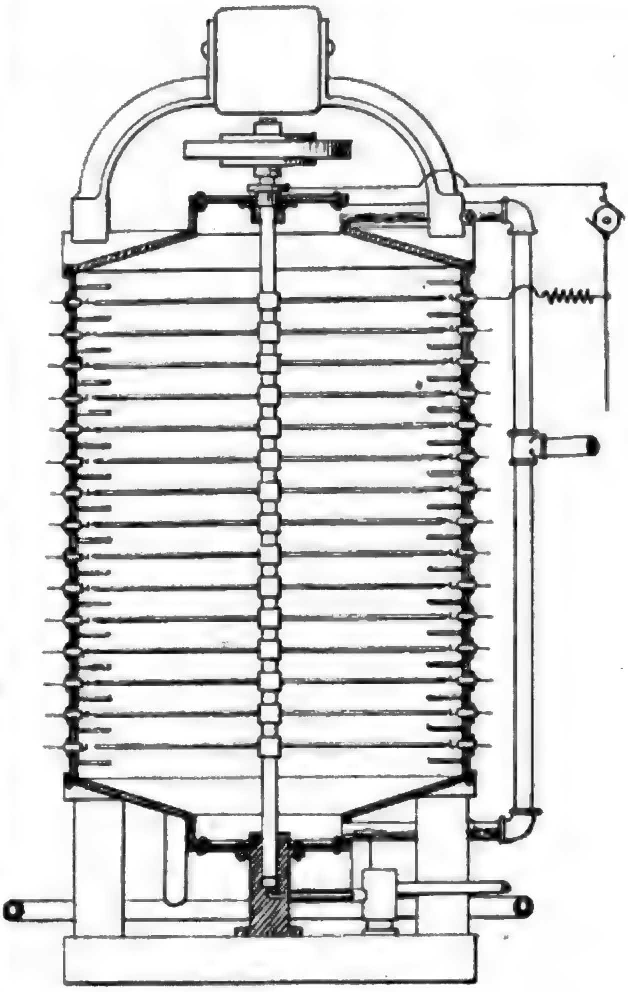


Abb. 12.

sind. Die Luft tritt in diese Behälter durch 2 ein und strömt durch 3 und 4 wieder ab. Aus 4 gelangt sie nach dem Turme 14, wo sie einem Sprühregen von Schwefelsäure entgegenströmt. Die Schwefelsäure, die innerhalb des Füllmaterials 15 die der Luft beigemengten Stickoxyde unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure aufnimmt, gelangt in den durch die Wärmequelle 17 erhitzten Kessel 16, in dem sie die absorbierten Stickoxyde abgibt, die nunmehr in einen Verflüssigungsapparat 18, 19 übergehen, um dann in den Gefäßen 20 gesammelt zu werden. Die von den Stickoxyden freie Schwefelsäure wird durch die Pumpe 21 und das Rohr 22 wieder in die Höhe gedrückt, wobei sie bei 23 einen Kühler passiert. Die Luftbewegung wird mit Hilfe des Ventilators 24 bewirkt. — Die Details der elektrotechnischen Einrichtung zeigt Abb. 10. Der Transformator 9, 10 steht in einem Gefäße 25 auf einem Brette, durch das die Zuleitungen 32 hindurchführen, die seine Primärwicklung mit der Stromquelle verbinden. In Anbetracht der hohen Spannungen ist er in eine Zementschicht 26 eingebettet, und der zwischen ihm und dieser Schicht entstehende Hohlraum kann noch mit Öl ausgefüllt werden. Die Leitungen 28 führen von der Sekundärwicklung zu den Hörnerelektroden 5 und 6.

Von der Verwendung der Hörnerelektroden ging die Atmospheric Products Com-

[10]) Diese Z. 18, 1846 (1905). Amerikan. Patent 709 867 und 709 869. Brit. Patent 8230/1901 und 14 781/1902. Österr. Patent 12 300. Schweiz. Patent 24 229.

Digitized by Google

pany jedoch unter steter Beibehaltung der durch Parallelschaltung der Flammenbögen und der Verwendung von Drosselspulen charakterisierten Stromverteilungsanlage bald ab, und es erfolgte die Konstruktion eines rotierenden Apparates, wie er in Abb. 11 dargestellt ist. Hier tritt zum ersten Male das Prinzip auf, daß die Dehnung der Lichtbogen auf rein mechanischem Wege dadurch erfolgt, daß die eine Elektrode fest liegt, während die andere an ihr vorbeigeführt wird. Die festliegende Elektroden sind in der Figur mit 5 bezeichnet, die rotierenden mit 6. Sie rotieren um die in den Lagern ruhende Welle 34, die vom Motor 36 angetrieben wird. Ihre Befestigung auf dieser Welle erfolgt mit Hilfe von Scheiben 37. Jede der Elektroden 5 ist mit einer Drosselspule 38 verbunden, und beide sind in einem Gleichstromkreis parallel geschaltet, in den auch die Welle 34 eingeschaltet ist, von der aus der Strom den rotierenden Elektroden zugeführt wird. rotierenden Elektroden aufsitzen. Ist der Strom geschlossen, und rotiert die Welle, so entstehen zwischen festsitzenden und rotierenden Elektroden ununterbrochen Tausende von Lichtbögen, die sofort, wenn sie das Maximum der Dehnung erreicht haben, wieder verlöschen. Die Luft wird durch ein sich teilendes Rohr von beiden Enden der Trommel aus zugeführt und strömt durch Schlitze in der Trommelwandung wieder ab, von wo aus sie in Sammelkanäle gelangt. Im Innern der Trommel herrscht, da die Luft durch Kompressoren eingepreßt wird, ein erhöhter Druck.

Über die Betriebsergebnisse ist zu bemerken, daß nach Angaben der Erfinder[11]) 19,5 cbm Luft pro Stunde durch den Apparat hindurchgetrieben wurden, die nach dem Passieren des Apparates $2^1/_2$—3% Stickoxyd enthielt, so daß sich die Menge der in einer Stunde erzeugten Stickoxyde auf etwa 640 g belief. Bei 500 Umdrehungen in der

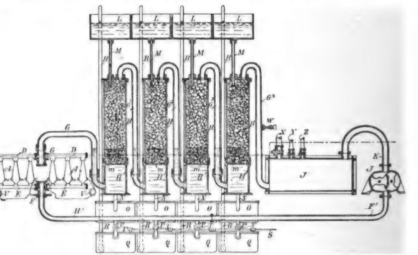


Abb. 13.

Wir übergehen alle übrigen unwesentlichen Details des Apparats, der mit Vorrichtungen zum Einsetzen und Ausbessern der Drosselspulen usw. ausgestattet ist, und bemerken nur, daß mit demselben durch Anbringung einer entsprechenden Anzahl von beweglichen Elektroden bis zu 1000 Bogen pro Sekunde gebildet, gedehnt und wieder verlöscht werden konnten. Aus diesem Apparat ging dann durch weitere Verbesserung derjenige hervor, der die Grundlage des letzten Betriebes bildete, und der in Abb. 12 wiedergegeben ist. Er besteht aus einer großen zylindrischen Trommel, an deren Umfang die feststehenden Elektroden in Form von Metallspitzen angebracht sind. Sie sind von der Trommelwand durch Porzellanröhrchen isoliert und werden durch die bereits beschriebene Art der Stromverteilung mit dem Stromnetze verbunden. Durch die Längsachse der Trommel hindurch geht eine rotierende und durch Stopfbüchsen sehr gut abgedichtete Welle, auf der die Minute entstanden 414 000 Flammbogen. Die Lufttemperatur wurde während des Prozesses auf etwa 80° gehalten. Die aus dem Apparat tretenden Gase gelangten in ein eisernes Reservoir und hernach in einen mit Koks gefüllten Skrubberturm, in dem sie entweder zum Zwecke der Säuregewinnung mit Wasser oder zum Zwecke der Salpetergewinnung mit verd. Kali- oder Natrionlauge in Berührung traten. Über das Schicksal der Gesellschaft haben wir bereits in dieser Zeitschrift berichtet, und es sei ergänzend nur noch bemerkt, daß eine Rentabilität in erster Linie aus dem Grunde nicht zu erzielen war, weil der für die Rotation der Trommel mit der nötigen Geschwindigkeit erforderliche Kraftbedarf sich als zu hoch erwies.

Eine Stromverteilungsanlage, bei der konstante Flammbögen zur Verwendung gelangen, ist die von

[11]) Electrochem. Industry 1902.

Digitized by Google

Mac Dougall[12]). Sie ist in Abb. 13 wiedergegeben. Bei ihr werden in einer Anzahl konischer Gefäße A mit Hilfe einer Dynamomaschine V, eventuell unter Verwendung von Transformatoren, hochgespannte Wechselströme erzeugt. Der Abstand der Elektroden ist regulierbar, so daß die unerwünschte Funkenbildung durch entsprechendes Einstellen derselben vermieden werden kann. Eine gemeinsame Luftleitung E führt den Reaktionsgefäßen A die zu behandelnde Luft zu, die dann durch ein Sammelrohr B nach der Hauptleitung G abströmt, die sie wiederum den Kondensationsvorrichtungen zubringt. Diese bestehen aus einer Anzahl von Türmen, deren obere Teile H mit Füllmaterial gefüllt sind, während die unteren

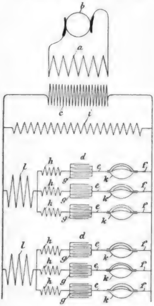


Abb. 14.

Teile H′ als Sammelgefäße dienen. Aus den Kondensationsvorrichtungen gelangt die Luft nach einem Reservoir I, wo sie durch die Düsen X, Y, Z eventuell mit Frischluft gemischt werden kann, um dann durch die doppelt wirkende Pumpe J angesaugt und durch F′ H′ von neuem nach den Reaktionsgefäßen gedrückt zu werden. Es ist interessant, daß der eigentümliche Gedanke, die verbrauchte Luft, eventuell mit Frischluft gemischt, wieder den Flammenbogen zuzuführen, sich bei den verschiedenen Apparatekonstruktionen des öfteren wieder findet. Er muß als ein vollkommen deplazierter bezeichnet werden, denn einesteils kostet ja Luft bekanntlich nichts, und es ist deshalb vollkommen unnötig, sie möglichst auszunutzen, und andererseits enthält die verbrauchte Luft, da die Stickoxyde, wie Stavenhagen[13]) nachgewiesen hat, niemals völlig absorbierbar sind, stets noch einen Anteil von solchen, die im Flammbogen eine Rückzersetzung erfahren, wodurch ein Teil der Energie desselben nutzlos verloren geht.

Ebenfalls mit konstanten Flammbögen arbeitet das Initiativkomitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten in Freiburg (Schweiz), dessen von v. Kowalski konstruierte Stromverteilungsanlage eine ganze Anzahl sehr interessanter Details aufweist[14]). Bei dieser Anlage soll vor allem eine möglichst hohe Frequenz der Wechsel erzeugt werden, die wenigstens 6000 pro Sekunde betragen sollen, wobei es aber erwünscht ist, daß sie noch höher, nämlich bis zu 10 000 ansteigen. Nach den Untersuchungen von v. Kowalski soll nämlich zusammen mit der Frequenz auch die Ausbeute an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen steigen.

Auch bei dem Verfahren des Initiativkomitees wird Parallelschaltung verwendet, und es sind in

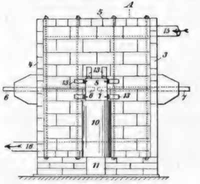


Abb. 15.

jedem Stromkreis eine Anzahl von Entladestrecken vorgesehen, die unter sich wieder Abteilungen bilden, von denen jede mit einem in Serie zu den Entladeelektroden geschalteten Kondensator ausgestattet ist. In jeder Abteilung finden dann elektrische Oszillationen statt, die im Verhältnis zu der Länge des Stromkreises stehen, der durch die parallel geschalteten Abteilungen gebildet wird. Zur Regulierung der Frequenz dieser Oszillationen dienen zwei Kondensatoren, die in diesen Stromkreis in Serie geschaltet sind. Trotzdem würde die Frequenz eine zu große Höhe erreichen, wenn nicht noch in jeder Abteilung eine kleine Selbstinduktionsspule angeordnet wäre, die in Serie mit den Elektroden und dem Kondensator geschaltet ist und die Frequenz auf das erwünschte Maß von 6000—10 000 Wechseln in der Sekunde zurückführt.

Die Anordnung der Apparatur ist nun die folgende (Abb. 14). Der aus der Wechselstromquelle b kommende Strom gelangt zunächst in die Primärwicklung a eines Transformators aus dessen Sekundärwicklung c er mit der nötigen hohen Spannung

[12]) Brit. Patent 4643/1899. Österr. Patent 2805. Schweiz. Patent 20 092.

[13]) Berl. Berichte 38, 2174 (1905).

[14]) Brit. Patent 20 497/1903.

Digitized by Google

in den Arbeitsstromkreis gelangt. In diesen Arbeitsstromkreis sind die Entladungstrecken ef, ef, ... parallel zueinander eingeschaltet. Zu jeder derselben ist in Serie ein Kondensator g, sowie eine kleine Drosselspule a geschaltet, während eine größere Drosselspule I parallel zu sämtlichen Entladungsstrecken ef, ef .. geschaltet ist.

Die Entladungsstrecken ef, ef ... sind in Reaktionskammern k angebracht, die einerseits mit Luftzuführung andererseits mit Ableitung für die gebildeten Reaktionsprodukte versehen sind. Eine weitere größere Drosselspule l, die stets an eine Gruppe von Entladungsstrecken ef, ef ... angeschlossen ist, hat den Zweck, zu verhindern, daß die Oszillationen von hoher Frequenz, die in den Entladungsstrecken entstehen, durch den Transformator hindurchziehen. Ihr Selbstinduktionskoeffizient ist so gewählt, daß sie zwar dem vom Transformator kommenden Strom den Durchgang

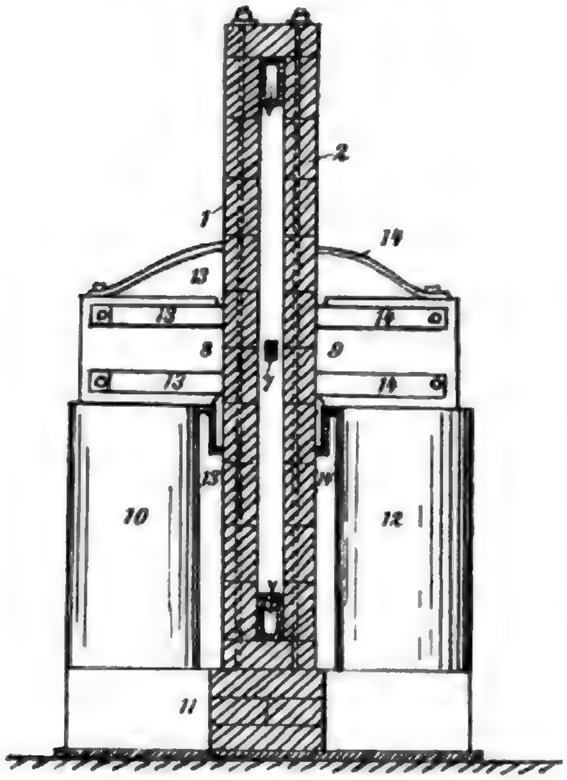


Abb. 16.

zu den Entladestrecken gestattet, daß sie aber eine rückwärtige Fortpflanzung der Oszillationen hoher Frequenz nach dem Transformator zu verhindert.

Als weitere Gruppe von Apparaten und Vorrichtungen sind diejenigen zu erwähnen, die eine Vergrößerung des Lichtbogens mit Hilfe eines magnetischen Feldes bezwecken. Birkeland und Eyde, die sich, wie bereits in dieser Zeitschrift erwähnt[15]), des magnetisch beeinflußten Lichtbogens bedienen, benutzen hierzu einen Ofen, dessen Einrichtung aus Abb. 15 und 16 hervorgeht. Er besteht aus einem durch zwei eng aneinander stehende Wände 1 und 2 gebildeten Ofenraum, der auf den anderen Seiten von den Mauern 3, 4 und 5 umschlossen wird. Durch 3 und 4 ragen die beiden Elektroden 6 und 7 in das Innere des Ofens hinein, zwischen denen der Lichtbogen entsteht. Dieser befindet sich in einem durch die beiden Elektromagneten 10 und 12, deren mit eisernen Bändern 13 und 14 versehene Polschuhe 8 und 9 in nächster Nähe des Flammbogens sich befinden, erzeugten magnetischen Felde und wird durch dieses ausgezogen und abgerissen. Die einzelnen Phasen der Bildung und des Abreissens der Bögen folgen, wie bereits in dieser Zeitschrift beschrieben, rasch aufeinander, so daß die bereits dort ausführlich geschilderten Phänomene sich zeigen. Die Elektroden sind mit Wasserkühlung versehen, und die Luft wird durch das Rohr 15 zu- durch das Rohr 16 hingegen abgeleitet, doch kann die Zu- und Ableitung auch durch besondere Öffnungen in den Ofenwänden erfolgen. Bezüglich des Verfahrens selbst verweisen wir auf das bereits früher Gesagte.

Eine andere Einrichtung zur Behandlung der Luft mittels magnetisch beeinflußter Lichtbogen rührt von Thoresen und Tharaldsen her. Bei derselben wird im Gegensatz zu dem Ofen von Birkeland und Eyde, bei dem das magnetische Feld ein unveränderliches ist, ein wanderndes magnetisches Feld erzeugt. Dies geschieht durch in gewissem Abstand voneinander befindliche mit Bewicklungen ausgerüstete, aus Eisen bestehende Körper, von denen der eine samt seiner Bewicklung so angeordnet und ausgestaltet ist, daß durch ihn das zwischen den beiden Eisenkörpern wandernde magnetische Feld erzeugt wird. Die Bewicklung des anderen eisernen Körpers zeigt an mindestens einer Stelle eine Unterbrechung, die in der Bahn des zweiten magnetischen Feldes liegt. An dieser Unterbrechungstelle wird der elektrische Flammbogen erzeugt, der dann mit Hilfe des wandernden magnetischen Feldes abgelenkt wird und im Zustande der Ablenkung auf an der genannten Unterbrechungsstelle vorbeigeführte Gase einwirkt.

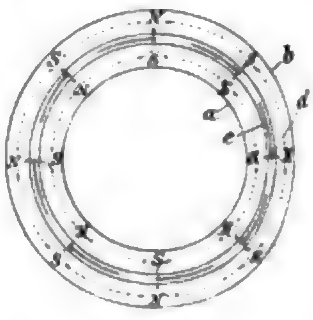


Abb. 17.

Abb. 17 gibt die ganze Einrichtung schematisch wieder, und zwar an zwei feststehenden, mit acht Polen versehenen hohlzylindrischen Eisenkernen a und b. Zwischen beiden rotiert ein achtpoliges magnetisches Feld, das durch die Wicklungsart des einen der Kerne und den durch die Wicklungen hindurchgehenden mehrphasigen Wechselstrom hervorgebracht wird. Die einer Unterbrechungsstelle benachbarten Teile der Leiter wirken als Elektroden. Es sind demnach acht Elektrodenpaare d, d vorhanden. Die ausgezogenen Bögen sind mit c bezeichnet. Der durch das rotierende magnetische Feld in der nicht mit Strom gespeisten Bewicklung induzierte Strom bildet an den Unterbrechungsstellen zwischen den Elektrodenpaaren d, d die Bogen c. Diese unterliegen in der bekannten Weise der Einwirkung des magnetischen Feldes, d. h. sie werden abgelenkt, ausgezogen und zuletzt abgerissen. Die Art und Weise der Zu- und Abführung der Luft bietet nichts Interessantes dar, und es sei nur bemerkt, daß sie an den Bewicklungen der Kerne vorbeigeführt wird.

[15]) Diese Z. 18, 1848 (1906)

Digitized by Google

wodurch einerseits eine Kühlung dieser und andererseits eine Erwärmung der Luft bewirkt werden soll. Der Apparat wird im allgemeinen mit Wechselstrom gespeist; soll die Speisung jedoch mit Gleichstrom stattfinden, so muß der innere der beiden hohlzylindrischen Eisenkerne rotierend angeordnet werden, um den beabsichtigten Effekt hervorzubringen.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905.

Von Dr. W. Fahrion.

(Eingeg. d. 17./3. 1906.)

Auch das letzte Jahr brachte wiederum eine Reihe von Veröffentlichungen vorwiegend analytischen Inhalts. Von den Nahrungsmittelchemikern wurde hauptsächlich über den Nachweis des Kokosfetts in der Butter gearbeitet, für die technische Fettchemie sind in erster Linie die Arbeiten über die quantitative Bestimmung des Glycerins von Interesse. Dagegen wurde von der rein theoretischen Forschung das Gebiet der Fette nach wie vor ziemlich stiefmütterlich behandelt, trotzdem hier nicht nur Probleme ihrer Lösung harren, welche für einzelne Industriezweige, sondern auch solche, welche für die Nahrungsmittelchemie und damit für die Allgemeinheit von Bedeutung sind.

Literatur, Allgemeines.

An Stelle des verstorbenen Robert Henriques hat in der neuen (fünften) Auflage von Lunge-Böckmann, chemisch-technische Untersuchungsmethoden[1]) J. Lewkowitsch die Kapitel: Öle, Fette, Wachse, Seifen, Kerzen, Glycerin, Türkischrotöl, Firnisse und spezielle Methoden der Ölindustrie bearbeitet. — Auch D. Holde bringt in seinem Buche: Untersuchung der Mineralöle und Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel[2]) eine auf der Höhe der Zeit stehende Beschreibung der für die technische Fettanalyse maßgebenden Methoden. Derartige kurze Anleitungen bilden eine Ergänzung der Lehrbücher, vor deren Ausführlichkeit erfahrungsgemäß manche Fachgenossen zurückschrecken, welche sich nur ausnahmsweise mit der Untersuchung von Fetten zu befassen haben. — Der „Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler" hat ein „Deutsches Nahrungsmittelbuch"[3]) herausgegeben, in welchem die Bedingungen zusammengestellt sind, unter denen Nahrungsmittel als „handelsübliche, unverfälschte und nicht gesundheitsschädliche Waren" gelten sollen. Begreiflicherweise ist die Tendenz dieses Buches eine andere als diejenige der deutschen „Vereinbarungen" oder des schweizerischen „Lebensmittelbuchs", welche von Chemikern herausgegeben wurden. Dies zeigt schon der Satz, daß die Färbung eines Nahrungsmittels in der Regel als eine stoffliche Verbesserung und als eine dem Würzen verwandte Behandlung desselben anzusehen sei. Für das Kapitel: Speisefette sind noch folgende Sätze von Interesse. Die Überschreitung einer Grenzzahl nach oben oder nach unten gibt keine Berechtigung, ein Nahrungsmittel als ein verfälschtes zu bezeichnen. Bei Ölen mit Ursprungsbezeichnung ist ein Gehalt an fremden Ölen bis zu 1% nicht zu beanstanden. Es ist nicht zulässig, aus der Intensität von Farbreaktionen auf mangelnde Reinheit von Speiseölen zu schließen. (*Wie soll man dann 1% Sesam- oder Kottonöl nachweisen? D. Ref.*) — Das Kapitel: Speisefette und Öle der „Vereinbarungen" wurde durch einen Ausschuß von Nahrungsmittelchemikern einer Revision unterzogen, über deren Resultate K. Farnsteiner[4]) berichtet. Das Wesentliche wird bei den betreffenden Methoden erwähnt. — Der Beachtung wert ist eine Arbeit von Felix Hahn[5]): Beiträge zur Kenntnis der Triglyceride, weniger wegen des experimentellen Teils, welcher fast nur negative Resultate aufweist, als wegen der sorgfältigen Literaturzusammenstellung, mit Aufführung aller bis jetzt bekannten, einfachen und gemischten Mono-, Di- und Triglyceride. Es wird gezeigt, daß Berthelot schon vor 50 Jahren die Existenz gemischter Glyceride vermutet und auf die Möglichkeit der Stereoisomerie bei denselben hingewiesen hat. Als Objekte künftiger Forschungen werden genannt: Nachprüfung sämtlicher Fette auf die Art und Weise der Fettsäurebindung; Aufsuchung weiterer gemischter Triglyceride, sowie einfacher und gemischter Diglyceride, event. mit Hilfe der Hüblschen Lösung und insbesondere in der Butter; Synthese gemischter Fettsäure-di- und -triglyceride, auch auf biochemischem Wege und auch aus aromatischen und mehrbasischen Säuren; Untersuchung der Umlagerungs-, Schmelzpunkts-, Stereoisomerieverhältnisse der Triglyceride; Vergleich der Resorbierbarkeit gemischter Fettsäuretriglyceride mit derjenigen einfacher Glyceride und Verlauf der Resorption. (*Ein reichhaltiges Programm! D. Ref.*) — Nach J. E. Bloom[6]) assimiliert der menschliche Körper die Fette um so besser, je mehr sie in ihrer Zusammensetzung seinem eigenen Fett nahe stehen. Er schlägt daher vor, für Speisezwecke die natürlich vorkommenden Fette in der Art zu mischen, daß sie 86,2% Triolein, 7,8% Tripalmitin und 1,9% Tristearin enthalten, und nennt dies „blossom food preparation".

Fettextraktion, Fettbestimmung.

L. Liebermann[7]) untersuchte die Frage, ob Eiweiß und Zellulose bei der Behandlung mit Alkalien ätherlösliche Substanzen liefern. Er fand nur Spuren von solchen, so daß die vorherige Ver-

[1]) 3. Band, Julius Springer, Berlin 1905.
[2]) 2. Auflage, Julius Springer, Berlin 1905.
[3]) Carl Winter, Heidelberg 1905.

[4]) Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes „Speisefette und Öle", der „Vereinbarungen", Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 51 (1905).
[5]) Dissertation, Leipzig 1904.
[6]) Vgl. diese Z. **18**, 1952 (1905).
[7]) Arch. Physiol. **108**, 481 (1905); Ref. Chem. Centralbl. 1905, II, 415.

Digitized by Google

seifung des Fettes, wie sie Liebermann und Szekely[8]) vorgeschlagen haben, keine Fehlerquelle für die Fettextraktion bildet. Die direkte Extraktion gibt dieselbe Ausbeute wie die obige Methode nur dann, wenn sie zuerst mit Alkohol, hierauf mit Äther vorgenommen und tagelang fortgesetzt wird, und auch dann ist sie meist noch unvollständig. (*Auch ich habe, ohne die Arbeit von L. und Sz. zu kennen, den Vorschlag gemacht*[9]), *die Eiweißkörper anstatt durch Pepsin oder Säuren, durch alkoholisches Alkali in Lösung zu bringen. Praktisch angewendet, und zwar zur Fettbestimmung im Leder und im Leim, habe ich indessen das Verfahren schon früher.*[10]) *D. Ref.*)

Bei der gewichtsanalytischen Fettbestimmung in der Milch verwendet J. Bellier[11]) zum Aufsaugen der letzteren Stücke von gut gereinigtem Badeschwamm. Indessen wurde von verschiedenen Seiten[12]) darauf hingewiesen, daß die obige Methode zu niedrige Resultate liefern kann, weil in dem hornartigen Trockenrückstand der Milch das Kasein die Fettkügelchen einschließt und teilweise der Extraktion entzieht. Auch in zuckerhaltiger kondensierter Milch (Kindernahrung) ist die Fettbestimmung durch Extraktion erst durchführbar, nachdem die Substanz auf dem Wasserbad mit Essigsäure und konz. Schwefelsäure erhitzt wurde[13]). — Die Gerbersche „Acidbutyrometrie" erfreut sich großer Verbreitung und erfährt andauernd Modifikationen und Verbesserungen[14]), sie hat aber eine Konkurrenz erhalten in der „Sinacidbutyrometrie" von Sichler und Richter[15]), welche anstatt Schwefelsäure eine Lösung von Trinatriumphosphat, anstatt Amylalkohol Isobutylalkohol (Sinol) anwenden. Von den zahlreichen Meinungsäußerungen über diese neue Methode lauten indessen die meisten ablehnend. Auch Gerber[16]) selbst hat seine Methode abgeändert, indem er die Schwefelsäure durch eine 10%ige Natronlauge ersetzt, welche verschiedene Vorteile bietet. Er empfiehlt das neue Verfahren als „Alkalbutyrometrie". — Bordas und Touplain[17]) wenden die Zentrifuge auch nach dem Extrahieren mit Alkohol, Äther oder Wasser an und beschreiben ihre Methode zur Bestimmung des Fettes und der übrigen Bestandteile in Schokolade und Kakao, sowie in der Milch. — Über die Methode Gottlieb-Röse liegen wiederum eine Reihe günstiger Urteile[12]), sowie auch einige Abänderungsvorschläge[18]) vor. Daß das Ammoniak auf das Milchfett nicht verseifend wirkt, hat A. Burr[19]) konstatiert. Thomsen[12]) hat die Methode mit der Extraktionsmethode verglichen und findet übereinstimmende Resultate, falls der Trockenrückstand der Milch vor der Extraktion mit Pepsinsalzsäure behandelt wird. Der Rückstand, welchen das nach Gottlieb-Röse erhaltene Milchfett bei der Behandlung mit Äther hinterläßt, ist nach Siegfeld und Rosenbaum[12]) minimal und besteht wahrscheinlich nicht aus Lecithin (vgl. Rosengreen[20])), sondern aus einem Oxydationsprodukt desselben. — Ein von Th. Lohnstein[21]) vorgeschlagenes Galakto-Lipometer bietet nichts Neues. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Fettes, des Nichtfettes und des Wassers in der Butter behandelt sie P. Soltsien[22]) mit einem Gemisch von Aceton und Äther.

Physikalische Konstanten.

M. Rakusin[23]) empfiehlt eine Abänderung des Gintlschen Pyknometers zur Bestimmung der Dichte salbenartiger Fette. Derselbe[24]) schlägt vor, die bei den Mineralölen üblichen Untersuchungsmethoden auch auf die tierischen und pflanzlichen Öle auszudehnen. (*Etwas praktisch Brauchbares dürfte bei diesem Vorschlag kaum herauskommen. Es wird kaum jemand einfallen, ein fettes Öl in Gemischen durch seinen Flammpunkt oder seine Viskosität nachweisen zu wollen. Das Polarimeter kommt nur für das Rizinusöl in Betracht, es gibt aber einfachere Mittel zu seiner Identifizierung. Der Ref.*) — Sehr lehrreich ist ein Aufsatz von R. Wegscheider[25]) über die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr. In den seltensten Fällen hat man es mit einem scharfen Schmelzpunkt, in der Regel mit einem Temperaturintervall zu tun. Ob der Anfang oder das Ende des Schmelzens dem wahren Schmelzpunkt am nächsten liegt, hängt von verschiedenen Umständen ab. Um das Intervall möglichst klein zu gestalten, empfiehlt es sich, 10—20° unterhalb des Schmelzpunkts das Erhitzen stark zu verlangsamen und in der Nähe des Schmelzpunkts das Thermometer nur um einige Zehntelgrade pro Minute steigen zu lassen, dann wird bei reinen Substanzen das Temperaturintervall sicher innerhalb eines Grades liegen. Bei festen Lösungen ist die Angabe eines scharfen Schmelzpunkts etwas durchaus Willkürliches, ja geradezu eine falsche Wiedergabe der Tatsachen, es ist daher stets das beobachtete Intervall anzugeben. Einfüllen der geschmolzenen Substanz in das Röhrchen ist im allgemeinen nicht zu empfehlen. — Ein von A. Landsiedl[26]) empfohlener Apparat zur

[8]) Arch. Physiol. **72**, 360 (1898).
[9]) Diese Z. **16**, 74 (1903).
[10]) Chem.-Ztg. **19**, 1000 (1895); **23**, 452 (1899); diese Z. **8**, 529 (1895).
[11]) Chem. Centralbl. 1905, II, 573.
[12]) Holm und Krarup, Rep. Chem.-Ztg. **29**, 249 (1905); Thomsen, Z. physiol. Chem. **47**, 687 (1905); Siegfeld und Rosenbaum, Chem. Centralbl. 1905, II, 275.
[13]) J. B. Cochran, J. Soc. Chem. Ind. **24**, 906 (1905).
[14]) O.-R., Milch-Ztg. **34**, 291 (1905); C. Kippenberger, diese Z. **18**, 1024 (1905); Fr. Daels, Chem. Centralbl. 1905, II, 793.
[15]) Milch-Ztg. **33**, 790 (1904); Milchwirtschaftl. Centralbl. **1**, 71 (1905).
[16]) Chem.-Ztg. **29**, 1069 (1905).
[17]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1098, 1099 (1905).
[18]) A. Röhrig, Z. Unters. Nahr.- u.Genußm. **9**, 531 (1905); J. Dekker, Chem. Centralbl. 1906, I, 287.
[19]) Chem. Centralbl. 1905, II, 275.
[20]) Vgl. den Bericht für 1904, diese Z. **18**, 369 (1905).
[21]) Chem. Centralbl. 1905, I, 1114.
[22]) Chem. Revue **12**, 125 (1905).
[23]) Chem.-Ztg. **29**, 1087 (1905).
[24]) Chem.-Ztg. **29**, 690 (1905).
[25]) Chem.-Ztg. **29**, 1224 (1905).
[26]) Chem.-Ztg. **29**, 765 (1905).

Digitized by Google

Schmelzpunktbestimmung ist auch für die Fettuntersuchung von Interesse. Er ermöglicht, das Kapillarröhrchen bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur einzuführen. Als maßgebend wird der Anfangspunkt des Schmelzens betrachtet. — Als „wahren Tropfpunkt" bezeichnet L. Ubbelohde[27]) denjenigen Temperaturgrad, bei welchem ein Tropfen einer gleichmäßig erwärmten Masse unter seinem eigenen Gewicht, unbeeinflußt durch Menge und Gewicht jener Masse, abfällt. Zur Bestimmung des Tropfpunkts hat er einen kleinen Apparat konstruiert, und sollen die Fehlergrenzen nicht über 0,2° hinausgehen. (*Durch diese Neuerung erscheinen in der Tat die Übelstände der Abtropfmethode (Pohl, Finkener) beseitigt, und dürfte sie daher einer guten Aufnahme sicher sein. D. Ref.*) — K. Farnsteiner[4]) wiederholt unter eingehender Begründung seinen Vorschlag[20]), beim Arbeiten mit dem Zeißschen Butterrefraktometer unter Beseitigung des Wollnyschen Spezialthermometers zum gewöhnlichen Thermometer zurückzukehren. Als Normaltemperatur gilt für feste Fette 40, für Öle 25°. Ein bestimmtes Schema zur Bewertung der Angaben des Butterrefraktometers läßt sich zurzeit nicht aufstellen. — F. Löwe[28]) empfiehlt für das Refraktometer eine Mikrometerschraube, mit welcher das Objektiv verschoben wird, so daß auch noch die Zehntelgrade genau abgelesen werden können. — M. Tortelli[29]) hat sich nunmehr auch in deutscher Sprache ausführlich über sein Thermoleometer[20]) geäußert. Das Charakteristische ist ein Dewarscher Vakuummantel zur Vermeidung von Wärmeverlusten. Das Verhältnis der Jodzahl zum „Wärmeindex" ist bei nicht trocknenden Ölen (Jodzahl 80—90) 1,84, bei halbtrocknenden (Jodzahl 100—110) 1,55, bei trocknenden (Jodzahl 125—185) 1,55—1,41. Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure bedingen nicht eine proportionale Änderung des Wärmeindex, es ist daher nicht angängig, letzteren ganz unabhängig von der Konzentration bestimmen zu wollen, wie dies Thomson und Ballantyne vorgeschlagen haben. — Nach F. Suzzi[30]) erhält man unrichtige Maumenézahlen, wenn man zur Mäßigung der Reaktion sich stark erhitzende Öle mit Mineralöl verdünnt, man nimmt besser Olivenöl. — Hoton[31]) tritt für eine vermehrte Anwendung der kritischen Lösungstemperatur, speziell bei der Butterprüfung, ein. Dient als Lösungsmittel 90%iger Alkohol, so soll die betreffende Konstante Crismerzahl, bei 99,5%iger Essigsäure Valentazahl heißen.

Glycerin.

Eine Methode zur direkten Bestimmung des Glycerins, wobei letzteres in Substanz zur Wägung kommt, hat bis jetzt gefehlt. Nunmehr haben aber Shukoff und Schestakoff[32]) eine solche Methode ausgearbeitet. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird durch K_2CO_3 alkalisch gemacht, unterhalb 80° zum Sirup eingedampft, letzterer mit wasserfreiem Na_2SO_4 gemischt und im Soxhlet mit Aceton extrahiert. — W. Landsberger[33]) hat die Methode an Glycerinwässern und Rohglycerinen, aus der fermentativen Fettspaltung herrührend, geprüft. Die Übereinstimmung mit der Acetinmethode war im allgemeinen eine gute, in manchen Fällen gab aber die Extraktionsmethode ein beträchtlich höheres Resultat, wahrscheinlich, weil das Glycerin acetonlösliche Verunreinigungen enthielt. Außerdem erfordert sie mindestens 9 Stunden Zeit. — Auch bei der Dynamitfabrik Schlebusch[34]) wurden mit der in verschiedenen Punkten abgeänderten Extraktionsmethode etwas zu hohe Resultate erhalten. Die Hehnersche Oxydationsmethode liefert schneller gute, wenn auch im allgemeinen etwas zu niedrige Resultate. — Eine große Anzahl vergleichender Glycerinbestimmungen hat Fr. Schulze[35]) ausgeführt und zwar sowohl in Roh- und Destillationsglycerinen, als auch in Seifenunterlaugen, in Fetten und Ölen, Seifen und Glycerinpräparaten. Er kommt zu folgenden Resultaten. Die Permanganatmethode ist direkt unbrauchbar. Die Bichromatmethode gibt, wenn der Überschuß an CrO_3 zurückgemessen wird, gut übereinstimmende, aber stets zu hohe Resultate (s. o.). Wird dagegen, nach dem Vorschlag von Gantter[36]), die entwickelte Kohlensäure gemessen, so erhält man etwas zu niedrige Resultate. Trotzdem ist die volumetrische Methode für den praktischen Gebrauch und für Massenanalysen am besten geeignet, besonders, wenn die CO_2 nach der vereinfachten Methode von Schulze, d. h. mit Hilfe eines etwas modifizierten Schulze-Tiemannschen Apparates, bestimmt wird. P_2O_5 muß bei der Bichromatmethode stets abwesend sein, Versuche mit Glycerinphosphorsäure ergaben sehr stark schwankende Resultate. Auch das Acetinverfahren würde am besten ganz verlassen, es erfordert viel Zeit und ist für verd. Glycerinlösungen überhaupt nicht anwendbar. Gute Resultate gibt die Jodidmethode von Zeisel und Fanto, sie ist aber für Massenuntersuchungen zu teuer und daher hauptsächlich als Kontrolle für das volumetrische Verfahren zu empfehlen. (*Diese Resultate stehen mit den Angaben unserer Lehrbücher in auffallendem Widerspruch. Benedikt-Ulzer führt die von Schulze vollständig verworfene Permanganatmethode an erster Stelle an. Lewkowitsch hält die von Sch. ebenfalls sehr ungünstig beurteilte Acetinmethode für die beste und rät von der Jodidmethode ab, weil er damit viel zu niedrige Resultate erhielt. D. Ref.*) — K. Braun[37]) hat die Ganttersche Methode dahin abgeändert, daß er die entwickelte CO_2 in $^1/_{10}$-n. Lauge leitet, mit $BaCl_2$ fällt, das sorgfältig ausgewaschene $BaCO_3$ in $^1/_{10}$-n. HCl löst und deren Überschuß zurücktitriert. — K. Strauß[38])

[27]) Diese Z. **18**, 1220 (1905).
[28]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 15 (1905).
[29]) Chem.-Ztg. **29**, 530 (1905).
[30]) Chem. Centralbl. 1905, II, 80.
[31]) Chem. Centralbl. 1905, II, 1694.
[32]) Diese Z. **18**, 294 (1905).
[33]) Chem. Revue **12**, 150 (1905).
[34]) Diese Z. **18**, 1656 (1905).
[35]) Z. landw. Versuchsw. in Österr. **8**, 153 (1905); Chem.-Ztg. **29**, 976 (1905).
[36]) Z. anal. Chem. **34**, 421 (1895).
[37]) Chem.-Ztg. **29**, 763 (1905).
[38]) Chem.-Ztg. **29**, 1099, 1150 (1905).

Digitized by Google

weist (*mit Recht! D. Ref.*) auf die Umständlichkeit dieser Methode hin und empfiehlt seinerseits Absorption der CO_2 in dem bei Verbrennungen üblichen Kaliapparat. — Henkel und Roth[39]) verwenden zur Oxydation des Glycerins CrO_3 anstatt $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ und lassen die CO_2 in einem sehr handlichen Apparat durch Natronkalk absorbieren. Sie finden ferner, daß für reine Glycerinlösungen die von Planchon vorgeschlagene Methode (Oxydation mit festem $KMnO_4$ in saurer Lösung) bei bequemer Ausführung sehr gute Resultate gibt. Auch die Angaben über das spez. Gew., die Refraktion und das Leitvermögen reiner wässeriger Glycerinlösungen haben obige Autoren kontrolliert. Reines Glycerin erwies sich als ein vollkommener Isolator. — M. Taurel[40])empfiehlt, vor der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ die Unreinigkeiten der Rohglycerine durch Bleiessig zu fällen, dessen Überschuß durch Na_2SO_4 beseitigt wird. Auch Chloride dürfen in größerer Menge nicht vorhanden sein. Zum Nachweis von Sulfiten neben Hyposulfiten säuert man in der Kälte mit Essigsäure an, wodurch nur die Sulfite unter Entweichen von SO_2 zersetzt werden. Vor der Prüfung auf As (nach Guthzeit) müssen Sulfite und Hyposulfite durch Oxydation mit $KMnO_4$ zerstört werden. — Nach E. Schmitt[41]) enthält auch das reinste Glycerin noch geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen (Amide usw.), wahrscheinlich aus den Eiweißkörpern der Fette stammend.

Säure-, Verseifungs-, Hehnerzahl.

H. N. Mc Coy[42]) hat die Ionisationskonstante des Phenolphtaleïns bestimmt und aus dieser und den Ionisationskonstanten der Fettsäuren berechnet, daß sich die letzteren unter Anwendung obigen Indikators sehr genau titrieren lassen. Wenn die roten Alkalisalze des Phenolphtaleïns durch einen großen Alkaliüberschuß entfärbt werden, so ist dies durch Umlagerung zu erklären. Den roten Salzen liegt die chinoide Form des Phenolphtaleïns, den farblosen ein Carbinol zugrunde. — Auch F. Hildebrandt[43]) kommt durch eine große Anzahl vergleichender Versuche zu dem Resultat, daß das Phenolphtaleïn allen anderen Indikatoren vorzuziehen ist, sofern Ammoniumsalze ausgeschlossen sind und bei Anwesenheit von Carbonaten in der Hitze titriert wird. — Nach K. Braun[44]) ist die von Goldschmidt[20]) gegebene Erklärung für die Rotfärbung einer Phenolphtaleïn enthaltenden, neutralen, alkoholischen Seifenlösung beim Erhitzen ungenügend, weil die Rotfärbung auch beim nachherigen Erkalten bestehen bleibt. Er akzeptiert zwar die Hydrolyse der Seife, nimmt aber außerdem (mit Scholtz) einen ionisierenden Einfluß des Alkohols auf das rote Phenolphtaleïnsalz an, welcher beim Erhitzen proportional mit der Hydrolyse der Seife nachläßt, so daß sich neues Salz bildet. (*Meines Erachtens ist mit dieser neuen Theorie wenig geholfen. Wenn wirklich der Alkohol für sich allein imstande ist, das rote Salz zu zerlegen — auch ich habe wiederholt eine Entfärbung durch Alkoholzusatz konstatiert, bei näherem Zusehen erwies sich aber der betreffende Alkohol regelmäßig als ganz schwach sauer —, warum tritt dann diese Zerlegung, bzw. die Entfärbung der Lösung, beim Erkalten nicht wieder von neuem ein? D. Ref.*) — Nach R. Cohn[45]) läßt sich freies Alkali neben Seife (Natriumpalmitat) auch in rein wässeriger Lösung scharf titrieren. Der Endpunkt der Titration wird durch den Übergang der roten in eine blaßrosa Farbe gekennzeichnet. C. Kippenberger[46]) empfiehlt einen für die Bestimmung der Verseifungszahl geeigneten Apparat. — W. Arnold[47]) beschreibt eine kombinierte Methode, welche gestattet, mit derselben Portion Fett und unter Anwendung nur einer Bürette, Pipette, Säure und Lauge zu bestimmen: Verseifungszahl, Reichert-Meißlzahl, Polenskezahl, mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren. Zur Ermittlung der letzteren Konstante werden die nach Bestimmung der Reichert-Meißlzahl im Destillierkolben zurückgebliebenen Fettsäuren durch heißes Wasser von dem Rest flüchtiger bzw. löslicher Fettsäuren befreit und alsdann nicht ihre Säurezahl, sondern ihre Verseifungszahl bestimmt. Die so gefundenen Werte für das mittlere Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren stimmen bei Fetten mit wenig flüchtigen Fettsäuren und beim Butterfett mit den theoretisch aus den anderen Konstanten berechneten — bei diesen Rechnungen wurde der Gehalt an Unverseifbarem durchweg vernachlässigt — befriedigend überein, beim Kokosfett und bei kokosfetthaltigen Gemischen liegen sie, wie nach den Befunden von Juckenack und Pasternack[20]) zu erwarten war, höher. Im übrigen sagt die obige Konstante im wesentlichen dasselbe aus, wie die von Juckenack und Pasternack in Vorschlag gebrachte „Differenz"[20]). — G. Bornemann[48]) erörtert durch eine große Anzahl von Gleichungen den Zusammenhang zwischen Säurezahl, Verseifungszahl, Gehalt an Unverseifbarem, mittlerem Molekulargewicht des Fettes und der Fettsäuren. Die gefundenen Beziehungen sollen dazu dienen, aus den analytischen Daten einer technischen Fettsäure deren Zusammensetzung zu berechnen.

Flüchtige Fettsäuren.

C. Kippenberger[45]) empfiehlt einen Apparat, in welchem gleichzeitig aus mehreren Fettproben die flüchtigen Fettsäuren abdestilliert werden können. — Nach J. Pohlmann[49]) ist es nicht zulässig, von der Reichert-Meißlzahl 0,6—0,8 ccm in Abzug zu bringen, weil ein blinder Versuch, unter anderen Verhältnissen ausgeführt, so viel erfordert. — K. Farnsteiner[1]) schlägt vor, zur Bestimmung der Reichert-Meißlzahl die

39) Diese Z. **18**, 1936 (1905).
40) Monit. Scientif. **18**, 574 (1904); diese Z. **18**, 1271 (1905).
41) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 663 (1905).
42) Am. Chem. J. **31**, 503 (1902); diese Z. **18**, 220 (1905).
43) Chem. Centralbl. 1905, I, 1271.
44) Diese Z. **18**, 574 (1905).
45) Berl. Berichte **38**, 3781 (1905).
46) Diese Z. **18**, 1024 (1905).
47) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 201 (1905).
48) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 697 (1905).
49) Chem. Centralbl. 1905, I, 301.

Digitized by Google

Verseifung in Zukunft ausschließlich nach Leffman-Beam (d. h. mit wässeriger Natronlauge und Glycerin) vorzunehmen. Die Reichert-Meißlzahl reinen Butterfettes liegt im allgemeinen zwischen 24 und 32, die Verseifungszahl zwischen 220 und 232, aber es kommen Überschreitungen nach oben und unten vor. Zu empfehlen ist, die Reichert-Meißlzahl auf mg KOH pro 1 g Fett umzurechnen und den erhaltenen Wert von der Gesamtverseifungszahl abzuziehen. Die so erhaltene Sättigungszahl derjenigen Fettsäuren, welche nach Reichert-Meißl nicht titriert werden, schwankt beim Butterfett zwischen 190 und 205, beim Kokosfett liegt sie etwa bei 250. Bei der Methode von Juckenack und Pasternack[50]) ist auf die nicht unerheblichen Schwankungen der Werte für reines Butterfett Rücksicht zu nehmen. Am besten geeignet zum Nachweis von Kokosfett im Butterfett ist die Methode Polenske[20]). — M. Siegfeld[51]) glaubt nicht, daß die Methode Juckenack und Pasternack einen großen Fortschritt bedeutet, weil die Schwankungen der Werte reinen Butterfettes zu beträchtlich sind. Mehr erwartet er von der „Polenskezahl", doch können die von Polenske angegebenen oberen Grenzzahlen auch bei reiner Butter überschritten werden. — A. Hesse[52]) hat Versuche über die „Neue Butterzahl" von Polenske angestellt. Die von letzterem angegebenen Versuchsbedingungen müssen auf das genaueste eingehalten werden. Die Neue Butterzahl steht nicht, wie Polenske annimmt, in einem konstanten Verhältnis zur Reichert-Meißlzahl. Ein Futterwechsel kann letztere ziemlich intakt lassen, erstere dagegen stark beeinflussen. Die von Polenske angegebene Höchstgrenze für die Neue Butterzahl reinen Butterfettes ist zu niedrig. — A. Kirschner[53]) hat eine (zuerst von K. Jensen angegebene) Methode zum Nachweis von Kokosfett neben Butterfett in der Margarine vereinfacht. Das bei der üblichen Bestimmung der Reichert-Meißlzahl erhaltene Destillat wird anstatt mit $^1/_{10}$-n. KOH mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ neutralisiert, mit 0,5 g Ag_2SO_4 gefällt, 100 ccm abfiltriert, nochmals mit H_2SO_4 angesäuert, 110 ccm abdestilliert und titriert. Ist NZ die neue Konstante, so gilt der Satz: Prozente Butterfett = 4,319 NZ — 0,456 Reichert-Meißlzahl — 2,15. — O. Jensen[54]) findet (in Übereinstimmung mit Juckenack und Pasternack[20]), daß die Reichert-Meißlzahl ganz verschieden ausfällt, je nachdem mehr oder weniger Fett in Arbeit genommen wird. Die Reichert-Meißlzahl eines Gemisches von Butter- und Kokosfett läßt sich daher aus denjenigen der Komponenten nicht berechnen. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn nur 1 g Fett angewendet oder bei Anwendung von 5 g die Destillation mit Wasserdampf ausgeführt und so lange fortgesetzt wird, bis das Destillat 1 l beträgt. In diesem Fall geht die Caprylsäure vollständig in Lösung und auch die unlösliche Caprinsäure so gut wie vollständig ins Destillat. Die „Caprinsäurezahl" läßt sich direkt bestimmen, zur Bestimmung der Capryl-, Capron- und Buttersäure wurde einerseits die fraktionierende Fällung und Analyse der Silbersalze benützt, andererseits die Methode von Duclaux (beruhend auf der Tatsache, daß aus verd. wässerigen Lösungen die flüchtigen Fettsäuren um so rascher abdestillieren, je höher ihr Molekulargewicht ist). Folgende Werte, ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-n. Lauge für 5 g Fett, wurden gefunden

	Butterfett	Kokosfett	Palmkernfett
Buttersäure . .	23,1	—	—
Capronsäure . .	6,7	1,4	2,5
Caprylsäure . .	6,4	20,5	1,1
Caprinsäure . .	6,1	31,2	23,0

Sowohl die „Caprylsäure-" als die „Caprinsäurezahl" zeigt somit noch 5% Kokosfett im Butterfett durch eine deutlich erkennbare Erhöhung an, während die Polenskezahl weniger als 10% nicht erkennen läßt und in quantitativer Hinsicht keine zuverlässigen Resultate liefert. Da aber die Methode Polenske einfach in der Ausführung ist, so ist sie trotzdem für den Nachweis von Kokosfett in der Butter wertvoll. Die Kirschnerzahl (s. o.) läßt ebenfalls nur grobe Verfälschungen der Butter finden, ist dagegen für den Nachweis von Butterfett neben Kokosfett in der Margarine geeignet. Am Schlusse seiner in hohem Grade wichtigen und dankenswerten Arbeit macht O. Jensen den Vorschlag, alle Konstanten der Fette einschließlich der Jodzahl (Grundlage Ölsäure oder, wenn mehrere ungesättigte Fettsäuren vorhanden sind, das Mittel der Jodzahlen und Molekulargewichte) auf ccm n. Lauge pro 100 g Fett umzurechnen. Durch Rechnung läßt sich alsdann die „Sättigungszahl" der festen, nichtflüchtigen Fettsäuren ermitteln, welche bei verschiedenen Fetten große Unterschiede aufweist, z. B. Butterfett 196, Kokosfett 321. — Derselbe[55]) findet im Käse außer den oben erwähnten flüchtigen Fettsäuren auch geringe Mengen Ameisen- und Essigsäure, ferner im Emmentaler Käse Propion-, im Limburger Baldriansäure. Das spezifische Aroma wird verursacht beim Emmentaler durch Aminosäuren, beim Roquefort durch Buttersäureester, beim Limburger durch gewisse Fäulnisprodukte.

Jodzahl.

K. Farnsteiner[4]) empfiehlt, gemäß den neueren Atomgewichten nicht mehr 3,874, sondern 3,8666 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l Wasser zu lösen, behufs Herstellung der für die Titerstellung der Jodlösung erforderlichen Bichromatlösung. — J. Weiwers[56]) beschreibt einen Apparat zum Abmessen der Sublimatjodlösung ohne Pipette. Die Lösung befindet sich in einer Flasche aus dunklem Glas, letztere in einem tragbaren Holzkasten. Durch

[50]) Im letzten Bericht wurde gesagt, daß das Prinzip der Methode J. und P. von Henriques angegeben worden sei. Dem gegenüber ist darauf hinzuweisen, daß Juckenack sich schon vor H. mit dem Gegenstand befaßt hat, vgl. Chem. Revue **6**, 112 (1899).

[51]) Chem. Centralbl. 1905, I, 1436.

[52]) Chem. Centralbl. 1905, I, 566.

[53]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 65 (1905).

[54]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 265 (1905).

[55]) Chem. Centralbl. 1905, I, 397.

[56]) Chem.-Ztg. **29**, 841 (1905).

Digitized by Google

den vollständigen Abschluß des Lichtes soll die Titerabnahme auf ein Minimum reduziert sein. — Nach J. Deiter[57]) geben bei Fetten, deren Jodzahl unter 110 liegt, die Hübl-, Wijs- und Hanuslösung übereinstimmende Resultate. Er empfiehlt speziell die letztere und eine Versuchsdauer von 10—15 Minuten, konstatiert aber, daß bei Lebertranen das Maximum der Absorption erst nach 8 Stunden erreicht ist. — Thomson und Dunlop[58]) bestätigen, daß die Lebertrane bei zweistündiger Einwirkung der Wijslösung durchweg höhere Jodzahlen ergeben als nach Hübl. Die größte Differenz war 10,2. — Auch über die Theorie der Jodadditionsmethode liegen einige Arbeiten vor. F. H. van Leent[59]) findet, daß alle zur Bestimmung der Jodzahl Verwendung findenden Lösungen als wirksamen Bestandteil außer JCl auch JOH enthalten. Die Chlorjodadditionsprodukte werden durch HCl nicht angegriffen und spalten auch keine HCl ab. Die freie HCl stammt vielmehr von der hydrolytischen Spaltung des JCl, sowie von der Addition der JOH. (Vgl. dagegen Ingle[20])). Substitution von H durch Halogen findet nicht statt. Die Lösung von Wijs verdient den Vorzug vor den anderen. — A. Istomin[60]) findet, daß bei Behandlung von Isobutylen mit JCl das Cl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom tritt, es entsteht Isobutylenchlorojodid, $(CH_3)_2CCl.CH_2J$. (*Da das JCl in wässeriger Lösung und in möglichst geringem Überschuß angewendet wurde, so läßt sich obiges Resultat nicht ohne weiteres auf die Jodadditionsmethoden der Fettanalyse übertragen. D. Ref.*) — F. Telle[61]) schlägt eine neue Methode zur Bestimmung der Bromzahl vor. Das Fett wird in $CHCl_3$ oder besser in CCl_4 gelöst, dazu kommt eine Lösung von KBr, dann HCl und eine Lösung von NaOCl. Der Bromüberschuß wird nach einer Versuchsdauer von 20 Minuten mit einer Lösung von As_2O_3 zurückgemessen. Ölsäure gab das theoretisch berechnete Resultat. (*Einfacher erscheint die Methode von Mc Ilhiney*[62]), *welcher das Br nicht in wässeriger, sondern in CCl_4-Lösung auf eine CCl_4-Lösung des Fettes 2 Minuten lang einwirken läßt. D. Ref.*)

Trennung der Fettsäuren.

D. Holde[63]) weist nach, daß die zuerst von Heintz angegebene Methode zur Trennung der homologen festen Fettsäuren: fraktionierende Fällung der alkoholischen Lösung mit Magnesiumacetat, nur zum Ziele führt, wenn nicht mehr als 2 Fettsäuren vorhanden sind. Bei 3 und mehr Fettsäuren und besonders auch dann, wenn wenig Material zur Verfügung steht, führt die obige Methode zu irrigen Schlüssen. Alle bis jetzt bekannt gewordenen Fettsäuren der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ (Gerard, Nördlinger, Holde und Stange, Kreis und Hafner) sind keine chemischen Individuen, eine natürlich vorkommende Fettsäure $C_{17}H_{34}O_2$ ist bis heute nicht nachgewiesen. (*Die mühevolle und für die Fettchemie sehr wichtige Arbeit Holdes ist geeignet, einen Begriff von den Schwierigkeiten zu geben, welche sich der Zerlegung der Fette in ihre einzelnen Bestandteile in den Weg stellen. D. Ref.*) K. Charitschkoff[64]) empfiehlt zur Trennung der gesättigten Fettsäuren Auflösen in Aceton und fraktionierende Fällung mit 50% Alkohol. Ersteres löst 3,52% Stearin-, 14,1% Palmitinsäure, letzteres 0,184% Stearin-, 0,605% Palmitinsäure. Versuche zur Trennung dieser beiden Säuren in Stearinkerzen ergaben befriedigende Resultate. — Derselbe[65]) behauptet, daß sich aus den Talgfettsäuren durch systematisches Ausziehen mit Petrolbenzin und 70% Alkohol die Ölsäure entfernen lasse, so daß der Rückstand zur Kerzenfabrikation geeignet sei. (Vgl. Pastrovich[20])).

Unverseifbares.

Nach K. Farnsteiner[4]) kann bestimmt angenommen werden, daß das Phytosterin der Futtermittel nicht in das Körper- und Milchfett übergeht. Die Bömersche Phytosterinacetatprobe ist daher in allen Fällen zum Nachweis von Pflanzen- in Tierfett geeignet. Nur beim Nachweis von Kokosfett in der Butter läßt sie im Stich, weil ersteres, an sich schon arm an Phytosterin, bei seiner Verarbeitung einen Teil desselben verliert. — Auch L. M. Tolman[66]) bestätigt, daß das Schmalz mit Baumwollsamenmehl gefütterter Schweine kein Phytosterin enthält. Die Kristallform des daraus abgeschiedenen Cholesterins wird durch Zusatz von 6—8% Baumwollsamenöl noch deutlich geändert, durch 2% nicht mehr. Wohl aber wird auch in diesem Falle der Schmelzpunkt des (3 mal umkristallisierten) Cholesterinacetats von 114 auf 115,8° erhöht. Auch erhitztes Baumwollsamenöl, das die Halphenreaktion nicht mehr gibt, läßt sich nach Bömer nachweisen. — Im Widerspruch hiermit fanden Emmet und Grindley[67]) im Schmalz von Schweinen, welche mit Baumwollsamenmehl gefüttert wurden, nicht nur die Farbreaktionen des letzteren, sondern auch phytosterinartige Kristalle. Dagegen kommt E. Polenske[68]) wiederum zu dem Resultat, daß die Bömerschen Methoden auch auf das Fett von Tieren, welche mit Baumwollsamenmehl gefüttert wurden, anwendbar sind. Für den Schmelzpunkt des Cholesterins aus reinem Schweinefett wurden Werte von 146,5—147°, selten bis 145° herab, gefunden. Bei Schmalzproben mit geringem Cholesteringehalt lassen sich noch etwa 8, bei solchen mit höherem Gehalt noch 5% Baumwollsamenöl erkennen. Dagegen erleidet die Kristallform des Cholesterins erst bei einem Gehalt von etwa 15% Phytosterin deutlich sichtbare Veränderungen. Andererseits läßt sich bei richtiger Ausführung der Phytosterinacetatprobe noch 1%

57) Chem. Centralbl. 1905, II, 169.

58) On the examination of codliver oil an other fish liver oils. Vortrag vor der Association of public analysts of Scotland, Juni 1905. Nach gütigst eingesandtem Separatabdruck.

59) Z. anal. Chem. **43**, 661 (1904).

60) Chem. Centralbl. 1905, I, 429.

61) Chem. Centralbl. 1905, I, 1115.

62) Vgl. Benedikt-Ulzer, S. 191.

63) Berl. Berichte **38**, 1247 (1905).

64) Chem. Centralbl. 1905, I, 118.

65) Chem.-Ztg. **29**, 366 (1905); Chem. Revue **12**, 106 (1905).

66) J. Am. Chem. Soc. **27**, 589 (1905).

67) J. Am. Chem. Soc. **27**, 263 (1905).

68) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt **23**, 557, 576 (1905).

Digitized by Google

Baumwollsamenöl im Schweineschmalz sicher erkennen. Enthält letzteres Paraffin, so läßt sich das Unverseifbare durch kalten Petroläther davon befreien. Auch die harzartigen Verunreinigungen des Rohcholesterins gehen dabei in Lösung. Ferner ist das Cholesterin in Petroläther beträchtlich leichter löslich als das Phytosterin, wodurch der Nachweis des letzteren, bzw. des Baumwollsamenöls, noch mehr erleichtert wird. Zum qualitativen Nachweis des Paraffins erhitzt man das Unverseifbare mit konz. H_2SO_4 auf 104—105°. Die Alkohole verkohlen hierbei, während das Paraffin nicht angegriffen wird und aus dem Rückstand durch Ausziehen mit Petroläther gewonnen werden kann. — G. Sani[69]) findet im unverseifbaren Anteil des Weintresteröls neben Phytosterin Ampelosterin, $C_{26}H_{43}OH$, Schmelzpunkt 129 bis 130°, Schmelzpunkt des Benzoats 145°, des Acetats 105—106°. (*Daß auch die übrigen pflanzlichen Öle verschiedene Alkohole enthalten, wird durch die stark schwankenden Schmelzpunkte sowohl der freien Alkohole als ihrer Ester, wahrscheinlich gemacht. D. Ref.*)

Farbreaktionen.

K. Farnsteiner[4]) äußert sich über die Farbreaktionen folgendermaßen. Die Halphenreaktion ist brauchbar, da aber ihr Träger bei der Fütterung mit baumwollsamenölhaltigen Materialien ins Körper- und Milchfett übergeht, so darf sie nicht als ausschlaggebend angesehen werden. Ob die Baudouinreaktion bei der Fütterung mit Sesamöl beeinflußt wird, ist noch nicht sicher. Die Reaktion von Soltsien ist zwar nicht so empfindlich wie diejenige von Baudouin, sie hat aber den Vorzug, daß sie nicht bei Gegenwart von Teerfarbstoffen Sesamöl vortäuscht, und daß sie bei reinen Olivenölen, welche die Baudouinreaktion in mäßiger Stärke geben, nicht eintritt. Die Reaktion von Welmans ist unbrauchbar, auch diejenige von Becchi sollte vollständig verlassen werden.

G. Halphen[70]) bestätigt die Angabe von Raikow, daß der Träger der Halphenreaktion eine ungesättigte Säure ist. Dagegen hält er die Bildung von Thioderivaten als Ursache der Rotfärbung noch nicht für erwiesen. Eine solche entsteht bei der Einwirkung von H_2S auf das Öl unter keinen Umständen. Der CS_2 ist notwendig und nicht durch andere Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, ersetzbar. Erwärmt man ein Gemisch von Öl und Reagens mit $^1/_3$ Wasser, so tritt die Reaktion nicht ein, auch nach Entfernung des Wassers nicht mehr. Wasser allein ist dagegen ohne Einwirkung, auch nicht auf die einmal entstandene Rotfärbung. — Nach Fischer und Peyau[71]) läßt sich, bei Anwendung von 5 g Fett, noch 1% Baumwollsamenöl mittels der Halphenreaktion nachweisen. Bei längerem Stehen des Öls nimmt mit steigender Säurezahl die Intensität der Reaktion ab. Die wirksame Substanz ist verseifbar (s. o.), mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, gegen $KMnO_4$, H_2O_2, H, Alkalien und Säuren beständig. Dagegen wird sie zerstört durch Behandlung des Öls mit SO_2 oder Cl. Im letzteren Falle ist das Öl für Speisezwecke nicht mehr verwendbar, im ersteren läßt es sich durch Einwirkung von Alkohol wieder reinigen. Durch längeres Erhitzen des Öls auf 200° wird die Reaktion abgeschwächt, das Öl selbst dagegen kaum verändert. Bei längerem Erhitzen auf 250° verschwindet die Reaktion vollständig, das Öl ist aber alsdann für Speisezwecke nicht mehr geeignet. — Nach P. Soltsien[72]) läßt die Halphenreaktion mit eintretender Ranzigkeit des Baumwollsamenöls stark nach. Gelbes Öl reagiert stärker als weißes. Der Amylalkohol kann durch gewöhnlichen Alkohol ersetzt werden. — P. B. Kargaschew[73]) will sogar noch 0,25—0,5% Baumwollsamenöl nach Halphen nachweisen, wenn das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt wird. Frische Öle geben die Reaktion rascher als alte, bzw. stark saure Öle. —Utz[74]) macht darauf aufmerksam, daß durch kurze Behandlung mit HNO_2, bzw. mit $KNO_2 + H_2SO_4$, Baumwollsamenöl seine Reaktionsfähigkeit gegen $SnCl_2$, Sesamöl gegen die Halphenlösung einbüßt.

G. Fendler[75]) weist nach, daß die Baudouinreaktion versagt, wenn die Margarine Farbstoffe enthält, welche HCl röten. Beim Ausschütteln mit HCl werden nicht nur jene Farbstoffe, sondern auch der Träger obiger Reaktion entfernt. Dagegen führt die Reaktion von Soltsien auch in solchen Fällen zum Ziel. Der Zusatz derartiger Farbstoffe sollte verboten werden. — Nach P. Soltsien[76]) kann die Baudouinreaktion auch versagen, wenn die Margarine ranzig geworden ist oder längere Zeit erwärmt wurde. Die Soltsienreaktion läßt auch hier nicht im Stich. — Sprinkmeyer und Wagner[77]) erhielten mit HCl und Furfurol allein niemals eine Rotfärbung, vorausgesetzt, daß letzteres frisch destilliert und farblos ist. Auch 1—1½ Jahre alte Öle geben die Reaktion mit voller Schärfe, wie überhaupt die Baudouinreaktion zum mindesten ebenso empfindlich ist wie die Soltsiensche. Erstere läßt sich noch dergestalt verschärfen, daß 1% Margarine, bzw. 0,1% Sesamöl in der Butter nachzuweisen sind. Zu diesem Zweck werden 50—100 g Fett zweimal mit Eisessig ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand mit Baryt und Alkohol verseift, die trockene Seife mit Petroläther ausgezogen, die Lösung auf 1—2 ccm konz. und mit Furfurol und HCl geprüft. — Bruce[78]) empfiehlt, das Margarinefett vor Anstellung der Furfurolreaktion mit Benzol zu mischen. — Es war vorgeschlagen worden, das Furfurol durch p-Oxybenzaldehyd, Vanillin oder Piperonal zu ersetzen. Utz[79]) verwirft diesen Vorschlag. — Nach Versuchen von Engel[80])

[69]) Chem. Centralbl. 1905, I, 386.

[70]) Bll. soc. chim. **33**, 108 (1905); diese Z. **18**, 1984 (1905).

[71]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 81 (1905). diese Z. **18**, 575 (1905).

[72]) Chem. Centralbl. 1905, II, 1133.

[73]) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 343 (1905).

[74]) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 901 (1905).

[75]) Chem. Revue **12**, 10 (1905).

[76]) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 61 (1905).

[77]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 10, 347 (1905).

[78]) Ref. Chem.-Ztg. **29**, 534 (1905).

[79]) Chem. Centralbl. 1905, I, 837, 1116.

[80]) Chem.-Ztg. **29**, 363 (1905).

Digitized by Google

geht beim Menschen der charakteristische Bestandteil des Sesamöls glatt in die Milch über. Schon wenige Stunden nach Darreichung des Öls ist die Baudouinprobe positiv, hält alsdann 4—5 Stunden an, verschwindet für 6—10 Stunden, um dann 4—5 Stunden nochmals, aber schwächer, zu erscheinen.

H. Ditz[81]) weist darauf hin, daß bei der Kreisschen Phloroglucinsalzsäurereaktion, bzw. bei der Wiedemannschen Modifikation derselben[20]), der Äther bzw. das Aceton vollständig rein, d. h. frei von Aldehyden und Peroxyden, sein müssen. Er vermutet, daß auch beim Ranzigwerden Autoxydationsprozesse eintreten. Die Rotfärbung findet er, entgegen der Angabe von Kreis, mehr bei der wässerigen als bei der ätherischen Lösung. — Auch bei obiger Reaktion läßt sich nach Utz[82]) das Phloroglucin nicht durch p-Oxybenzaldehyd, Vanillin oder Piperonal ersetzen, weil diese Aldehyde auch mit unbelichtetem Sesamöl eine Reaktion geben. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad läßt sich die wirksame Substanz belichteter Öle nicht zerstören. Dagegen geht sie beim Schütteln mit Salz- oder Essigsäure in letztere über. — M. Winckel[83]) findet, daß fettreiche Samen mit Phloroglucin und HCl keine Färbung geben, wohl aber mit Vanillin und HCl. Die Vanillinsalzsäurereaktion ist nach seiner Ansicht eine allgemeine Reaktion auf Fermente. — Nach L. Rosentaler[84]) dagegen geben auch aliphatische Ketone mit Vanillinsalzsäure Färbungen, und da die Kalksalze der Fettsäuren (ausgenommen Ameisensäure) beim Erhitzen derartige Ketone liefern, so kann die Reaktion auch zum Nachweis von Fettsäuren dienen.

P. Soltsien[85]) hat eine Farbenreaktion zum chemischen Nachweis der eingetretenen Ranzigkeit, besonders der Butter angegeben. Ist letztere farblos, so wird sie direkt mit dem Reagens von Welmans gemischt und alsdann mit NH_3 übersättigt: nach $^1/_2$—1 Minute tritt eine Blaufärbung ein. Ist die Butter künstlich gefärbt, so tritt anstatt der Blau- eine Grünfärbung ein. In diesem Falle destilliert man mit Wasserdampf, neutralisiert das Destillat und destilliert nochmals. Das zweite Destillat liefert alsdann die Blaufärbung. Talgig gewordene Butter gibt die Reaktion nicht. — E. Milliau[86]) will Samenöle, hauptsächlich im Kokosfett, in folgender Weise erkennen. 4 ccm Fett, 2 ccm einer gesättigten ätherischen Phloroglucinlösung, 2 ccm einer gesättigten Lösung von Resorcin in Petroläther und 4 ccm 40% HNO_3 werden durchgeschüttelt. Kokosfett zeigt höchstens eine schwache Rosafärbung, Samenöle eine deutliche Rotfärbung. Terpentinöl und Harze dürfen nicht zugegen sein. (*Daß diese komplizierte und dabei unsichere Methode Eingang finden könnte, ist sehr zu bezweifeln. D. Ref.*) — Crampton und Simons[87]) weisen Palmöl durch eine blaugrüne Färbung nach, welche entsteht, einerseits wenn man das filtrierte Fett mit demselben Volumen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 schüttelt, andererseits, wenn man die Petrolätherlösung des Fettes mit verd. wässeriger Kalilauge schüttelt, die in Lösung gegangenen Fettsäuren mit HCl wieder abscheidet, in CCl_4 löst und mit einer Lösung von Phenol in CCl_4 sowie mit einigen Tropfen HBr versetzt. — O. Vogt[88]) findet die bekannte Lipochromreaktion auf Dorschlebertrane unzuverlässig und hat sie in der Weise abgeändert, daß er zu 20 Tropfen Chloroform und 40 Tropfen Essigsäureanhydrid 3 Tropfen des Trans setzt. Es entsteht eine intensiv blaue Färbung, welche nach kurzer Zeit in Olivengrün übergeht.

Nachweis und Bestimmung von Fremdkörpern.

Nach J. Marcusson[89]) ist die Destillation mit Toluol[20]) allgemein anwendbar zur Bestimmung des Wassers in Ölen, Fetten, Seifen, Harzen. Noch besser als Toluol eignet sich Xylol (Siedepunkt ca. 140°). Es ist so viel Material anzuwenden, daß 5—10 ccm Wasser übergehen. Zur Verhütung des Siedeverzugs werden Bimssteinstücke zugegeben. Der Zylinder mit dem Destillat wird zur Trennung der Schichten in warmes Wasser, vor der Ablesung in Wasser von 15° gestellt. Das Xylol löst nur ganz wenig Wasser, am besten verwendet man ein schon einmal mit Wasser destilliertes. (*Noch einfacher als die vorstehende Methode und für Massenuntersuchungen geeignet ist für Fette und Öle, speziell für Emulsionen oxydierter Öle mit Wasser, das direkte Wegkochen des Wassers im Platintiegel, wie ich es schon vor längerer Zeit[90]) empfohlen habe. Das Verfahren hat mir in vieljähriger Praxis nie versagt. D. Ref.*) — Sprinkmeyer und Wagner[91]) finden die seitherigen Methoden zum Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten verbesserungsbedürftig. Sie schlagen vor, 10 ccm des geschmolzenen Fettes in 10 ccm Petroläther zu lösen und diese Lösung in einem kleinen Scheidetrichter mit 15 ccm Eisessig kräftig durchzuschütteln. Färbt sich letzterer gelb oder rosa, so ist Farbstoff vorhanden, eventuell kann man die Eisessiglösung auf dem Wasserbad konzentrieren. — Speziell zum Nachweis von Azofarbstoffen empfiehlt W. Arnold[47]) Erwärmen von 5 g Fett mit 2 ccm alkoholischer HCl, welche Azofarbstoffe mit rosaroter Farbe löst. — Auch G. Fendler[92]) hat über obiges Thema gearbeitet. Die Probe mit Petroläther erklärt er für wertlos, diejenige mit absolutem Alkohol führte er in der Weise aus, daß er das Fett durch Erwärmen vollständig darin löst und die filtrierte Lösung im durchfallenden Lichte beobachtet. Bei der Methode von Sprinkmeyer und Wagner (s. o.) muß die Essigsäure 2—3% Wasser enthalten, sonst tritt gar keine Scheidung ein. Ferner ist ein Konzentrieren der

[81]) Chem.-Ztg. **29**, 705 (1905).
[82]) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 178 (1905).
[83]) Apoth.-Ztg. **20**, 209 (1905).
[84]) Z. anal. Chem. **44**, 292 (1905).
[85]) Chem. Revue **12**, 177 (1905).
[86]) Chem. Centralbl. 1905, II, 1392.
[87]) J. Am. Chem. Soc. **27**, 270 (1905).
[88]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1905, 674.
[89]) Mitt. d. Kgl. Mat. Prüf.-Amt **23**, 58 (1905).
[90]) Diese Z. **4**, 174 (1891).
[91]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 598 (1905).
[92]) Chem. Revue **12**, 207 (1905).

Digitized by Google

essigsauren Lösung nicht zu empfehlen. Die Salzsäureprobe (2—3 g Fett, 5 ccm Äther, 5 ccm HCl der Dichte 1,125) gibt nur bei Azofarbstoffen gute Resultate. Mit einer ätherischen Lösung von salpetriger Säure (stets frisch zu bereiten aus $NaNO_2$, H_2SO_4 und Äther) lassen sich Kurkuma, Anilingelb, Tropäolin und verschiedene Butterfarben des Handels, mit einer alkalischen Lösung von Natriumsalicylat Saflor, Orleans, Safran, Martiusgelb nachweisen. Eine allgemein anwendbare Methode gibt es nicht, man muß in Zweifelsfällen 2 und mehr Reaktionen heranziehen. — Fritzsche[93]) verteidigt gegenüber Fendler die amtlich vorgeschriebene Alkoholprobe, welche dem Geübten gute Resultate liefere. Die Färbung ist oft eine so ungleiche, daß verschieden gezogene Proben auch verschiedene Resultate geben.

(Schluß folgt.)

Studien über Zelluloseacetate.

Von H. Ost.

(Eingeg. den 30./4. 1906.)

Die Zelluloseacetate beschäftigen seit einigen Jahren die technisch-chemische Literatur in hohem Maße; wie die Nitrozellulosen löslich, lassen sie sich zu strukturlosen, durchsichtigen Platten und Fäden formen, die große Elastizität und Festigkeit besitzen, ohne explosiv zu sein. Den Grund zur Industrie der Zelluloseacetate haben Cross und Bevan gelegt; sie acetylieren „hydratisierte" Zellulose, d. h. diejenige Modifikation der Zellulose, welche aus Viskoselösung regeneriert wird oder bei dem Merzerisieren der Zellulose mit konz. Natronlauge entsteht. Durch Behandeln der hydratisierten Zellulose mit Zinkacetat oder Magnesiumacetat und Chloracetyl bei Temperaturen unter 30° erhalten sie ein in Chloroform zu einem dicken Sirup lösliches Acetat, das beim Verdunsten des Lösungsmittels als elastischer durchsichtiger Film hinterbleibt. Sie legen ihm die Formel eines Tetraacetats, $nC_6H_6O_5(C_2H_3O)_4$ bei[1]).

Einen wesentlichen Fortschritt brachte das Verfahren Lederer, welcher Zellulose nach Girard mit verd. Schwefelsäure in „Hydrozellulose" umwandelt und diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure acetyliert[2]). Es ist überraschend, wie leicht diese Acetylierung schon in der Kälte, unter starker Wärmeentwicklung, vor sich geht, während Essigsäureanhydrid allein sowohl auf Hydrozellulose wie auf Zellulose, erst bei hoher Temperatur bei völligem Zerfall des Zellulosemoleküls einwirkt. Lederer erhält ein ähnliches in Chloroform lösliches, elastisches Acetat wie Cross und Bevan, spricht sich aber über dessen Zusammensetzung nicht aus. — Weiter zeigen Bayer & Co., daß eine wertvolle Acetylzellulose leicht aus nicht hydratisierter oder hydrolysierter Zellulose hergestellt werden kann, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure, sie sprechen dies Produkt als reine Triacetylzellulose, $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$, an[3]). Endlich findet die Badische Anilin- & Sodafabrik, daß die Acetylierung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure (oder statt letzterer auch Phosphorsäure) glatt erfolgt, wenn die Zellulose 20% Wasser enthält, und daß sie auch leicht gelingt, wenn das Acetat bei der Reaktion ungelöst bleibt[4]); während bisher stets so viel Essigsäureanhydrid bzw. Eisessig angewandt wurde, daß das Produkt sich zu einer durchscheinenden Gallerte oder Sirup löste.

Da bisher chemische Untersuchungen über die Zelluloseacetate außer von Cross und Bevan nicht veröffentlicht worden sind, so werden die folgenden Mitteilungen, die sich auf mehrjährige Studien stützen, von einigem Interesse sein. Verfasser ist sich aber bewußt, daß seine Ergebnisse infolge der Unzulänglichkeit der Untersuchungsmethoden etwas unsicher sind; wie es auf dem Gebiete der Zellulose kaum anders zu erwarten ist. Ich habe die Überzeugung gewonnen, daß nach allen oben genannten Verfahren identische Acetate, und zwar Triacetate der Zellulose entstehen, d. h. Ester, welche auf je 6 Atome C 3 Acetylgruppen enthalten; und daß ferner diese Triacetate sich nicht von der Zellulose selbst ableiten, sondern von einer solchen, welche die ersten Stadien einer hydrolytischen Spaltung durchgemacht hat. Kann eine Analogie herangezogen werden, so ist es die Stärke; wie die Stärke bei der Hydrolyse in lösliche Stärke und Dextrine nach dem Schema zerfällt[5]): $mnC_6H_{10}O_5 + mH_2O = m.(C_6H_{10}O_5)n, H_2O$, so wird auch die Zellulose bei der Hydrolyse Abbauprodukte von der allgemeinen Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)n, H_2O$ mit chemisch gebundenem Wasser liefern; und eine oder mehrere, den Erythrodextrinen entsprechende hochmolekulare Hydrozellulosen bilden acetyliert die technisch wertvollen Zelluloseacetate. Schreitet aber die Hydrolyse der Zellulose zu weit vor, so erhält man spröde Acetate, die technisch wertlos sind, und als Endprodukte das kristallisierende Oktoacetat der Zellobiose $(C_6H_{10}O_2)_2 . H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$, und das Pentaacetat der Dextrose[6]).

Hydrozellulose.

Als Ausgangsmaterial zu den folgenden Versuchen diente meist Verbandwatte mit 0,07% Asche, seltener aschefreies Filtrierpapier von Schleicher & Schüll. Die Elementaranalyse dieser bei 125° bis zum konstanten Gewichte getrockneten Stoffe gab folgende Zahlen:

	Watte 1	Watte 2	Papier 1	Papier 2	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	44,20%	44,44%	44,00%	44,04%	44,42%
H	6,15%	6,29%	6,20%	6,55%	6,23%

[93]) Chem. Revue **12**, 266 (1905).

[1]) D. R. P. 85 329 (1894) u. 86 368 (1895).

[2]) D. R. P. 118 538 (1899), 120 713 (1900) u. 163 316 (1901).

[3]) D. R. P. 159 524 (1901).

[4]) Franz. Pat. 347 906 (1904).

[5]) Ost, Chem.-Ztg. **19**, 1501 (1895).

[6]) Skraup, Berl. Berichte **32**, 2413 (1899); **34**, 1115 (1901). — Franchimont, ebenda **12**, 1941 (1879); **14**, 1290 (1881). — Schützenberger, Compt. r. d. Acad. d. sciences **68**, 814 (1869).

Digitized by Google

Das Filtrierpapier ist etwas ärmer an Kohlenstoff als Watte, vielleicht weil es ein wenig Oxy- oder Hydrozellulose enthält[7]); es läßt sich auch schneller acetylieren als Watte. Gegen Fehlingsche Lösung sind beide ohne Wirkung, von kochender Fuchsinlösung werden beide nur in der bekannten schwachen Weise angefärbt.

10 g des analysierten Filtrierpapiers wurden nach Girard[8]) mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, scharf zwischen Filtrierpapier abgepreßt, an der Luft getrocknet (Trockengewicht 10,6 g) und in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 70° erhitzt. Die Faser ist nun zerbröckelt und in Hydrozellulose verwandelt, welche Fehlingsche Lösung schwach reduziert und durch Fuchsinlösung stärker als vorher angefärbt wird. Die Hälfte der Probe wurde mit Essigsäureanhydrid und Eisessig 5 Stunden acetyliert und gab einen schönen elastischen Film; die andere Hälfte wurde sorgfältig ausgewaschen, bei 125° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, wobei sie weiß blieb und analysiert:

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Berechnet für $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$
C	43,63%	43,44%	42,08%	43,61%
H	6,35%	6,44%	6,48%	6,31%

Unsere Hydrozellulose ist also kein „Zellulosehydrat" $C_{12}H_{22}O_{11}$, wie Girard annahm, sondern sie enthält weit weniger chemisch gebundenes Wasser und mehr Kohlenstoff. Die Hydrolyse ist in den ersten Anfängen stehen geblieben, etwa bei einer Hydrozellulose von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O = C_{36}H_{62}O_{31}$, welche u. a. auch dem dextrinartigen Inulin zukommt[9]). Man kann die Hydrolyse natürlich beliebig weit treiben, durch den Grad des Auspressens der Schwefelsäure und des Erhitzens; am sichersten gelangt man zu Produkten von konstanten Eigenschaften, wenn man Watte mit Eisessig, dem 2—5% konz. Schwefelsäure zugesetzt sind, bei mäßiger Temperatur hydrolysiert. Stellt man z. B. 5 g Watte mit 40 g Eisessig und 2 g konz. Schwefelsäure 2 Tage bei Zimmertemperatur hin, so ist die Watte stark brüchig geworden und wird von Fuchsinlösung stärker angefärbt als vorher. Sie gab bei 115° getrocknet und verbrannt die Zahlen:

	1.	2.
C =	44,05%	44,16%
H =	5,95%	5,99%

Bei diesem Präparate läßt also die Elementaranalyse noch keinen sicheren Unterschied zwischen der hydrolysierten und nicht hydrolysierten Watte erkennen.

Leichter ist die Hydrolyse der Stärke unter gleichen Bedingungen nachzuweisen. Stellt man 5 g reine Kartoffelstärke mit 20 g Eisessig und 1 g konz. H_2SO_4 2 Tage bei Zimmertemperatur hin, so ist fast alles als Erythrodextrin in Lösung gegangen; wendet man halb so viel oder ein Viertel der Schwefelsäure an, so sind nach 2 Tagen noch die meisten Stärkekörner ungelöst, sie bestehen aber auch hier aus Dextrinen, die sich in warmem Wasser klar lösen und mit Jod violett färben. Bei der Zellulose fällt die Hydrolyse weniger in die Augen, weil sie zwar brüchig wird, aber sonst wenig verändert erscheint und ganz unlöslich bleibt. Eisessig allein, ohne Schwefelsäure, wirkt unter gleichen Bedingungen weder auf Stärke, noch auf Zellulose ein.

Cross und Bevan leiten aus ihren Analysen für das aus Viskose regenerierte „Zellulosehydrat" die Formel: $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$ ab; sie machen aber einen Unterschied zwischen diesem „Zellulosehydrat", dem Produkt der Einwirkung starker Alkalien auf Zellulose, und „Hydrozellulose", dem Produkt der Einwirkung von Säuren auf Zellulose. Diese Unterscheidung halte ich für nicht begründet, auch die Versuche Cross' und Bevans sprechen dagegen. Denn sie betonen, daß die Viskosität der Viskoselösung mit dem Alter allmählich abnehme und das Zellulosehydrat darin sich verändere[10]), was schwerlich anders als durch weiter fortschreitende Hydrolyse zu erklären ist.

Zellulosetriacetate.

Zunächst wurden mehrere Versuchsreihen nach Lederer und nach Bayer & Co. angestellt, unter stark variierten Bedingungen, um einen Einblick in den Verlauf der Acetatbildung zu gewinnen. Bei zu langer Dauer des Acetylierens entstehen sowohl aus Hydrozellulose wie aus Zellulose unbrauchbare Acetate, die sich in Chloroform zu dünnen Flüssigkeiten auflösen und beim Verdunsten des Lösungsmittels spröde Massen hinterlassen; bei ungenügender Dauer erhält man Diacetate, die sich nur in alkoholhaltigem Chloroform oder in wässerigem Alkohol lösen, besonders wenn durch Zusatz von Eisessig die Reaktion verlangsamt wird. Bei richtiger Arbeit entsteht das normale wertvolle Triacetat, das sich in Chloroform sirupdick löst und Films von großer Elastizität liefert. Bei Anwendung von Hydrozellulose darf diese nur schwach hydrolysiert sein. Gute Films zu erhalten, gelingt erst nach längerer Übung. Nach Lederer arbeitet man folgendermaßen: 5 g Verbandwatte (Papier) wird mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft getrocknet, so daß das Gewicht jetzt etwa 5,3 g beträgt; dann in verschlossener Flasche 3 Stunden auf 50—70° erwärmt, wobei die Fasern eben zu Pulver zerfallen. 5 g dieser „Hydrozellulose nach Girard"[11]) werden, mit der darin enthaltenen Schwefelsäure, mit 20 g Essigsäureanhydrid vermischt, anfangs unter Eiskühlung, so daß die spontane Erwärmung 30° nicht überschreitet, und dann bei Zimmertemperatur hingestellt; es entsteht allmählich eine durchscheinende Gallerte, die man mit kaltem Wasser verrührt; das Acetat scheidet sich körnig aus, wird sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Oder man hydrolysiert mit Eisessig und Schwefelsäure und setzt dieser Mischung zum Acetylieren

7) Nastuschoff, Berl. Berichte **33**, 2237 (1900).

8) Ann. Chim. Phys. [5] **24**, 337—384 (1881).

9) Kiliani, Liebigs Ann. **205**, 155 (1880); vgl. auch Wolffenstein, Berl. Berichte **32**, 2493 ff. (1899).

10) Cross und Bevan, Researches on Cellulose 1895—1900, S. 30 u. 31.

11) Im folgenden ist unter „Hydrozellulose nach Girard" dies Präparat zu verstehen.

Digitized by Google

ebenfalls direkt Essigsäureanhydrid zu; in diesem Falle (bei Gegenwart von Eisessig) erhält man fließende Sirupe, die beim Eingießen in Wasser das Acetat zunächst in durchsichtigen zähen Fäden abscheiden, welche sich schwer entsäuern lassen und beim Trocknen an der Luft stark schrumpfen. Da Spuren von Schwefelsäure die Films nachträglich brüchig machen, müssen die hornigen Fäden feinst gemahlen und dann nochmals sorgfältig ausgewaschen werden. — Nach dem Verfahren von Bayer & Co. dauert die Acetylierung etwas länger, als nach Lederer, weil während des Acetylierens erst die Hydrolyse vor sich gehen muß; im übrigen verläuft der Prozeß ganz wie nach Lederer; in der Regel wird nach Bayer & Co. in Eisessiglösung acetyliert. Von meinen Zelluloseacetaten führe ich in den folgenden Tabellen nur diejenigen an, welche analysiert worden sind.

Tabelle 1.
Triacetate nach Lederer aus Hydrozellulose.

Nr.	Rohstoff, je 5 g nach Girard hydrolysiert	Acetylierung	Films
11	Papier, mit 3% iger H_2SO_4 getränkt, gepreßt, getrocknet (lufttrocken 5,4 g) $2^1/_2$ h auf 50°	20 g $(CH_3CO)_2O$ 5 h	ziemlich elastisch
16	Watte, ebenso, lufttrocken 5,25 g, $2^1/_2$ h auf 70°	20 g $(CH_3CO)_2O$ 20 h	ziemlich elastisch
1	Papier, ebenso, lufttrocken 5,3 g, 3 h auf 65—70°	20 g $(CH_3CO)_2O$ 3 Tage	spröde
27	Watte, wie 1) hydrolysiert	20 g $(CH_3CO)_2O$ 25 g Eisessig 20 h	sehr elastisch
8*	Watte, sehr scharf abgepreßt, 2 h auf 50°	20 g $(CH_3CO)_2O$ 0,5 g H_2SO_4 6 h	sehr elastisch
9*	Watte, sehr scharf abgepreßt, 4 h auf 50—55°	20 g $(CH_3CO)_2O$ 0,25 g H_2SO_4 6 h	elastisch

Tabelle 2.
Triacetate nach Bayer & Co., Zellulose vorher nicht hydrolysiert.

Nr.	Rohstoff	Acetylierung	Films
3*	5 g Watte	20 g $(CH_3CO)_2O$ 20 g Eisessig 0,5 g H_2SO_4 23 h	sehr elastisch
10*	5 g Watte	20 g $(CH_3CO)_2O$ 0,25 g H_2SO_4 24 h	sehr elastisch
6	5 g Watte	20 g $(CH_3CO)_2O$ 20 g Eisessig 0,5 g H_2SO_4 3 Tage	weniger elastisch
5	5 g Papier	20 g $(CH_3CO)_2O$ 20 g Eisessig 0,5 g H_2SO_4 8 Tage	sehr spröde

Sowohl nach Lederer wie nach Bayer & Co. erhält man bei zu langem Acetylieren spröde Films.

Analyse. Bestimmung der Acetylgruppen.

Es galt nun, die Acetate zu analysieren, zunächst durch Verseifung die abgespaltene Essigsäure zu bestimmen. Die gewöhnliche Methode der Verseifung mit Alkalien gab ganz unbrauchbare Werte. Ein von Dr. Lederer hergestelltes Triacetat, in Chloroform völlig löslich und Films von vorzüglicher Elastizität liefernd, A der Tabelle 3, gab folgende Zahlen: Etwa 1 g (Film), völlig entwässert, wurde mit 30 ccm n. Kalilauge und 30 ccm Alkohol 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei der Film sich äußerlich nicht veränderte; beim direkten Titrieren der Flüssigkeit, mit Phenolphtaleïn als Indikator, wurden gefunden 67,2% Essigsäure; beim Destillieren derselben Probe mit verd. Schwefelsäure und Titrieren des Destillates, nur 44,9%. Eine zweite Probe desselben Produktes in Pulverform, ebenso verseift, gab direkt titriert 67,8%, im Destillat 41,0% Essigsäure. Eine dritte Probe mit 40 ccm wässeriger $1^1/_2$-n. Kalilauge 10 Tage kalt hingestellt, gab direkt 62,5, destilliert 61,4% Essigsäure; eine 4. Probe mit 25 ccm Kalilauge 1 : 4 8 Tage kalt behandelt und mit Schwefelsäure destilliert, 63,2%. Der wahre Gehalt betrug 61—62%, nach Tabelle 3.

Ein anderes Präparat aus Zellulose nach Bayer & Co., Nr. 6 der Tabelle 2, gab mit 60 ccm n. Kalilauge 5 Stunden gekocht, direkt titriert 75,3%, im Destilliat 63,8% Essigsäure; eine 2. Probe desselben mit 45 ccm n. Kalilauge zeitweilig auf 50° erwärmt nach 14 Tagen 70,0, destilliert 63,0% Essigsäure; der wahre Gehalt betrug etwa 62%.

Hiernach entstehen aus dem Zelluloseacetat durch Kalilauge, namentlich kochende, nicht flüchtige Säuren, noch bevor alle Essigsäure abgespalten ist; und eine quantitative Verseifung scheint auf diesem Wege nicht möglich. Dieselbe Erfahrung ist schon früher mit vielen anderen Essigestern hydroxylreicher Verbindungen gemacht worden[12]. Man wendet dann mit gutem Erfolge die Verseifung mit Schwefelsäure an, welche sich auch bei den Zelluloseacetaten bewährt hat. Am besten wirkt kalte konz. Säure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt (1 : 1); sie löst nach einigen Stunden das Triacetat klar und farblos auf, und nach zweitägigem Stehen, vielleicht schon früher, ist alle Essigsäure abgespalten, deren Menge bei längerer Einwirkung nicht mehr zunimmt. Die Lösung wird darauf mit Wasser verdünnt und im Dampfstrome abdestilliert, und das Destillat mit $^1/_5$-n. Barytwasser, mit Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Hält man die destillierende Lösung genügend verdünnt, und ist das den Dampfstrom liefernde Wasser durch Aufkochen von Kohlensäure befreit, so ist nach etwa 4 stündigem Destillieren die flüchtige Säure fast erschöpft, und in derselben Zeit läßt sich reine Essigsäure, wie Parallelversuche zeigten, bei gleicher Arbeitsweise völlig übertreiben.

[12]) Skraup, Wiener Monatshefte 14, 470 (1893); Wenzel ebenda, 18, 659 (1897).

Digitized by Google

Die verseiften Zelluloseacetate liefern aber bei Fortsetzung der Destillation Spuren weiterer flüchtiger Säuren, von der 5.—6. Stunde an in der Zeiteinheit ziemlich konstante Mengen; offenbar Zersetzungsprodukte der Zellulose, die durch Einwirkung der verd. Schwefelsäure entstehen, Ameisensäure und homologe Fettsäuren. Für 1 Stunde längeres Destillieren betrug der Zuwachs 0,2—0,4%, als Essigsäure berechnet. In den folgenden Tabellen sind diejenigen Zahlen als Essigsäuregehalte aufgenommen worden, welche nach 4—5 stündigem Destillieren gefunden wurden; sie sind um 1—2% unsicher, entscheiden aber mit Bestimmtheit die Frage, ob Di-, Tri- oder Tetraacetate vorliegen.

Verdünntere Schwefelsäure, 1 : 2 Vol. Wasser, verseift die Triacetate in der Kälte nicht vollständig, löst sie auch nur zum Teil auf, während die später zu beschreibenden Diacetate auch von dieser verdünnteren Säure glatt gelöst und verseift werden. Sirupdicke Phosphorsäure von 65% H_3PO_4 löst langsamer als H_2SO_4 1 : 1, verseift aber vollständig und gibt keine genaueren Werte als Schwefelsäure.

Tabelle 3.
Essigsäurewerte der Präparate der Tabelle 1, nach Lederer:

Nr.	Films	Behandelt mit H_2SO_4 1:1	Dauer	Essigsäure gefunden
A	sehr elastisch	30 ccm	8 Tge	61,0%
A	„	30 „	13 „	61,9%
11	ziemlich elastisch	15 „	2 „	61,2%
16	„	15 „	5 „	62,0%
27	sehr elastisch	15 „	5 „	58,5%
8*	„	15 „	7 „	57,5%
9*	elastisch	15 „	10 „	59,5%
Präparate der Tab. 2, nach Bayer & Co.:				
3*	sehr elastisch	15 „	5 „	59,0%
10*	„	15 „	10 „	62,0%
6	weniger elastisch	30 „	3 „	62,3%
5	sehr spröde	15 „	8 „	63,2%

Aus diesen Zahlen ergibt sich mit Bestimmtheit, daß die meisten Präparate Triacetate sind, und daß höchstens drei Acetylgruppen auf 6 Kohlenstoffatome in das Zellulosemolekül eintreten. Selbst diejenigen Präparate, bei denen die Hydrolyse zu weit fortgeschritten war, Nr. 6 und 5 (ebenso Nr. 1 der Tabelle 1), deren Films spröde waren, sind Triacetate; während die Nr. 27, 8*, 9* und 3* etwas Diacetat beigemengt enthalten.

Elementaranalysen. Die Essigsäurezahlen stimmen ebensogut auf eine Triacetylzellulose wie auf eine hochmolekulare Triacetylhydrozellulose; die Differenz der berechneten Essigsäuregehalte ist kleiner als die Fehler der Untersuchungsmethode. Zuverlässigere Zahlen liefern die Elementaranalysen; die Acetylzellulosen enthalten rechnerisch 0,5—0,6% mehr Kohlenstoff, als die entsprechenden Acetylhydrozellulosen. Für die in Frage kommenden Acetate berechnen sich folgende Werte:

Für die Acetate der Zellulose $nC_6H_{10}O_5$, berechnet:

	Diacetylzellulose $nC_6H_8O_5(C_2H_3O)_2$	Triacetylzellulose $nC_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$	Tetraacetylzellulose $nC_6H_6O_5(C_2H_3O)_4$
C	48,76%	49,98%	50,89%
H	5,73%	5,60%	5,50%
Essigsäure	48,8 %	62,5 %	72,7 %

Für die Acetate einer Hydrozellulose $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ berechnet:

	Diacetat $C_{60}H_{86}O_{43}$	Triacetat $C_{72}H_{98}O_{49}$	Tetraacetat $C_{84}H_{110}O_{55}$
C	48,17%	49,46%	50,43%
H	5,80%	5,66%	5,55%
Essigsäure	48,2 %	61,8 %	72,0 %

Zu den Elementaranalysen wurden dünne Films verwendet, also durch Lösen und Filtrieren gereinigte Substanz, bei 110—125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Trocknen geschah zuletzt in beiderseits offenen Röhrchen, aus denen die Films leicht in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden konnten; die Films enthalten wechselnde Mengen Feuchtigkeit und sind ziemlich hygroskopisch.

Wir geben die Analysenzahlen in der Tabelle 4: auf S. 997.

Sieht man von den 3 Präparaten 27, 8* und 3* ab, welche nach Elementaranalyse und Essigsäuregehalt Diacetat enthalten, so beträgt der mittlere Gehalt der übrigen 10 Analysen 49,24% C und 5,73% H, welcher vortrefflich auf Triacetylhydrozellulose $C_{72}H_{98}O_{49}$ paßt, mit geringen ± Abweichungen; aber für eine Triacetylzellulsoe um 0,7% C zu niedrig ist. Trotzdem würde es unzulässig sein, aus diesen Elementaranalysen allein den Schluß zu ziehen, daß Acetate von Hydrozellulosen, und nicht von Zellulose vorliegen. Zu diesem Schlusse drängen aber folgende Gründe:

1. Die Triacetate nach Lederer und nach Bayer & Co. lassen keinerlei Unterschiede in Zusammensetzung und Eigenschaften erkennen, und der Verlauf der Acetylierung führt nach beiden Methoden über Diacetate zum normalen Triacetat und weiter zu spröden Triacetaten. Da die Acetate nach Lederer aus zuvor hydrolysierter Zellulose hergestellt sind, so müssen auch die Acetate nach Bayer & Co. Abkömmlinge von Hydrozellulosen sein.

Digitized by Google

Tabelle 4. Elementaranalysen.

Nr.	Films	Essigsäure	Kohlenstoff	Wasserstoff	Nr.
A (Lederer)	sehr elastisch	61,5%	Film 49,33% Pulver 49,00%	5,84% 5,65%	A
11 „	ziemlich elastisch	61,2%	48,95%	5,48%	11
16 „	„ „	62,0%	49,27%	5,69%	16
1 „	spröde	—	49,21% 49,34%	5,74% 5,79%	1
27 „	sehr elastisch	58,5%	48,20%	5,58%	27
8* „	„ „	57,5%	47,82%	5,48%	8*
9* „	elastisch	59,5%	49,37% 49,34%	5,71% 5,70%	9*
3* (Bayer)	sehr elastisch	59,0%	48,56%	5,56%	3*
10* „	„ „	62,0%	—	—	10*
6 „	weniger elastisch	62,3%	49,21%	6,01%	6
5 „	sehr spröde	63,2%	49,40%	5,72%	5

2. Bei der Acetylierung der Zellulose nach Bayer & Co. findet unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4, mit oder ohne Zusatz von Eisessig gleichzeitig Hydrolyse statt. Man kann dagegen einwenden, daß diese stark wasserentziehenden Agenzien eine Hydrolyse nicht zustande kommen lassen; doch steht folgendes fest. Das seit einigen Jahren mit Vorliebe benutzte Acetylierungsgemisch von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure wirkt in der Weise, daß zunächst Acetylschwefelsäure und Eisessig entstehen: $(CH_3CO)_2O + H_2SO_4 = CH_3CO.O.SO_2OH + CH_3COOH$[13]; die Acetylschwefelsäure überträgt das Acetyl besonders leicht auf Hydroxylverbindungen und regeneriert Schwefelsäure, so daß kleine Mengen Schwefelsäure, als Kontaktsubstanz, die Acetylierung wesentlich beschleunigen. Eisessig und konz. Schwefelsäure, vermutlich auch die Acetylschwefelsäure, wirken aber hydrolysierend auf Zellulose ein, und zwar schon bei 15°, wie oben gezeigt, schneller noch bei der Acetylierungstemperatur von 30 oder gar 50° (nach Bayer & Co.). Acetyliert man mit demselben Agens Rohrzucker, so erhält man nicht Oktoacetylsaccharose, sondern Pentaacetylglukose[14]. Dasselbe findet statt beim Acetylieren von Saccharose mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Chlorzink[15].

Den besten Beweis liefert aber die Zellulose selbst; acetyliert man diese in der Wärme mit Essigsäurenanhydrid und H_2SO_4 oder $ZnCl_2$, oder mit Zinkacetat und Chloracetyl, so entsteht Oktoacetylzellobiose, das Acetat der Zellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$, welches ganz im nämlichen Sinne das hydrolytische Spaltungsprodukt der Zellulose ist, wie die Maltose das der Stärke[16]. Und die spröden amorphen Acetate, welche man bei zu lange dauernder Einwirkung des Acetylierungsgemisches auf Zellulose in der Kälte erhält, die sich spielend leicht zu dünnen Flüssigkeiten in Chloroform lösen, verdanken ihre Entstehung anerkanntermaßen der zu weit fortgeschrittenen Hydrolyse des Zellulosemoleküls.

Hieraus folgt, daß auch die elastischen Zellulosetriacetate nach Bayer & Co. Abkömmlinge von hochmolekularen Hydrozellulosen sein können; und daß sie es sein müssen, steht fest, wenn die Triacetate Bayer mit den Triacetaten Lederer identisch sind.

Übrigens enthält die zur Acetylierung verwendete Zellulose immer mehrere Prozente Wasser,

[13]) Stillich, Berl. Berichte 38, 1241 (1905); Thiele, Liebigs Ann. 311, 341 (1900); Skraup, Wiener Monatshefte 19, 458 (1898).

[14]) Skraup, Berl. Berichte 32, 2413 (1899).

[15]) Tauret, Compt. r. d. Acad. d. sciences 120, 121.

[16]) Berl. Berichte 34, 1115 (1901); 32, 2413 (1899); 12, 1941 (1879).

Digitized by Google

welches der Hydrolyse zu Hilfe kommen mag; nach der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik soll sogar ein Wassergehalt von 20% die Acetylierung erleichtern. Nach diesem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik habe ich keine Versuche angestellt, vermute aber, daß es dieselben Acetate liefert, wie die Verfahren Lederer und Bayer & Co.

Die Diacetylzellulosen.

Acetyliert man Zellulose oder Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure, unter Zusatz von Eisessig als Verdüngungsmittel, so verläuft der Prozeß gemäßigter, läßt sich leicht unter 30° halten und läßt sich in einem Zeitpunkte unterbrechen, wo vorwiegend Diacetate entstanden sind. Auch hier erhält man dieselben Produkte, ob man die Zellulose vorher hydrolysiert oder nicht. Ohne Eisessig gelingt die Isolierung von Diacetat nur, wenn die Acetylierung unterbrochen wird, ehe alle Fasern aufgelöst sind. Die Gemenge von Di- und Triacetat lösen sich in reinem Chloroform schwierig und unvollständig, leicht aber in alkoholhaltigem Chloroform; die Lösung gibt in der Regel Films von ausgezeichneter Elastizität. Zur Verseifung ist etwas verdünntere Schwefelsäure, 1 Vol. H_2SO_4 : 2 Vol. Wasser, ausreichend. Zum Entwässern vertragen die Films nur 105—110°, ohne sich gelb zu färben. Durch Fuchsinlösung werden sie leichter angefärbt, als die reinen Triacetate.

Außer den schon in den früheren Tabellen aufgezählten Proben 27, 8* und 3*, welche nur wenig Diacetat enthalten, führe ich noch folgende Proben an:

Tabelle 5.

Nr.		Hydrolyse	Acetylierung	Film	Essigsäure	Elementaranalyse
28	5 g Watte (Bayer)	nach Girard	20 g $(CH_3CO)_3O$ 1½ h	sehr elastisch, in Alkohol-Chloroform löslich	54,5%	C = 48,10% H = 5,85%
7	5 g Papier (Lederer)	nicht	20 g $(CH_3CO)_2O$ 20 g Eisessig 0,5 g H_2SO_4 16 h	ebenso	52,3%	C = 48,15% H = 5,73%

Diese beiden Proben Nr. 28 und 7 sind nach Eigenschaften und Analyse identisch.

Sehr interessante Acetate entstehen, aus Zellulose wie aus Hydrozellulose, wenn dem Acetylierungsgemisch mehr Schwefelsäure zugesetzt wird, z. B. auf 5 g Substanz, 20 g Essigsäureanhydrid und 25 g Eisessig : 1—1,25 g ccm oder H_2SO_4[17]). Unterbricht man die Acetylierung, nachdem alles zu einem klaren Sirup gelöst ist, innerhalb der ersten 20 Stunden, so werden durch Wasser außerordentlich schleimige Massen gefällt, welche sich in Alkohol und teilweise schon in Wasser lösen, die bei der Analyse weniger als 50% Essigsäure und weniger als 47% Kohlenstoff geben; ihre Löslichkeit in Alkohol-Wasser geht beim Trocknen allmählich verloren. Sie bestehen aus gemischten Schwefelsäure-Essigestern und sollen in einer späteren Abhandlung besprochen werden.

Die „Tetraacetate" von Cross & Bevan (bearbeitet von H. Ost und O. Voigt).

Cross und Bevan beschreiben in ihren Patentschriften und Lehrbüchern ihr Zelluloseacetat als Tetraacetylzellulose $nC_6H_6O_5(C_2H_3O)_4$ von unbestimmtem Molekulargewichte[18]). Sie gewinnen es aus Zellulose und Chloracetyl und Zinkacetat, oder Chloracetyl und Magnesiumacetat, oder auch aus Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$; besonders leicht reagiere das aus Viskose regenerierte Zellulosehydrat (s. oben). Das „Tetraacetat" löst sich in Chloroform klar zu einer dicklichen Flüssigkeit auf und gibt sehr elastische Films; es unterscheidet sich hierin nicht von dem normalen Triacetat nach Lederer und Bayer & Co. Cross und Bevan betonen die Schwierigkeiten der Analyse; bei der Verseifung mit Kalilauge erhalten sie sehr wechselnde Essigsäurezahlen, die oft noch über 4 Acetyle hinausgehen, und die direkte Titration der verseiften Flüssigkeit stimmt nicht mit der durch Destillation erhaltenen flüchtigen Säure überein; die Säurezahlen weichen auch ab von den Ergebnissen der Gesamtanalyse und dem Gewichte der wiedergewonnenen Zellulose. Dieselben Schwierigkeiten finden sie bei der alkalischen Verseifung ihrer Dibenzoylzellulosen.

Gegen dies Tetraacetat sind schon von anderer Seite Bedenken geäußert, besonders spricht das Trinitrat als höchst nitrierte Zellulose dagegen. Green[19]) hält es für Triacetat, er findet bei der Verseifung eines von Cross und Bevan selbst herrührenden Präparates mit heißer alkoholischer Schwefelsäure, 61,7%, 63%, 61,5% und 59,9% Essigsäure; wogegen Cross und Bevan aber an ihrer Ansicht festgehalten haben[20]).

Wir haben zahlreiche Acetylierungsversuche nach Cross und Bevan angestellt, mit Zellulose (Verbandwatte), mit merzerisierter und aus Viskose abgeschiedener Zellulose, sowie mit Hydrozellulose nach Girard, bei niederen und höheren Temperaturen. Diese Acetylierungsverfahren stehen in der Einfachheit der Ausführung und in der Sicherheit des Gelingens den Verfahren von Lederer und von Bayer & Co. erheblich nach. Oft fand gar keine Einwirkung statt, oder eine unvollständige; oft mußten höhere Temperaturen zu Hilfe ge-

[17]) Nach D. R. P. 153 350 (1901), Bayer & Co.

[18]) D. R. P. 85 329 und 86 368. — Cross u. Bevan, Cellulose, London 1895, u. 34. — Cross & Bevan, Researches on Cellulose 1895—1900. London 1901.

[19]) Buntrock, Z. f. Farbenind. 3, 97, 309 (1904).

[20]) Z. f. Farbenind. 3, 197, 441 (1904).

Digitized by Google

nommen werden, und viele Acetate bildeten nur spröde und unbrauchbare Films.

Zinkacetat und Chloracetyl, in den für Tetraacetat berechneten oder in überschüssigen Mengen angewendet, nach den Angaben der Patentschriften, wirkten auf Zellulose bei 30° sehr träge, bei 60° und darüber besser ein; sobald die Hauptmenge der Zellulose gelöst war, wurde der Prozeß unterbrochen, die Masse mit Wasser verrührt und das Acetat wie oben angegeben gereinigt. Die Produkte waren in Chloroform löslich, gaben aber ausnahmslos spröde Films. Das Ergebnis war das gleiche, wenn Zinkacetat gegenüber dem Chloracetyl im Überschuß vorhanden war, so daß keine freie Salzsäure auftreten konnte; ebenso bei Anwendung der verschiedenen Modifikationen der Zellulose.

Magnesiumacetat und Chloracetyl wirkten auf Baumwolle meist gar nicht ein, auch nicht bei 60° und darüber. In einzelnen Fällen fand aber bei 40—60° Verflüssigung statt, und es wurden Films von tadelloser Elastizität erhalten. Von welchen näheren Umständen das Eintreten der Reaktion abhängt, ließ sich nicht ermitteln. Wir teilen einen Versuch im einzelnen mit. 5 g Verbandwatte wurden mit 15 g Magnesiumacetat (in Lösung) abgedampft, scharf getrocknet, dann mit 40 g Chloracetyl und später mit weiteren 20 g Chloracetyl anfangs bei 30°, später 2 Tage lang bei 60° gehalten; nach 16 Tagen war eine fast klare Gallerte entstanden, die mit Wasser verrührt wurde usw. (Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Eisessig wirkte bei anderen Versuchen günstig). Die schönen papierdünnen Films wurden bei 125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert. Zur Verseifung gelangten je 0,7—1 g. Probe a) mit 15 ccm H_2SO_4, 1:1, 4 Tage bei Zimmertemperatur hingestellt und dann verdünnt im Dampfstrom destilliert, gab nach 4stündigem Destillieren 60,2% Essigsäure, nach 6 Stunden 62,2%, nach 8 Stunden 62,9%, nach 10 Stunden 63,3% Essigsäure. Probe b) mit 25 ccm H_2SO_4 (1:1) 11 Tage kalt verseift, gab destilliert in 4 Stunden 60,8%, in 6 Stunden 62,2%, in 10 Stunden 63,3% Essigsäure im Destillat. Probe c) mit 20 ccm H_3PO_4 von 65% Gehalt 7 Tage kalt hingestellt, gab destilliert in 4 Stunden 62,4%, in 6 Stunden 63,9%, in 8 Stunden 65,3% Essigsäure. — Die Elementaranalyse ergab:

	1	2
C =	49,36%	49,04%
H =	5,93%	5,61%

Die Zahlen stimmen ganz mit den Präparaten nach Lederer und Bayer überein und zeigen die nämliche Triacetylhydrozellulose an, die oben beschrieben worden ist.

Es ist nicht überflüssig, hier eine Kontrollanalyse mitzuteilen, welche gleichzeitig mit denselben Verbrennungsapparaten mit reinem Rohrzucker ausgeführt wurde; sie lieferte C: 41,76% und H: 6,48%, statt der berechneten Zahlen C: 42,08% und H: 6,49%. Auch im übrigen Verhalten, in der Auflösung in Schwefelsäure 1:1 usw., ist dies Triacetat völlig identisch mit den Triacetaten nach Lederer und Bayer.

Wesentlich leichter und sicher gelingt die Acetylierung der Verbandwatte mit Essigsäureanhydrid und nicht zu wenig geschmolzenem und nachher gepulvertem Chlorzink bei 30°, am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Eisessig. Nach diesem Verfahren fand stets gemäßigte und glatte Reaktion statt, und die Acetate bildeten durchweg Films von hoher und bleibender Elastizität. Zwei Versuche seien aufgeführt:

Tabelle b.

Nr.	Acetylierung	Essigsäure gefunden	Elementaranalyse
19 5 g Watte	40 g $(C_2H_3O)_2O$ 5 g $ZnCl_2$ 8 Tage bei 25—30°	a) 62,8% b) 63,9%	—
23 5 g Watte	20 g $(C_2H_3O)_2O$ 20 g Eisessig 10 g $ZnCl_2$ 11 Tage bei 25—30°	a) 61,5% b) 62,5%	a) 49,14% C, 5,67% H b) 49,12% C, 5,64% H

Die Verseifung 19a und 23 a und b ist mit kalter H_2SO_4 1:1 ausgeführt; 19b mit kalter 15%iger Kalilauge durch 11tägiges Stehen und Destillation mit verd. Phosphorsäure im Dampfstrom.

Wir ziehen aus unseren Versuchen den bestimmten Schluß, daß das nach Cross und Bevan hergestellte technisch wertvolle Zelluloseacetat kein Tetraacetat, sondern ein Triacetat ist. Und weiter sind wir der Überzeugung, daß dies Acetat identisch mit denjenigen Triacetaten ist, welche man nach den neueren und besseren Verfahren von Lederer, sowie nach Bayer & Co. erhält, und daß alle diese Triacetate nicht Acetylderivate der unveränderten Zellulose, sondern einer durch Hydrolyse schwach gespaltenen Hydrozellulose, etwa $(C_6H_{10}O_5)_6 . H_2O$ sind.

Sehr wahrscheinlich findet eine vollkommene Analogie zwischen den Zelluloseacetaten und den Zellulosenitraten statt; wie beim Nitrieren; so sind auch beim Acetylieren im Höchstfalle drei Wasserstoffatome, auf je 6 Kohlenstoffatome, durch die Säurereste ersetzbar. Die Nitrate, Schieß- und Kollodiumwolle, werden demnach ebenfalls nicht von der unveränderten Zellulose, sondern von einer hochmolekularen Hydrozellulose abstammen; auch dem Nitrierprozesse geht die beginnende Hydrolyse vorauf. Schon öfter ist diesem Gedanken Ausdruck gegeben[21]), durch unsere Untersuchung findet er eine starke Stütze. Und die Tatsache, daß die aus reinster Baumwolle herstellbare höchst nitrierte Nitrozellulose immer mehrere Zehntel Prozente Stickstoff weniger enthält, als die Formel $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ verlangt, rührt daher, daß diese „Trinitrozellulose" als Trinitrohydrozellulose chemisch gebundenes Wasser enthält, dazu wahrscheinlich auch mehr oder weniger Trinitrooxy- oder Trinitrooxyhydrozellulose beigemengt.

Konstitutionsformeln für die Zellulose aufzustellen, halte ich für verfrüht; vermutlich sind die Strukturformeln von Cross und Bevan mit

[21]) Vgl. Eskales, die Schießbaumwolle 1905, 248 ff.

Digitized by Google

schuld daran, daß diese verdienstvollen Forscher so zäh an den vier Hydroxylen und dem Tetraacetat festhalten.

Nur eine naheliegende Frage muß berührt werden.

Mit einer Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$, H_2O für Hydrozellulose soll nicht gesagt sein, daß die Hydrozellulose fertiges Wasser enthält, sondern die Formel ist als Bruttoformel gleichbedeutend mit $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu nehmen. Wenn nun das von der Zellulose chemisch gebundene Wasser Sauerstoffverbindungen löst, so müßten mit fortschreitender Hydrolyse auf jedes gebundene Wassermolekül 2 Acetyle mehr eintreten können, also z. B. auf $C_{36}H_{62}O_{31}$ 20 Acetyle, statt 18, entsprechend der Oktoacetylzellobiose. Nach den Analysen ist dies aber nicht der Fall.

Der Chemikalienmarkt in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1905.

Das vergangene Jahr hat für das Chemikalien- und Drogengeschäft in den Vereinigten Staaten, im ganzen betrachtet, einen günstigen Verlauf gehabt. Der Gesamtumfang der Geschäftsabschlüsse ist größer gewesen als in irgendeinem vorhergehenden Jahre, und auch die Preise haben sich auf einer nutzenbringenden Höhe gehalten. Wir können kaum eine Körperschaft finden, die kompetenter wäre, hierüber ein Urteil zu fällen, als den Direktorenrat der Philadelphiaer Drogenbörse; derselbe äußert sich in seinem Jahresbericht u. a. in folgender Weise:

„Das soeben vergangene Jahr schloß mit einer kommerziellen Tätigkeit ab, die von derjenigen am vorhergehenden Jahresschlusse wesentlich verschieden war. Die ersten Monate des Jahres 1905 waren außerordentlich still, vom geschäftlichen Standpunkte aus betrachtet, und wir glauben, daß die meisten Mitglieder während jener Zeit eine Abnahme in ihren Verkäufen zu verzeichnen gehabt haben. Im weiteren Verlauf des Jahres hob sich indessen das Geschäft allmählich, und in den letzten 3 oder 4 Monaten wurde es allgemein als sehr lebhaft bezeichnet. Dies traf für das ganze Land zu und zwar nicht nur für unseren Geschäftszweig, sondern auch für andere kaufmännische Branchen.

In einigen unserer früheren Berichte haben wir auf die Tatsache hingewiesen, daß der Eisen- und Stahlmarkt ein sehr gutes Barometer für die Beurteilung der allgemeinen und geschäftlichen industriellen Verhältnisse bildet. Dies ist auch jetzt noch zutreffend. Während der ersten Monate war der Markt für die Fabrikate außerordentlich ruhig. Nur wenige Aufträge wurden offeriert, und die Preise waren matt. Mit vorschreitendem Jahr änderte sich dieser Zustand allmählich, und am Schluß desselben finden wir die Aussichten in diesem Geschäftszweige ungewöhnlich günstig. Viele Hochöfen haben in ihren Büchern gegenwärtig Aufträge stehen, die ausreichen, um ihre gesamte Produktion für die nächsten 9 bis 12 Monate zu decken, und diese Aufträge sind zu vollen Sätzen übernommen worden. Die Nachfrage ist so groß gewesen, daß keine Notwendigkeit, die Preise herabzusetzen, vorgelegen hat.

Der Mensch ist von Natur aus optimistisch veranlagt, indessen alle Anzeichen deuten darauf hin, daß das laufende Jahr ein allgemein sehr ersprießliches sein wird. Die Ernten haben im vergangenen Jahre einen sehr großen Ertrag geliefert; die Preise stehen hoch; unsere Ausfuhren sind während der letzten Monate und ganz besonders im Dezember umfangreicher gewesen als je zuvor. Es ist erfreulich, daß diese Zunahme sich nicht nur auf die Zerealien beschränkte, welche Europa naturgemäß von uns kauft, sondern daß auch der Ausfuhrwert der Fabrikate eine erstaunliche Zunahme aufweist. Es ist eine Frage, wie lange dieses Land noch seine Stellung und seinen Namen als „die Kornkammer der Welt" aufrecht zu erhalten imstande sein wird. Das weizenbauende Terrain zieht sich stetig mehr nach Westen. Schon hat es sich über unsere nordwestliche Grenze hinaus ausgedehnt, und die Provinz Manitoba muß gegenwärtig als wichtiger Faktor für die Weizenproduktion angesehen werden. So sonderbar es auch scheinen mag, es ist wahrscheinlich, daß innerhalb 25—50 Jahren die Vereinigten Staaten allen ihren Weizen für ihre eigenen Bewohner bedürfen werden. In Hinsicht auf die Sachlage ist es erfreulich, daß die ausländische Nachfrage nach unserem Walschkorn stetig zunimmt, und dies läßt erwarten, daß dadurch der Ausfall in unserer Weizenausfuhr, dem wir schließlich entgegensehen müssen, wenigstens zum Teil ausgeglichen wird.

Unsere beständig zunehmenden Ausfuhren erhöhen die ausländische Handelsbilanz zu unseren Gunsten mit jedem Monat. Unter einem intelligenten Finanzsystem sollte hierdurch unsere Finanzlage daheim verbessert werden. Unsere Einfuhren sind jedoch auch bedeutend gestiegen, und es ist interessant, daß diese Zunahmen größtenteils auf Luxusartikel entfällt, ein Beweis für die stetig und schnell wachsende Fähigkeit unseres Volkes, derartige Artikel zu kaufen.

Für einen Menschen, der mit den Tatsachen nicht vertraut ist, ist es schwer, sich einen Begriff von der Veränderung zu machen, die in den finanziellen Verhältnissen des Westens Platz gegriffen hat. Ein angesehener Großdrogist von dort äußerte sich kürzlich hierüber folgendermaßen: „Unsere Banken sind voll Geld. Vor 10 Jahren waren sie voll Wechseln, die zumeist schlecht waren". Die Nachfrage nach Geld im Süden und Westen „um die Ernten forztuschaffen" („to move the crops") nimmt mit jedem Jahre ab und, falls die gegenwärtige Prosperitätsära anhält, werden jene Gegenden in kurzer Zeit imstande sein, für sich selbst zu sorgen".

Im allgemeinen ist das Berichtsjahr also auch nach dieser Richtung ein günstiges gewesen. Sowohl die Zahl der Konkurse von Fabrikanten und Handelsgeschäften, wie auch der Gesamtbetrag der Verbindlichkeiten der Schuldner weisen dem vorhergehenden Jahre gegenüber eine erhebliche Abnahme auf. Besonders günstig lautet die Statistik für die Eisenbranche. Dagegen ist bei der „Chemikalien, Drogen und Farben" die Zahl der Konkurse von Fabrikanten um 20 gestiegen, und der Gesamtbetrag

Digitized by Google

der Passiva weist eine Erhöhung von mehr als 900 000 Doll. auf; die Zahl der Konkurse von Handelsgeschäften ist indessen um 11 und der Betrag der Passiva um mehr als 400 000 Doll. zurückgegangen.

Die Konkursstatistik lautet für die letzten 3 Jahre nach Dun's Review folgendermaßen:

Jahres gleichmäßig auf $5^1/_2$—6 Cents für 36° gehalten. Die Nachfrage war stetig, und der Gesamtumfang der Geschäftsabschlüsse kam dem des Vorjahres mindestens gleich.

Auch für Salzsäure sind die Preise sich gleich geblieben, sie stellten sich für 18° auf 1,5 – 1,6 Cents, für 20° auf 1,6–1,7 Cents und für 22° auf 1,75 bis 2,00 Cents. Auch für das laufende Jahr erwartet man keine Veränderung. Gegen Ende September wurden ziemlich erhebliche Abschlüsse für deutsche und englische Säure auf der Basis von 5 Cents gebucht. Im Oktober wurden Verkäufe zu etwas niedrigeren Preisen auf der Basis von $4^7/_8$ Cents abgeschlossen. Im November wurden dieselben wieder auf 5—$5^1/_4$ Cents für 1906er Lieferungen erhöht, die Verkäufe erstreckten sich auf deutsche Marken für $4^7/_8$ Cents, englische für 5 Cents und norwegische für $5^1/_2$ Cents.

	Zahl 1905	Zahl 1904	Zahl 1903	Passiva Doll. 1905	Passiva Doll. 1904	Passiva Doll. 1903	Durchschnitt für 1905 Doll.
Fabrikanten:							
Eisen, Gießereien und Nägel	54	81	64	172 984	2 525 948	5 992 435	32 021
Maschinen und Werkzeuge	196	197	235	5 359 582	8 443 859	16 018 947	27 344
Wolle, Teppiche und Strickwaren	30	42	31	1 541 119	1 763 132	1 569 932	51 369
Baumwolle, Spitzen und Unterzeug	14	33	16	1 100 900	1 920 710	981 982	78 635
Bauholz, Tischler- und Küferartikel	336	321	321	6 015 870	8 376 913	7 869 774	17 904
Kleider und Putzmacherei	426	461	446	3 701 558	4 120 268	6 779 811	8 698
Hüte, Handschuhe und Pelzwerk	57	46	69	475 936	926 192	1 596 661	8 349
Chemikalien, Drogen u. Farb.	66	46	57	1 499 901	614 795	1 053 670	22 725
Druckerei und Gravierkunst	172	184	169	1 795 945	1 633 563	2 382 535	10 442
Mühlen und Bäckereien	212	218	208	1 036 757	1 208 930	2 219 059	4 895
Leder, Schuhe und Geschirr	77	106	133	1 828 442	2 654 311	3 185 156	23 746
Liköre und Tabak	107	118	132	1 524 178	2 389 221	2 412 454	14 244
Glas, irdene Waren u. Ziegel	86	86	54	1 748 273	3 566 859	2 226 575	20 328
Alle anderen	893	909	1104	14 894 984	12 805 772	16 309 153	16 679
zusammen	2726	2848	3039	44 252 629	52 950 473	70 598 144	16 233
Handelsgeschäfte:							
Allgemeine Geschäfte	1542	1587	1587	9 883 664	11 274 427	9 692 058	6 409
Materialwaren, Fleisch- und Fischwaren	2043	2194	1910	7 655 082	8 090 044	7 327 427	3 742
Hotels und Restaurants	436	484	414	2 615 372	3 432 666	2 481 765	5 998
Liköre und Tabak	1042	986	861	4 110 681	4 466 164	5 726 968	3 945
Kleider und Wäsche	664	788	799	5 763 568	5 997 662	5 822 573	8 639
Schnittwaren und Teppiche	491	456	470	5 133 030	7 997 507	8 403 174	10 454
Schuhe, Gummischuhe und Koffer	298	334	344	1 459 495	2 368 486	2 820 127	5 050
Möbel und Töpferwaren	193	219	213	1 205 850	1 665 842	1 569 400	6 247
Kurzwaren, Öfen und Werkzeuge	314	326	318	2 853 512	3 091 460	2 555 748	9 087
Drogen und Farben	340	351	340	1 665 616	2 081 596	2 376 458	4 898
Juwelen und Uhren	193	216	180	1 639 554	1 681 230	1 381 338	8 495
Bücher und Zeitungen	62	64	64	411 205	491 807	377 824	6 632
Hüte, Pelzwerk und Handschuhe	35	46	50	320 316	576 561	310 962	9 151
Alle anderen	831	847	890	7 064 458	11 214 192	11 299 491	8 501
zusammen	8475	8898	8440	51 754 503	64 429 644	62 145 313	6 106

Nachstehend lasse ich eine kurze Besprechung der Preisgestaltung für einige der hauptsächlichsten Chemikalien und Drogen während des vergangenen Jahres auf dem Neu-Yorker Markt folgen:

Säuren. Der Preis für kommerzielle Essigsäure hielt sich in den ersten beiden Monaten auf 2,25 Cents, um im März mit Rücksicht auf die höheren Kosten für die Rohmaterialien auf 2,60 Cts. erhöht zu werden. Auf diesem Stand hat er sich bis in das neue Jahr hinein gehalten. Der chemisch reine Artikel wurde in dem 1. Vierteljahr zu 20 bis 21 Cents und in der Folgezeit gleichmäßig zu 21 bis 22 Cents quotiert.

Salpetersäure hat, in Sympathie mit dem Markt für das Nitrat, keine Veränderung erfahren. Der Preis hat sich während des ganzen Jahres gleichmäßig auf $5^1/_2$—6 Cents für 36° gehalten.

Für Schwefelsäure haben die Fabrikanten, trotz der scharfen Konkurrenz, an den von ihnen vereinbarten Preisen festgehalten, d. h. 1,10 bis 1,30 Cents für 60° und 1,30—1,40 Cents für 66°. Die Kammersäure hat sich gleichmäßig auf 14 bis

Digitized by Google

15 Doll. für 1 Tonne gehalten. Seit Anfang des laufenden Jahres werden die Säuren von 60° und 66° gleichförmig zu 1,00—1,20 Cents quotiert.

Für Weinsteinsäure eröffnete das Jahr mit 30½ Cents für Kristalle, doch wurde der Preis noch im Januar mit Rücksicht auf das billigere Rohmaterial auf 29 Cents gerabgesetzt, um sich bis zum Schluß des Berichtsjahres nicht mehr zu verändern. Auf dieser Basis sind auch die Lieferungskontrakte für 1906 abgeschlossen worden. Die Nachfrage war während des Jahres stetig und gut.

Alkali. Das Jahr eröffnete mit ziemlich guten Lieferungsverkäufen; die Preise stellten sich für high test in bulk auf 80 Cents, in Sack auf 75 Cents, für dense in bulk auf 80 Cents, in Sack auf 85 Cents und für die gewöhnlichen 48%igen Artikel in Sack auf 87½ Cents für 100 Pfund frei ab Fabrik. Während des ganzen Januar nahm die Nachfrage stetig zu, bedeutende Abschlüsse sowohl für lange Lieferungen wie sofortige Verschiffungen wurden gemacht, wobei sich der Markt verfestigte. Im Februar verursachten Schneestürme unangenehme Stockungen in den Verschiffungen. In den folgenden Monaten bis Juli hielt die lebhafte Nachfrage an, und die Lieferungsverträge erstreckten sich bis in das Jahr 1907 hinein. Im Oktober und November machte sich auch im vergangenen Jahre wieder Mangel an Eisenbahnwaggons fühlbar, was zu zeitweise sehr störenden Stockungen Veranlassung gab. Das Jahr schloß mit lebhafter Nachfrage und festen Preisen, sie stellten sich ebenso wie zu Anfang Januar, wie sie überhaupt während des ganzen Jahres nur geringen Schwankungen unterworfen gewesen sind. Etwaige lokale Preiserhöhungen beruhten zumeist auf den erwähnten Betriebsstörungen auf den Bahnen.

Kohlensaures Natrium (Sal Soda) wurde zu Beginn des Jahres zu 67½—70 Cents für englische und 60—70 Cents für inländische Marken für 100 Pfund quotiert. Die Verkehrsstockungen hatten ein erhebliches Anziehen der Preise in den ersten Monaten zur Folge, so daß im April der ausländische Artikel mit 85—90 Cents bezahlt wurde. Die umfangreichen inländischen Ablieferungen erfolgten auf Grund früher abgeschlossener Lieferungsverträge, der Preis für den inländischen Artikel zeigte keine Veränderung. Nach einem ziemlich stillen Maigeschäft gewann dasselbe im Juni, wie gewöhnlich beim Eintritt warmer Witterung, größere Lebhaftigkeit. Indessen wankten die Preise für das inländische Fabrikat infolge der scharfen Konkurrenz zwischen den einheimischen Fabrikanten, wenngleich die Preise bis zum Ende des Jahres in unveränderter Weise zu 60 Cents frei ab Fabrik und 70 Cents für Ablieferungen in den Oststaaten quotiert wurden. Der ausländische Artikel hielt sich auf der zu Anfang des Jahres erreichten Höhe von 85—90 Cents.

Natriumbicarbonat hat sich während des ganzen Jahres so gut wie gar nicht verändert, der Markt hatte einen durchweg festen Charakter. Der inländische Artikel wurde unverändert zu 1,30 Doll. in bulk und 1,50 Doll. in kegs (Fäßchen) für 100 Pfund frei ab Fabrik quotiert, während für Ablieferungen in den Oststaaten, je nach Pakkung und Verkaufsbedingungen, 20 Cents zuschläglich zu bezahlen waren. Der englische Artikel wurde in der ersten Hälfte des Berichtsjahres zu 3,50 bis 6,50 Doll. quotiert, in den letzten Monaten fand hierfür keine Quotierung mehr statt.

Ätznatron. Das Jahr eröffnete mit lebhafter Nachfrage, die während der ersten 3 Monate unvermindert anhielt und in dem Abschluß umfangreicher Lieferungskontrakte, die sich bis in das Jahr 1907 hinein erstreckten, für den inländischen Artikel ihren Ausdruck gefunden hat, auf der Basis von 1,85 Doll. pro 100 Pfund des 60%igen Salzes. Im Mai und Juni war das Geschäft ausnahmsweise ruhig, doch wurden gegen Ende Juni ungewöhnlich große Abschlüsse gebucht, wie auch während der ganzen zweiten Jahreshälfte eine lebhafte Nachfrage herrschte. Die Preisnotierungen loko Neu-York lauteten für den einheimischen Artikel Anfang Januar: für 60% 1,875—1,95 Doll., für 70—78% 1,75—1,85 Doll.; Anfang April 1,85—1,90 Doll. bzw. 1,75—1,85 Doll., um sich bis zum Schluß des Jahres nicht zu verändern. Der ausländische, 76%ige Artikel hat sich unverändert auf 1,90—1,95 Doll. gehalten. Für pulverisiertes granuliertes Ätznatron betrug der Preis Anfang Januar für 60%iges 2,65 bis 3,00 Doll., für 70%iges 2,875—3,00 Doll.; Anfang April 2,50—2,65 Doll. bzw. 2,60—3,00 Doll.; Anfang Juli desgleichen; Anfang Oktober 2,50 bis 2,60 Doll. bzw. 2,60—3,00 Doll., ohne eine weitere Veränderung zu erfahren. Die stetige Zunahme, welche die Produktion dieses Artikels in den Vereinigten Staaten selbst, namentlich auf elektrolytischem Wege, erfährt, hat eine beständige, wenn auch langsame Abnahme der Einfuhr zur Folge. Im vergangenen Jahre sind 2 245 789 Pfund im Werte von 56 515 Doll. importiert worden gegenüber 2 570 984 Pfund im Werte von 64 405 Doll. und 2 970 426 Pfund im Werte von 73 647 Doll. in den beiden vorhergehenden Jahren. Die Einfuhr von Ätznatron, wie überhaupt aller Sodaartikel, liegt hauptsächlich in englischen Händen.

Chlorkalk (bleaching powder). Die in den ersten Monaten herrschende lebhafte Nachfrage hatte ein vorübergehendes Steigen des Preises zur Folge. Das Jahr eröffnete für 35%igen mit 1,25 Doll. für 100 Pfund. In der zweiten Hälfte des Februars und zu Anfang März stieg der Preis bis auf 1,35 Doll., um bald darauf auf seinen früheren Stand wieder zurückzugehen und sich in der Folgezeit nicht wieder zu verändern. Die Nachfrage gegen Ende April sowie im Mai und Juni war ruhig, worauf die gewöhnliche Juli-Stille folgte. Anfang August wurden dagegen umfangreiche Lieferungskontrakte zu vollen Preisen abgeschlossen. Im ganzen haben die Abschlüsse einen größeren Umfang gehabt als im Vorjahre. Die Einfuhr ist erheblich gestiegen. Sie belief sich im Berichtsjahre auf 104 919 462 Doll. im Werte von 843 285 Pfund gegenüber 87 009 168 Pfund im Werte von 707 174 Doll. i. J. 1904, dagegen ist sie hinter derjenigen des Jahres 1903, in welchem sie sich auf 113 285 240 Pfund im Werte von 912 843 Doll. belaufen hatte, zurückgeblieben. Auch diese Einfuhr liegt zumeist in englischen Händen, indessen beteiligt sich auch Deutschland mit erheblichen Mengen daran.

In Ammoniakwasser eröffnete das Jahr mit 3¾ Cents für 1 Pfund von 16° in drums. Im

Digitized by Google

November wurden die Kontraktpreise zu $3^1/_4$ bis $3^3/_4$ Cents in drums für Waggonladungen quotiert, für geringere Quantitäten waren $1^1/_4$ Cents mehr zu bezahlen. Im übrigen sind keine Veränderungen eingetreten.

Essigsaurer Kalk, an welchem Artikel Deutschland lebhaft interessiert ist, hat eine erhebliche Preiserhöhung erfahren. Zu Anfang des Jahres standen die Preise auf 1,35 Doll. für braun und 2,00 Doll. für grau pro 100 Pfund. Die lebhafte Nachfrage, welche die Lager geräumt hielt, veranlaßte im Februar eine Erhöhung auf 1,50—1,55 Doll. bzw. 2,25—2,30 Doll., der im Monat April eine weitere Erhöhung um 5—10 Cents folgte. Auf dieser Basis hat sich der Markt bis zum Jahresschluß gehalten.

Kaliumchlorat. Der Preis für die jährlichen Kontrakte wurde erst im September festgesetzt, bis dahin blieb derselbe auf seiner alten Höhe von $8^1/_4$ Cents. Der zwischen den einheimischen und ausländischen Fabrikanten vereinbarte neue Preis stellt sich auf $8^1/_2$ Cents für Kristalle. Im vorhergehenden Jahre hatte er sich vom Februar bis Ende September auf $6^3/_4$ Cents gehalten und im Jahre 1903 auf 7 Cents, so daß sich die gegenwärtige Marktlage dieses Artikels sehr wesentlich gebessert hat.

Ebenso ist der Kontraktpreis für Natriumchlorat Ende Oktober auf $8^1/_8$ Cents festgesetzt worden, was dem vorhergehenden Jahre gegenüber eine Erhöhung von $^1/_4$ Cent bedeutet.

Glaubersalz. hat im Berichtsjahre bedeutende Schwankungen durchgemacht, was auf die scharfe Konkurrenz zurückzuführen ist. Verschiedene Versuche, die Fabrikanten zu einer Verständigung zu bringen, schlugen fehl, und Preisschneidereien waren, namentlich in der ersten Hälfte des Jahres, an der Tagesordnung. Das Jahr eröffnete mit nominellen Quotierungen zu 50 Cents in Waggonladungen, doch sank der Preis bereits im Laufe des ersten Monats auf 40 Cents, um im Monat Februar weiter auf 25 Cents zu fallen. Auf diesem niedrigsten Punkt blieb er bis zum Juli stehen. Ende dieses Monats trat eine Reaktion ein, der Preis erholte sich und stieg auf 35 Cents, um im August 45 Cents zu erreichen. Seit Anfang November hat er sich auf 40 Cents gehalten.

Für cremor tartari wurde der Preis bald nach Beginn des Jahres von $24^1/_2$ Cents für den kristallinischen und pulverisierten Artikel auf $23^1/_2$ Cents in Hinsicht auf das billiger gewordene Rohmaterial herabgesetzt, um während der Folgezeit keine weitere Veränderung zu erfahren.

Auch der Markt für Arsen ist wiederholten unregelmäßigen Schwankungen unterworfen gewesen. Der Preis bewegte sich zwischen 3 Cents zu Anfang und 4 Cents am Schlusse des Berichtsjahres, seinen niedrigsten Stand hatte er im Monat Mai, in welchem er nur $2^3/_4$ Cents betrug.

Der Markt von blauem Vitriol ist durch die Erhöhung des Kupferpreises beeinflußt worden. Das Jahr eröffnete mit $5^1/_4$ Cents. Bis zum Juli sank der Preis allmählich bis auf 4,80 Cents. Im August machte sich jedoch der steigende Kupfermarkt fühlbar, der Preis stieg auf 4,90 Cents in diesem Monat und weiter auf 5,20 Cents im September, 5,55 Cents im November und 5,75 Cents im Dezember. Zu Anfang des laufenden Jahres wurde er zu 5,90—6,25 Cents quotiert. Dieser Artikel bildet einen der hauptsächlichsten chemischen Ausfuhrartikel der Vereinigten Staaten, doch ist die Ausfuhr im Berichtsjahre sehr erheblich zurückgegangen, sie betrug 19 367 179 Pfund im Werte von 864 697 Doll. gegenüber 26 422 748 Pfund im Werte von 1 139 417 Doll. im vorhergehenden Jahre.

Rohschwefel. Das Geschäft in diesem Artikel ist durch die Erschließung der Schwefellager im Staate Louisiana vollständig verändert worden. Zu Anfang des Jahres wurde die Nachfrage zwar noch zum größeren Teile durch die sizilianische Provenienz gedeckt, indessen bald machte sich der einheimische Artikel als bedeutender Faktor auf dem amerikanischen Markt fühlbar. Das Resultat ist gewesen, daß sich die gesamte Einfuhr im Berichtsjahre auf nur 83 201 t im Werte von 1 522 005 Doll. belaufen hat, während sie sich in den beiden vorhergehenden Jahren auf 128 885 t im Werte von 2 463 779 Dollar bzw. 188 888 t im Werte von 3 649 756 Doll. gestellt hatte. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß im vergangenen Jahre die inländische Konsumption in den Vereinigten Staaten eine erhebliche Zunahme erfahren hat, die von sachverständiger Seite auf ungefähr 10% dem vorhergehenden Jahre gegenüber geschätzt wird. Mit Rücksicht hierauf hat die Union Sulphur Co. in Louisiana sich auch veranlaßt gesehen, ihre Produktion bedeutend zu vergrößern. Der ausländische Artikel wurde zu Anfang des Jahres zu 21,25—22,50 Doll. für 1 t quotiert, während inländische seconds auf 21,45 bis 22,00 Doll. standen. Im März stieg der Preis vorübergehend auf 23,50 Doll., um jedoch bald wieder auf 21,25 Doll. zu fallen. Im April wurde er für beide Provenienzen auf 21,00 Doll. herabgesetzt, um in den vier folgenden Monaten zwischen 21,00 Doll. und 19,75 Doll. zu schwanken. Inzwischen hatten sich die Lagerbestände in Sizilien mehr und mehr aufgehäuft. Am 1./7. 1905 beliefen sie sich auf 337 777 t, während sie am gleichen Tage des Vorjahres nur 293 188 t betragen hatten. Dies veranlaßte die Anglo-Sicilian Co., mit der Union Sulphur Co. eine Vereinbarung zu treffen, der zufolge der Preis gemeinschaftlich auf 22,25 Doll. heraufgesetzt worden ist. Die von Mr. Frasch, dem Präsidenten der Union Sulphur Co. und Erfinder des von der letzteren angewendeten Förderverfahrens, in Aussicht gestellte Verbilligung von Rohschwefel ist also bisher nicht eingetreten, vielmehr haben wir soweit nur eine Verteuerung zu konstatieren.

Salpeter. Nach den Berichten von W. Montgomery & Co. in London hat sich der Weltverbrauch von Chilesalpeter im vergangenen Jahre insgesamt auf 1 559 000 t belaufen gegenüber 1 447 000 t i. J. 1904. Die Zunahme würde hiernach 112 000 t betragen, und zwar werden hiervon 79 000 t Europa und 45 000 t den Vereinigten Staaten zugerechnet. Die Bestände in den europäischen Hafenplätzen beliefen sich zu Ende des letzten Jahres auf 183 000 t gegenüber 162 000 t am 31./12. 1904, während 482 000 t unterwegs waren gegenüber 551 000 t im Jahre zuvor. Die „sichtbaren" Vorräte betrugen hiernach für Europa

Digitized by Google

am Schluß des Berichtsjahres 665 000 t gegenüber 672 000 t am Schlusse des vorhergehenden Jahres. Nach den Vereinigten Staaten sind im letzten Jahre 270 300 t eingeführt worden gegenüber 239 964 t, 229 889 t, 177 071 t und 183 052 t in den vier vorhergehenden Jahren, die Einfuhr ist also in diesem Zeitraum um nahezu 570 000 t gestiegen. Die Ablieferungen haben sich für das Berichtsjahr auf 265 580 t gestellt gegenüber 239 684 t und 229 589 t in den beiden Vorjahren. Die disponiblen Vorräte betrugen zu Beginn des laufenden Jahres 8380 t gegenüber 8100 t am 1./1. 1905, die „sichtbaren" Vorräte bis 15./4. 1906 113 100 t gegenüber 85 660 t im Vorjahre. — Die Kontraktpreise für das laufende Jahr stellen sich erheblich niedriger als im vergangenen: die Quotierungen für den 96%igen Artikel lauten auf 2,20 Doll. für das erste Halbjahr und 2,18—2,20 Doll. für 100 Pfund für das ganze Jahr, der 95%ige Artikel wird um $2^1/_2$—5 Cents für 100 Pfund niedriger quotiert. Im vergangenen Jahre betrug der Kontraktpreis für 95%igen Salpeter 2,375 Doll., 1903 2,175 Doll., 1902 1,975 Doll. und 1901 1,95 Doll.

Die chilenische Nitratkonvention, welche im März dieses Jahres abgelaufen ist, ist nicht erneuert worden. Der Gesandte der Vereinigten Staaten, John Hicks, berichtet hierüber soeben nach Washington in nachstehender Weise:

Der Sekretär der Vereinigung der Nitratproduzenten hat nach vergeblichen Versuchen, die Vereinbarung wenn nicht für mehrere, so wenigstens für 1 Jahr zu verlängern, ein Zirkular veröffentlicht, in welchem er über diesen Mißerfolg berichtet und konstatiert, daß die Direktoren einstimmig beschlossen haben, den Versuch, die Vereinbarung zu erneuern, aufzugeben. Es ist bemerkenswert, daß bei der ganzen enormen Natriumnitratproduktion im nördlichen Chile kein amerikanisches Kapital interessiert ist, obwohl die Verschiffungen nach den Vereinigten Staaten zunehmen. Die Gesellschaften sind zumeist englisch, nur einige sind chilenisch oder deutsch.

Um ein Beispiel für den Nutzen anzuführen, welchen die Nitratproduktion abwirft, zeigt der Jahresbericht der London Nitrate Co., Ltd., vom 31./10., daß die Gesellschaft i. J. 1887 mit einem Kapital von 800 000 Doll. gegründet worden war. In den seitdem vergangenen 18 Jahren hatte sie an Dividenden 1 170 000 Doll. ausgeschüttet und außerdem an die Aktionäre 400 000 Doll. ihres ursprünglichen Kapitals zurückgezahlt, zusammen also 1 570 000 Doll. Daneben hat die Gesellschaft neue Anlagen für 400 000 Doll. errichtet und einen Amortisationsfonds in englischen Wertpapieren im Betrage von weiteren 100 000 Doll. gegründet. Dies ergab, daß die gesamten baren Einnahmen der Gesellschaft in den 18 Jahren den enormen Betrag von 2 100 000 Doll. erreicht haben. Sie besitzt gegenwärtig noch ein Aktienkapital von 400 000 Doll. und Aktiva, die bei mäßiger Schätzung 355 000 Doll. wert sind.

Einem anderweitigen Konsulatsbericht zufolge hat der chilenische Minister des Inneren die Direktoren der verschiedenen Gesellschaften zu einer Konferenz eingeladen, um noch einmal einen Versuch, eine Verständigung herbeizuführen, zu machen, indessen wurde auch dieser Schritt als aussichtslos bezeichnet. Der Grund für dieses Fiasko ist in der Unzufriedenheit verschiedener Minenbesitzer mit den ihnen zugewiesenen Produktionsanteilen zu suchen. Man darf hiernach erwarten, daß die Produktion im laufenden Jahre eine Zunahme erfahren wird, die, falls nicht der Weltverbrauch in sehr bedeutender Weise zunimmt, ein weiteres Sinken der Preise zur Folge haben dürfte. *D.*

Referate.

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

G. Fendler. Beiträge zum Borsäure-Nachweis. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 137—144. 1./2. 1906. Berlin.)

Nach den eingehenden Darlegungen des Verf. berechtigt ein positiver Ausfall der Kurkumareaktion noch nicht in jedem Falle, einen absichtlichen oder fahrlässigen Zusatz von Borsäure zum Untersuchungsmaterial zu folgern. Es erscheint daher notwendig ein Übereinkommen zu treffen, daß eine Beanstandung borsäurehaltigen Fleisches oder Fettes erst bei einem bestimmten Borsäuregehalt erfolgt, vorausgesetzt, daß nicht ein absichtlicher oder fahrlässiger Zusatz nachgewiesen werden kann. Es wäre vielleicht zweckmäßig 0,01 oder 0,005 als höchst zulässige Grenze anzusehen. Zur annähernden Bestimmung des Borsäuregehaltes wird ein Verfahren beschrieben, das sich auf die Verschiedenheit in der Zeit des Eintrittes und der Farbentiefe der auf Kurkuminpapierstreifen erhaltenen Reaktionen gründet, dessen Einzelheiten genau einzuhalten sind, und wobei die Veraschung großer Fleisch- oder Fettmengen vermieden wird. Auf Grund der mitgeteilten Untersuchungsergebnisse erscheint es überflüssig, in allen denjenigen Proben eine quantitative Borsäurebestimmung auszuführen, worin nach dem vorgeschlagenen Verfahren der Borsäuregehalt zu 0,03 oder mehr, oder zu 0,005 oder weniger geschätzt wurde.

Hinsichtlich des Borsäuregehaltes der Reagentien ist es Verf. unmöglich gewesen, borsäurefreie Salzsäure zu erhalten. Auch mit 10%iger Schwefelsäure und Essigsäure wurden Borsäurereaktionen erhalten. *C. Mai.*

L. Wolfrum und Joh. Pinnow. Über die Empfindlichkeit der Borsäure-Reaktion mit Kurkumapapier. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 144—154. 1./2. 1906. Bremen.)

Die mitgeteilten Versuche erstreckten sich auf die Empfindlichkeit der Reaktion, ihre Beeinflussung durch die Stärke der Salzsäure, Digestionsdauer, Gesamtmenge der Flüssigkeit, Zusatz von Kochsalz und Tierkohle, Art des verwendeten Kurkumapapieres und auf die etwaige Erschöpfung der Lösung.

Für die praktische Ausführung der Reaktion, deren Empfindlichkeitsgrenze zu 1 : 79 000 fest-

Digitized by Google

gestellt wurde, wird eine Abänderung der Vorschrift der amtlichen Anweisung empfohlen, dahingehend, daß die Asche mit möglichst wenig Wasser bis zur Lösung der Alkalichloride und -carbonate erhitzt, die Lösung mit Salzsäure (1,19) angesäuert und noch mit 1—2 ccm solcher Säure versetzt wird, worauf man den Kurkumapapierstreifen 1—2 Minuten auf dem Gemisch schwimmen läßt.

Kohle und Kochsalz stören den Borsäurenachweis nicht in nennenswertem Grade; die Asche braucht daher nicht weiß gebrannt zu werden. Beim Veraschen entstehen beträchtliche Borsäureverluste. Der Färbung des Papieres ist keine zu große Bedeutung beizumessen; mäßig gefärbtes läßt indessen die Reaktion reiner hervortreten.

Verff. warnen vor einer verständnislosen Anwendung des Verfahrens nach G o s k e (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 242 [1905]), dessen Empfindlichkeit diejenigen der amtlichen Anweisung weitaus übertrifft. Nach letzterer sind noch 0,001% Borsäure zu erkennen, was als ausreichend angesehen werden kann. *C. Mai.*

Eduard Spaeth. Über den Nachweis der Salicylsäure. (Süddeutsche Apoth.-Ztg. **46**, 2—3, 10—11 und 19—20 [1906].)

Verf. gibt eine erschöpfende Übersicht über die Literatur des Salicylsäurenachweises in Nahrungs- und Genußmitteln und kommt auf Grund eingehender Versuche zu dem Schlusse, daß zum Isolieren der Salicylsäure eine Flüssigkeit gewählt werden muß, die kein Wasser und infolgedessen keine die Eisenchloridreaktion störenden Stoffe, wie Gerbstoff, Säuren usw. aufnimmt. Als solche eignet sich am besten eine filtrierte Mischung von 3 T. niedrigsiedendem Petroläther und 2 T. Chloroform, womit die auf Salicylsäure zu prüfende Flüssigkeit ausgeschüttelt wird. Für den qualitativen Nachweis der Salicylsäure ist die Eisenchloridreaktion die sicherste. Die filtrierte Ausschüttelung wird im Reagensglas mit 1—2 Tropfen verd. Eisenchlorid- oder Eisenalaunlösung 1 : 100 und 2—3 ccm Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die wässerige Schicht selbst bei Spuren Salicylsäure violett färbt.

Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure wird das von F r e s e n i u s und G r ü n h u t abgeänderte Verfahren nach F r e y e r empfohlen. *C. Mai.*

Curt Mentzel. Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Fleisch. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm **11**, 320—324. 15./3. 1906. [Dezember 1905.] Hamburg.)

Es wurde festgestellt, daß aus reinem Fleisch bei der Destillation mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom Stoffe übergehen, die durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert werden; ihre Menge entspricht etwa 1 mg Schwefeldioxyd auf 100 g Fleisch, bei zwiebelhaltigem Fleisch etwa 1,5 mg. Sobald der gefundenen Baryumsulfatmenge mehr als 4 mg Schwefeldioxyd in 100 g Fleisch oder mehr als 6 mg in zwiebelhaltigem Fleisch entsprechen, kann der Beweis eines Zusatzes von Schwefeldioxyd als erbracht angesehen werden.

Mit Hilfe der Kaliumjodatstärkepapierreaktion lassen sich noch 2 mg Schwefeldioxyd in 100 g Fleisch erkennen. *C. Mai.*

A. D. Emmett und **H. S. Grindley. Die Chemie des Fleisches. III. Eine Studie über den Phosphorgehalt des Fleisches.** (J. Am. Chem. Soc. **28**, 25—63. Januar 1906. [13./11. 1905].)

Das Verfahren nach H a r t - A n d r e w s zur Trennung und Bestimmung des anorganischen und organischen Phosphors hat gute Ergebnisse in wässerigen Fleischauszügen nach Entfernung der koagulierbaren Proteïde. Im Phosphorgehalt des Rind- und Kalbfleisches bestehen Unterschiede. Der Fettgehalt in den verschiedenen Teilen des Kalbfleisches hat geringen Einfluß auf den Phosphorgehalt. Die den Knochen zunächst liegenden Teile scheinen mehr unlöslichen Phosphor zu enthalten, als die anderen.

Die verschiedenen Verfahren zum Kochen des Fleisches ergeben Produkte, die sich sowohl in der Menge, wie in der Natur des Phosphorgehaltes unterscheiden. Der wasserlösliche organische Phosphor wässeriger Fleischauszüge steht nicht im Zusammenhang mit dem koagulierbaren Eiweiß, den Albumosen oder Peptonen. Die löslichen organischen Phosphorverbindungen im Fleisch sind sehr beständig, selbst bei Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses von Salpetersäure. *C. Mai.*

Max Martin. Über den Nachweis von Pferde- und Fötenfleisch durch den Glykogengehalt. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 249—266. 1./3. 1906. Stuttgart.)

Das Verfahren zur Glykogenbestimmung nach B r ü c k e - K ü l z liefert um 25% weniger Glykogen, als das nach P f l ü g e r, und um 22% weniger, als das nach P f l ü g e r - N e r k i n g; bei einer Revision der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz muß deshalb das Verfahren nach P f l ü g e r gewählt werden. Da das Glykogen im Pferdefleisch lange Zeit fast unverändert bleibt und im Fötenfleisch nur langsam, im Rind-, Kalb -und Schweinefleisch dagegen in wenigen Tagen fast oder ganz verschwindet, ist es durch quantitative Glykogenbestimmung möglich, Pferde- und Fötenfleisch oder Zusätze von 10% davon zur Wurst nachzuweisen. Jeder Glykogenbefund in gelagertem, nicht konserviertem Fleisch läßt den Verdacht auf Zusatz von Pferde- oder Fötenfleisch zu, wenn andere Glykogenquellen, wie Stärke, Gewürze usw. nicht in Betracht kommen.

In geräuchertem und gepökeltem Pferdefleisch verschwindet das Glykogen gleichfalls, weshalb es unrichtig ist, wenn auch in diesem Falle die Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz den Nachweis von Pferdefleisch mit Hilfe der Glykogenbestimmung vorschreiben. *C. Mai.*

Rudolf Hefelmann und **Paul Mauz. Über die Verteilung des Glykogens in den wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes.** (Z. öff. Chem. **12**, 61—63. 28./2 [12./2.] 1906. Dresden.)

Wie aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen hervorgeht, unterliegt der Glykogengehalt der wichtigsten Muskeln des geschlachteten Pferdes schon im frischen Zustande unerwartet großen Schwankungen, und zwar nicht nur bei Schlachttieren verschiedener Typen, sondern auch bei einem Typ. Auffallend gering ist der Glykogengehalt des Kaumuskels mit 0,047—0,24% in der fettfreien

Digitized by Google

Trockensubstanz, was insofern von Bedeutung ist, als gerade der Kaumuskel auf Hackfleisch und Wurst verarbeitet zu werden pflegt. Als diagnostisches Mittel würde die Glykogenbestimmung in diesem Falle daher völlig versagen, und man würde zum Nachweise einer Unterschiebung oder Beimengung von Pferdefleisch zu Hackfleisch und Wurst lediglich auf die Untersuchung des Fettes angewiesen sein. *C. Mai.*

E. v. Raumer. Die Wirkung der Verwendung von Bindemitteln bei der Wurstfabrikation. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 335—339. 15./3 1906. Erlangen.)

Die Untersuchung des Wurstbindemittels A l t h e n ergab, daß das gelblichweiße Pulver aus 85,6% Eiweiß, 10,83% Wasser und 0,63% Asche besteht; es läßt sich mit Wasser zu einem zähen Teig anrühren, der beim Erhitzen erstarrt.

Durch praktische Versuche wurde festgestellt, daß durch Zusatz dieses Bindemittels der Wassergehalt der Wurst bedeutend erhöht wird. Der Wassergehalt einer Wurst erhöhte sich z. B. durch Zusatz von 4% dieses Bindemittels von 47,33 auf 58,08%.

Die Verwendung des Mittels ist ein Verstoß gegen das Nahrungsmittelgesetz, indem einerseits dadurch der größere Wassergehalt der Wurst verdeckt und andererseits die Benutzung verdorbenen Materiales ermöglicht wird. *C. Mai.*

Hermann Matthes. Die Beurteilung der Eierteigwaren unter Berücksichtigung der neueren Arbeiten über die Zersetzlichkeit der Lecithinphosphorsäure. (Chem.-Ztg. **30**, 250—251. 21./3. 1906. Jena.)

Im Gegensatze zu der neuerdings wiederholt von anderer Seite geäußerten Ansicht, daß der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure für die Beurteilung von Eierteigwaren nur ein geringer Wert beizulegen sei, vertritt Verf. die Meinung, daß es durchaus ungerechtfertigt ist, diese wichtige Bestimmung nur deshalb fallen zu lassen, weil durch einige Versuche festgestellt sein soll, daß sich diese Verbindung in mehr oder weniger hohem Grade zersetzt. Im Gegenteil wird man gerade aus dem Grunde, um gegebenenfalls den Grad der Verderbnis einer Teigware feststellen zu können, der Bestimmung der alkohollöslichen Phosphorsäure im Rahmen der übrigen Analysenwerte weitestgehende Beachtung zuwenden müssen. In zweifelhaften Fällen ist insbesondere auch das Ätherextrakt eingehend zu untersuchen.

Eine Besserung im Verkehr mit Teigwaren wäre am leichtesten dadurch zu erreichen, daß Eierteigwaren nur in Originalpackungen mit aufgedrucktem Preis und Datum der Herstellung verkauft würden. (Den Ausführungen kann man nur zustimmen. Ref.) *C. Mai.*

A. Beythien und **L. Waters. Über Ei-Konserven und Ei-Surrogate.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 272—274. 1./3. [Januar] 1906. Dresden.)

Die Untersuchung von getrocknetem Eigelb ergab als Zusammensetzung: Wasser 4,03—6,52%; in der Trockensubstanz: Stickstoffsubstanz 36,02—38,57, Ätherextrakt 53,89—56,8, Asche 3,3—5,33, Phosphorsäure 2,41—2,7, Lecithinphosphorsäure 1,58—1,69%; Jodzahl des Ätherextraktes 70,25—74,75. Die Zusammensetzung des Eigelbs hatte sich nach fünfjähriger Aufbewahrung nicht wesentlich geändert.

Dr. L . . . . . s E i p u l v e r erwies sich als ein mit Teerfarben gefärbtes Gemisch von etwa 1/5 Eigelb mit einem Proteinstoff, anscheinend Kasein.

V o g e l e y s O v o n und O v u m i n bestand im wesentlichen aus gelbgefärbtem Maismehl mit etwas Eigelb und Natriumbicarbonat.

L a k t o - E i p u l v e r enthielt hauptsächlich ebenfalls Kasein neben etwa 6% Eigelb und Teerfarbstoff. *C. Mai.*

M. Barthe. Die Zusammensetzung der Kamelmilch. (J. de pharm. et de chim. 15./4. 1905. Répertoire de pharm. **5**. 10./5. 1906.

Bied. Centralbl. Agrik-Ch. **34**, 646—647 [1905].)

Die Kamelmilch zeichnet sich durch ihre ausgesprochen weiße Farbe aus; das Fett ist absolut farblos. Die Stickstoffsubstanz gerinnt nach Zusatz von Essigsäure leicht in der Kälte, im Gegensatze zu Frauenmilch. Es enthält ein Liter Kamelmilch: Trockensubstanz 123,95 g, Asche 7,00, Fett 53,79, Milchzucker (wasserfrei) 32,64, Kasein 29,78 g. *Rh.*

Küttner und **Ulrich. Sichlers verbesserte Sinacidbutyrometrie.** (Pharm.-Ztg. **51**, 215. 7./3. 1905. Leipzig.)

Auf Grund von 200 je doppelt ausgeführter Vergleichsanalysen nach dem modifizierten S i c h l e r s c h e n Sinacid- und dem G e r b e r schen Acidmilchfettbestimmungsverfahren gelangen Verff. zu dem Ergebnisse, daß sich ersteres für Einzel- wie Massenbestimmungen gleich gut eignet, daß es ferner hinsichtlich der Genauigkeit und der Schnelligkeit der Ausführung dem G e r b e r schen Verfahren gleichwertig ist und letzteres in bezug auf die zur Verwendung kommenden Chemikalien, die Bequemlichkeit der Handhabung und die Schärfe der Ablesung übertrifft. Das Arbeiten mit konz. Schwefelsäure und giftigem Amylalkohol bei der G e r b e r schen Methode wird als „mit gewissen Gefahren verknüpft" bezeichnet, während d. Ref. keine besondere Gefahr darin erblickt. *Fritzsche.*

Küttner und **Ulrich. Eine neue Schnellmethode zur Milchfettbestimmung (Sal-Methode nach Dr. Wendler.** (Z. öff. Chem. **12**, 41—58. 15./2. [22./1.] 1906. Leipzig.)

Bei dem Salverfahren nach W e n d l e r werden eine Lösung von weinsauerem Salz, Kochsalz und Natriumhydrat in bestimmtem Verhältnis, Isobutylalkohol und G e r b e r sche Butyrometer verwendet. Auf Grund vergleichender Milchfettbestimmungen nach dem G e r b e r schen Acidverfahren, dem Sinacidverfahren nach S i c h l e r und dem Salverfahren, deren Ergebnisse in einer umfangreichen Tabelle niedergelegt sind, kommen Verff. zu dem Schlusse, daß das Salverfahren nach W e n d l e r alle Anforderungen erfüllt, die an eine Schnellfettbestimmung zu stellen sind. Es ist dem G e r b e r schen Acidverfahren in bezug auf Schnelligkeit und Genauigkeit gleich, übertrifft es aber in der Verwendung einer wesentlich niedrigeren Temperatur und der Schärfe der Ablesung. Das Sinacidverfahren nach S i c h l e r erscheint durch das Salverfahren weit überholt. *C. Mai.*

Digitized by Google

A. Juckenack und **R. Pasternack. Zur Beurteilung der Reinheit des Butterfettes.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 156—160. 1./2. 1906.) Auf Grund vieler Butteruntersuchungen hat sich ergeben, daß die Kokosfütterung der Kühe keinen nennenswerten Einfluß auf die Zusammensetzung der Butter des Handels hat, doch muß mit ihr gelegentlich gerechnet werden. Die Feststellung des Verhältnisses der Reichert-Meißlschen zur Verseifungszahl, sowie der Molekulargewichte der Fettsäuregruppen geben Aufschluß darüber, ob ein Butterfett durch Kokosfett beeinflußt ist. Der Nachweis von Phytosterin nach Bömer läßt erkennen, ob es sich um einen Zusatz von Pflanzenfett zur Butter handelt.

Verff. betonen, daß sie mit dem Begriff der „Differenz" keine Grenzzahlen aufstellen wollten. *C. Mai.*

H. P. Wijsman und **J. J. Reijst. Ein Verfahren zum Nachweise von Kokosfett in Butter.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 267—271. 1./3. 1906. Leiden) Das Verfahren gründet sich auf den Nachweis von Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure durch Abscheidung als Silbersalz.

Es wird in gewöhnlicher Weise die Reichert-Meißlsche Zahl bestimmt, zum Filtrat nach der Titration 40 ccm $^1/_{10}$-n. Silberlösung zugesetzt, filtriert, der Niederschlag bis auf 200 ccm Filtratmenge ausgewaschen und in letzterem nach Zusatz von 50 ccm $^1/_{10}$-n. Chlornatriumlösung dessen Überschuß mit Silberlösung nach Mohr zurücktitriert. Der Unterschied zwischen der im ganzen verbrauchten Anzahl ccm Silberlösung und den ccm Chlornatriumlösung, erhöht um $^1/_{10}$ ist die „Erste Silberzahl".

Darauf wird eine zweite Reichert-Meißlsche Zahl bestimmt in der Art, daß, nachdem etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert sind, noch zweimal 100 ccm Wasser in den Kolben gegeben und die Destillation fortgesetzt wird, bis 300 ccm Destillat erhalten sind. Von letzterem werden nach der Filtration 250 ccm nach Reichert-Meißl neutralisiert, 40 ccm Silberlösung zugefügt, der Niederschlag abfiltriert, bis auf 350 ccm Filtrat ausgewaschen und weiter wie oben verfahren; die erhaltene Zahl, erhöht um $^1/_5$, ist die „Zweite Silberzahl".

Ist die zweite Silberzahl höher, als die erste, so darf auf die Gegenwart von Kokosfett geschlossen werden. *C. Mai.*

Lucien Robin. Zum Nachweis des Kokosfettes in der Butter. (Ann. Chim. anal. **11**, 62—63. 15./2. 1906. Paris.) Nach dem Verfahren von Muntz und Condon soll das die flüchtigen Säuren enthaltende Destillat vor der Filtration 24 Stunden der Ruhe überlassen werden; um dies zu vermeiden wird vorgeschlagen, das Destillat mit einer erbsengroßen Menge Kaolin oder besser Talk 15—20 Sekunden unter seitlichen Stößen kräftig zu schütteln und dann durch ein befeuchtetes glattes Filter zu gießen. *C. Mai.*

Orla Jensen. Studien über die flüchtigen Säuren des Käses und Beiträge zur Biologie der Käsefermente. (Dänische Dissertation, Kopenhagen 1904; Bied. Centralbl. Agrik-Ch. **34**, 492—500 [1905].) Um ein Bild von den Umwandlungen des Parakaseins (bzw. des Kaseins) während des Reifens zu bekommen, wurden folgende Käsesorten untersucht, nämlich: 1. Emmentalerkäse als Repräsentant der stark nachgewärmten, d. i. molkenarmen festen Käsesorten; 2. Edamerkäse und 3. Schweizermagermilchkäse als Repräsentanten der wenig nachgewärmten, d. i. molkenreichen festen Käsesorten; 4. Roquefortkäse als Repräsentant derjenigen Käsesorten, deren Reifung unter Mitwirkung von Schimmelpilzen in der inneren Masse hervorgeht; 5. Brie- und 6. Camembertkäse, d. i. weiche Käsesorten, deren Reifung unter Mitwirkung von einer oberflächlichen Vegetation von Schimmelpilzen geschieht; 7. Limburgerkäse als Repräsentanten derjenigen weichen Käse, deren Reifung ohne Schimmelvegetation möglich ist, und endlich 8. Glarner Schabzieger als Repräsentant der Sauermilchkäse. Die Fettspaltung ist am größten im Magermilchkäse, am geringsten im Emmentalerkäse. In einer und derselben Art Käse ist das Fett stets in den äußeren Schichten stärker zersetzt als in den inneren. In den Käsesorten, bei deren Reifung die Schimmelpilze die Hauptrolle spielen, findet man außer den von der Fettzersetzung herrührenden flüchtigen Fettsäuren nur Essigsäure und Ameisensäure. In allen übrigen Käsesorten findet man Propionsäure, und zwar oft in so bedeutender Menge, daß dieselbe als eine spezifische Käsesäure zu betrachten ist. Die Valeriansäure wurde mit Sicherheit nur im Limburgerkäse nachgewiesen. In Labkäsen geht in Übereinstimmung mit den Resultaten der bakteriologischen Untersuchung keine nennenswerte Buttersäuregärung vor sich. Von der größten Bedeutung für den eigentlichen Käsegeruch sind die Caprin-, Capryl- und Capronsäuren, dann die Valerian- und die Buttersäure. Dagegen werden Propion-, Essig- und Ameisensäure, wenn sie nicht, wie im Schabzieger, in ganz besonders großen Mengen auftreten, kaum eine Rolle in dieser Beziehung spielen, weil sie meistens als Neutralsalze auftreten. Für solche Käsesorten, wo keine Valeriansäure- oder Buttersäuregärung stattfindet, d. h. also für die meisten Labkäse, ist die Schärfe des Geschmackes und Geruches mit dem Umfang der stattgefundenen Fettzersetzung proportional. Da in den festen Käsesorten die Zersetzung der Fettkörper sehr langsam verläuft, so versteht man, daß diese Käse sehr lange lagern müssen, um ein Produkt von pikantem Geschmacke zu geben. Freudenreich und Verf. haben im Emmentalerkäse ein spezifisches Propionsäureferment nachgewiesen. Der betreffende Organismus verhält sich in morphologischer und kultureller Hinsicht ganz wie ein Bacterium lactis acidi, und ist wohl die bei dieser Gärung entstehende Kohlensäure die Hauptursache zur Lochbildung im Emmentalerkäse. *Rh.*

S. M. Babcock, H. L. Russel, A. Vivian, E. G. Hastings und **U. S. Baer. Untersuchungen über das Reifen des Käses.** 20. annual report of the Agric. Experiment Station of the University of Wisconsin, 193 ff; Bied. Centralbl. Agrik-Ch. **34**, 634—637 [1905].) Die früher geltende Ansicht, daß die Hauptarbeit

Digitized by Google

beim Reifen des Käses von verflüssigenden Bakterien geleistet wird, ist unhaltbar, weil solche Bakterien in reifendem Cheddarkäse nur in äußerst geringer Anzahl auftreten. Andererseits kann die Bildung von Ammoniak, das sich in reifendem Käse stets vorfindet, weder der Galaktase, noch dem Pepsin zugeschrieben werden, sie ist vielmehr wahrscheinlich auf die Tätigkeit von lebenden Organismen zurückzuführen. Soviel steht fest, daß der Reifeprozeß durch die Milchsäurebakterien eingeleitet wird, deren Erzeugnis, die Milchsäure, sich mit dem Kasein zu in verd. Salzlösungen löslichem Parakaseinmonolaktat verbindet. Diese Säure schafft auch, selbst in der Bindung mit Kasein, die besten Bedingungen für die durch das Lab herbeigeführte peptische Verdauung. Die Galaktase ist zweifellos von Anfang an und durch das ganze Leben des Käses hindurch in Wirksamkeit. Dasselbe gilt für das Pepsin des Labextraktes, das unter gewissen Bedingungen wahrscheinlich die Hauptursache für die Zersetzung des Kaseins ist. Die jedesmal gerade gegebenen Bedingungen, als Wechsel im Säuregrad, Temperatur usw. wirken sicher auf das Maß der Tätigkeit dieser Kräfte ein. *Rh.*

J. E. Bloom. Fettextrakt „Blüte". (The Mindanao Herald. 12./8. 1905. Zamboanga, P. J.).

Das Fett der Pili-Nuß soll in seiner Zusammensetzung dem Menschenfett sehr nahestehen und sich daher zu Ernährungszwecken besonders eignen. *C. Mai.*

Rudolf Hefelmann und **Paul Mauz. Über das intrazelluläre und extrazelluläre Fett der wichtigsten Muskeln des Pferdes und Rindes.** (Z. öff. Chem. **12**, 63—67. 28./2. [12./2.] 1906. Dresden.)

Die tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnisse von intra- und extramuskulärem Fett aus den wichtigsten Muskeln von vier Pferden und einem Rind lassen erkennen, daß die in der amtlichen Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten für anhängendes wie für intramuskuläres Fett festgesetzte Mindestrefraktometerzahl von 51,5 bei 40° nur dann den Schluß auf Pferdefleisch zuläßt, wenn das anhängende, nicht das mit Petroläther ausgezogene Fett geprüft wird und gleichzeitig die Jodzahl des anhängenden Fettes 70 und mehr beträgt. In Zweifelsfällen wird der Glykogenwert für die fettfreie Trockensubstanz von ausschlaggebender Bedeutung sein, während die Bestimmung des Traubenzuckers und die Umrechnung des Glykogens auf Traubenzucker fallen gelassen werden kann.

Erwärmt man Pferdemuskelfett mit 20%iger alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die alkoholische Schicht tief rot, während sie bei Rindsmuskelfett schwach gelblich bleibt und nur zuweilen beim Stehen eine schwachrote Zonenfärbung zeigt. Ausgeschmolzene und überhaupt alle nicht mit Petroläther ausgezogene Fette gaben diese Reaktion nicht. *C. Mai.*

P. Soltsien. Die Sesamölreaktionen. (Chem. Revue **13**, 7. Jan. 1906. Görlitz.)

Zu der Ausführung der Sesamölreaktionen macht Verf. in Entgegnung einer Veröffentlichung Sprinkmeyers und Wagners[1]) folgende Angaben. Hinsichtlich der Furfurolreaktion besteht kein Zweifel, daß Furfurol und Salzsäure 1,19 unter gegebenen Bedingungen schon allein mehr oder weniger intensive Färbung geben; nur wenn hinsichtlich der anzuwendenden Konzentration und Zeitdauer, besonders aber bezüglich der Temperatur, bestimmte, jetzt genügend bekannte Verhältnisse eingehalten werden, können Täuschungen vermieden werden. Andererseits ist vom Verf. des öfteren festgestellt, daß die Eigenschaften alter Fette, insbesondere bei längerem Erwärmen dem Auftreten der Reaktion hinderlich sein können; er empfiehlt z. B. für die Margarinebestimmung folgende Arbeitsweise: Das eben geschmolzene, geklärte Fett wird im gleichen oder mehrfachen Volumen Benzin gelöst und unter Vermeidung des Verdunstens von Benzin in einen Meßzylinder filtriert, aus dem zur Prüfung das der Verdünnung entsprechende Quantum entnommen wird. Für Käsefette wäre die Extraktion mittels Aceton nach den vom Verf. für Sahne und Butter gegebenen Vorschriften am meisten geeignet.

In bezug auf die Zinnsäurereaktion des Verf. wird darauf hingewiesen, daß zu einer Undeutlichkeit der Reaktion häufig der ungenügende Gehalt an wirksamem Chlorür Veranlassung gibt. Störungen durch Farbstoffe wären bei der Furfurolreaktion viel häufiger. Die Curcumafärbung mit Zinnchlorür z. B. ist durch ihre Unbeständigkeit beim Erwärmen deutlich von der Sesamölreaktion unterschieden. Orlean könne nur in ganz bedeutender Konzentration störend wirken.

Für die Furfurolreaktion aber kämen noch die Färbungen in Betracht, die auch andere Substanzen als Farbstoffe mit Furfurol-Salzsäure geben. Von fremden Stoffen, welche mit Zinnchlorür reagieren, käme nur das Kakaorot in Betracht, dessen Anwesenheit in Butter und Margarine nicht wahrscheinlich ist. Gegenüber der Furfurolreaktion hat die Zinnchlorürreaktion nur den einen Nachteil, daß freie Fettsäuren von störendem Einfluß auf die rote Färbung sind; über Änderungsvorschläge in dieser Richtung wird Verf. des späteren berichten. Entgegen den Beobachtungen der oben genannten Autoren verweist Verf. auf die auch tagelange Haltbarkeit der Farbreaktion bei Ausschluß direkten Sonnenlichtes. *Nn.*

W. Henneberg. Versuche über die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kartoffelsorten. (Z. f. Spiritus-Ind. **29**, 52—53. 15./2. 1906. Berlin.)

Bei Impfungen mit Fäulnisbakterien faulen die Kartoffeln nur dann, wenn zugleich die Verhältnisse für diese ungünstig sind. Wie Müller und der Verf. fanden, geht die Fäulnis der Kartoffeln unter Wasser am schnellsten bei Temperaturen von 30—35° von statten. Infizierte Kartoffeln waren unter diesen Bedingungen bei 30—32° bereits am 2. Tage, bei 26—27° am 5. Tage, bei 18—20° am 6. Tage und bei 10° erst nach längerer Zeit völlig faul geworden und infolge der Gasbildung im Innern an die Oberfläche des Wassers gestiegen. Angestochene Kartoffeln faulen unter den genannten Bedingungen am schnellsten, etwas später faulen unverletzte Kartoffeln in an Fäulnisbakterien reichem Wasser und viel später ebenso die

[1]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 6 [1905].

Digitized by Google

in reinem Wasser. Bei einem zweiten Versuch wurden die Kartoffeln in luftdicht verschließbaren Glaszylindern für die Bakterieninfektion empfänglich gemacht. Verf. hat auf diesem Weg 20 verschiedene Kartoffelsorten auf die Schnelligkeit des Faulwerdens untersucht.

Über die Arten der eingeimpften Fäulnisbakterien sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Jedenfalls handelt es sich um eine Granulobakterart und daneben um eine kleinzellige Art. Die einzelnen Kartoffeln derselben Sorte und die einzelnen Sorten untereinander verhalten sich den Bakterien gegenüber manchmal ganz verschieden. Nach einigen Analysen scheint der Zuckergehalt der Kartoffeln damit im Zusammenhang zu stehen. Je mehr Zucker in der Kartoffel, desto weniger ist sie widerstandsfähig. In den Laboratoriumsversuchen konnte ein „Angestecktwerden“ der gesunden durch die faulen Kartoffeln vielfach festgestellt werden, doch dürfte die erste Ursache der Erkrankung der größere Wassergehalt in der eingeschlossenen Luft oder mehr noch die direkte Benetzung mit dem fauligen Saft sein. Die Bazillen wandern dann von den faulenden in die abgeschwächten Knollen ein. In den Mieten dürfte es jedenfalls ebenso sein. *H. Will.*

B. Tollens und **A. Ulander. Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 247—260. März 1906. Göttingen 1905.)
Zur Untersuchung gelangten 1. Isländisches Moos (Cetraria islandica L.), 2. Renntierflechte (Cladonia rangiferina L.), 3. Stereocaulon pascale L., 4. Peltigera aphtosa L., 5. Evernia Prunastri L., 6. Usnea barbata L., 7. Cornicularia aculeata Schreb und 8. ein Pilz, Bulgaria inquinans L. — Einen Hauptunterschied bildet das Verhalten der Flechten beim Kochen mit Wasser und bei der Hydrolyse. Hiernach kann man 2 Gruppen unterscheiden. Zur ersten, erheblich löslicheren gehören 1, 5, 6, 7 und 8, zur zweiten 2, 3 und 4, welche beim Kochen mit Wasser keine nennenswerten Mengen Substanz abgeben. Alle Flechten liefern dieselben Glukosen, nämlich d-Glukose, d-Mannose und d-Galaktose, aber in quantitativen Unterschieden: Gruppe 1 gibt viel Glukose, Gruppe 2 wenig Glukose. Nicht hydrolysierbarer Bestandteil ist teilweise Zellulose. *pr.*

Labergerie. Die Kultur von Solanum Commersoni zu Verrières (Vienne, Frankreich). (Journ. d'Agric. pratique v. L. Grandeau **68**, 631, 665, 803, 831 [1905]. Bied. Centralbl. Agrik-Ch. **34**, 616—622 [1905].)
Wenn auch die aus U r u g u a y eingeführte Pflanze als menschliches Nahrungsmittel zu bitter erscheint, so verspricht sie doch nach den Erfahrungen des Verf. eine schnelle Anpassung und hat wahrscheinlich für feuchte Gegenden als Kulturpflanze wegen ihrer guten Eigenschaften eine bedeutende Zukunft. Aus dieser ursprünglich eingeführten Spezies sind in kurzer Zeit drei Varietäten entstanden, die sich von der ersten Pflanze hauptsächlich durch die Farbe der Oberhaut unterscheiden, nämlich 1. rosa, 2. gelblich, 3. violett. Die letztere liefert sehr hohe Erträgnisse. Es scheint demgemäß, daß Solanum Commersoni als Nutzpflanze einen großen Wert besitzt und durch Ergiebigkeit, Widerstandsfähigkeit und Nahrhaftigkeit die heimische Kartoffel übertrifft. *Rh.*

W. Kelhofer. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehlingscher Lösung. (Z. anal. Chem. **45**, 88—91. März 1906.)
Verf. veröffentlicht eine ausführliche Tabelle zur Berechnung des Invertzuckers aus dem gewogenen Kupferoxydul. *Wr.*

J. Wolff. Über die Bestimmung von Zucker. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 427—431. 15./11. 1905.)
Der Verf. empfiehlt, das durch reduzierende Zucker aus F e h l i n g scher Lösung ausgeschiedene Kupferoxydul mit einer angesäuerten Ferrisulfatlösung umzusetzen und das entstandene Ferrosulfat mit Permanganat zu titrieren. *V.*

A. Trillat. Über die Bildung von Formaldehyd während der Zerstörung des Zuckers durch Erhitzen. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906 95—103. Februar 1906. [7./7. 1905]. Lüttich.)
Verf. hat bereits früher die Bildung von Formaldehyd bei allen unvollständigen Verbrennungen festgestellt. Der qualitative Nachweis desselben geschieht durch ein mit neutralem Rosanilinchlorhydrat getränktes Filtrierpapier, welches gebläut wird, wenn es von den durch die Erhitzung von Zucker gebildeten Dämpfen getroffen wird. Die quantitative Bestimmung geschieht mittels Dimethylanilin. Beim Erhitzen von Zucker auf 100° bilden sich nach 24 Stunden schon Spuren von Aldehyd, bei 150° beginnt die Entwicklung nach einigen Minuten, und bei sehr starker Temperatursteigerung tritt sie fast momentan ein. Bei Luftzutritt ist der Gehalt an Aldehyd größer als bei Luftabschluß; er ist bis zu etwa 6% gefunden worden. Als weitere Erhitzungsprodukte des Zuckers hat der Verf. die folgenden festgestellt: Acetaldehyd, Benzaldehyd (Bittermandelöl), Aceton, Methylalkohol, Essigsäure und Phenolderivate. Von Wichtigkeit ist die Formaldehydbildung hinsichtlich der hervorragend antiseptischen Eigenschaften der Verbrennungsgase des Zuckers und zuckerhaltiger Substanzen im allgemeinen sowie hinsichtlich des Vorganges der Karamelbildung. 1. Der Verf. hat Desinfektionsversuche in kleinem und großem Maßstabe ausgeführt, aus denen hervorgeht, daß die offen ausgesetzten Bakterienkeime unter äußerst einfachen Versuchsbedingungen sterilisiert werden konnten. Praktisch wird sogar bereits in einer bedeutenden Brauerei bei Paris Melasse zur Desinfektion des Brauereikellers verbrannt. Bedürfnis für die Ausgestaltung dieses Desinfektionsverfahrens ist die Konstruktion geeigneter Verbrennungsapparate für Zucker. Auch die desodorisierende Wirkung ist erwiesen. 2. Nach Ansicht des Verf. kann sich bei der Karamelbildung des Zuckers nur ein Teil des Formaldehyds verflüchtigen, während der andere Teil in mehr oder minder polymerisierter Form in dem Rückstand verbleibt. Alle von dem Verf. analysierten Karamelproben enthielten wechselnde Mengen von freiem Formaldehyd. Dieser Formaldehydgehalt beeinflußt die Reduktion und Vergärbarkeit des Zuckers und spielt auch in der Praxis eine Rolle bei der Zerstörung des Zuckers durch Überhitzung in den Kochapparaten. Die vielfach beob-

Digitized by Google

achtete Erscheinung, daß angebranntes Zuckerrohr nicht vergärt, ist durch die gärungsverhindernde Eigenschaft des im Safte dieses Rohres enthaltenen Formaldehyds zu erklären. Bezüglich der Karamelbildung wirft der Verf. die Frage auf, ob das Karamel nicht durch Verbindung der polymerisierten Produkte des Formaldehyds, des Methylenitans und der Formose, gebildet wird. Er hat beobachtet, daß Formaldehyd bei höherer Temperatur in Gegenwart kleiner Mengen von Alkali oder Metalloxyd in eine braune, nicht kristallisierbare Substanz überging, die äußerlich alle Eigenschaften von direkt aus Zucker erhaltenem Karamel besaß. *pr.*

F. Tschaplowitz. Über Schokolade und Kakao. (Konfitüren-Ztg. 12./3. 1906.)
Ob eine Schokolade gewürzt wird, ist in erster Linie Sache des Geschmackes, doch befördert Gewürzzusatz die Eiweißverdauung. Gute Schokolade darf nicht fettarm sein, da sonst der Genußwert und das Aroma vermindert werden; sie soll ferner kein Mehl oder sonstige Verdickungsmittel enthalten.

Für die Beurteilung von Kakao, der sowohl Nahrungs- wie Genußmittel ist, kommt hauptsächlich der Gehalt an Fett in Betracht, das in physiologischer wie in ökonomischer Beziehung der wertvollste Kakaobestandteil ist. Wie aus den sehr beachtenswerten Ausführungen hervorgeht, nimmt Kakao als Nahrungsmittel mit fortschreitender Entfettung sowohl in seiner physiologischen Wirkung, als auch in seinem Marktwert ab, und zwar sinkt die Kaloriensumme von 579 000 bei Kakao mittlerer Zusammensetzung auf 339 000 bei solchem mit 15% Fettgehalt und die Werteinheiten von 200 auf 134, während das unverdauliche Eiweiß von 8,2 auf 14,9% und die Rohfaser von 3,4 auf 6,2% steigen. Gleichzeitig tritt bei starker Entfettung auch eine nicht unberücksichtigt zu lassende Anreicherung des Theobromins ein. Schließlich tritt mit dem stärkeren Abpressen des Fettes auch eine Verminderung des Aromas ein. Das Behandeln des Kakaos mit Alkalien ist auf die Löslichkeit und Verdaulichkeit ohne wesentlichen Einfluß.

Es empfiehlt sich, für den Kakaohandel eine gewisse Deklarationspflicht einzuführen, etwa in der Weise, daß mindestens auf jedem Paket der Fettgehalt angegeben würde. *C. Mai.*

J. König und A. Spieckermann. Beiträge zur Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen. VI. Über die Zersetzung von pflanzlichen Futtermitteln bei Luftabschluß. Von H. Kuttenkeuler. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 177—205. 15./2. 1906. Münster i. W.)
Die freiwillige Zersetzung der untersuchten Kraftfuttermittel, Baumwollsamen-, Reis-, Lein- und Kokosnußmehl verläuft qualitativ bei Abschluß und Zutritt von Sauerstoff in der gleichen Richtung, unterscheidet sich quantitativ aber erheblich. Der Verlust an Trockenmasse ist bei Luftabschluß sehr gering, bei Luftzutritt sehr erheblich. Den Hauptverlust erleiden in beiden Fällen die stickstofffreien Extraktstoffe. Die Pentosane werden besonders bei Luftzutritt ebenfalls stark vermindert. Rohfaser und Ätherextrakt bleiben im wesentlichen unverändert.

Der Gesamtstickstoff wird nur bei Luftzutritt merklich vermindert. Das Reinprotein wird bei Luftabschluß nur wenig, bei Luftzutritt zum größten Teile zu einfacheren Stickstoffverbindungen bis zum Ammoniak abgebaut.

Die Reaktion und der Geruch der bei Luftabschluß zersetzten Futtermittel ist sauer, bei Luftzutritt alkalisch, der Geruch widerlich faul. Farbe und Gefüge bleiben bei Luftabschluß unverändert, während sie bei Luftzutritt völlig verloren gehen. *C. Mai.*

R. Krzizan und W. Plahl. 1905er Himbeersäfte und -sirupe böhmischer Herkunft. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 205—212. 15./2. 1906. Prag.)
Die Untersuchung von 16 Proben selbstbereiteter Himbeerrohsäfte ergab als Mittelwerte für Asche 0,5, Alkalität 6,36, Alkalitätszahl 12,7, Gesamtsäure (Zitronensäure) 2,22, Phosphorsäure 6,58% der Asche. In der Asche der Waldhimbeeren war Mangan bestimmbar, in der der Gartenhimbeeren nicht.

Die Forderung von Kunz, wonach die freie Gesamtsäure in Himbeersäften nicht als Äpfelsäure, sondern als Zitronensäure zu berechnen ist, halten Verff. für berechtigt. Die von Evers 1904 aufgestellten Zahlen für Rohsaft müssen als abnorm, die der Alkalitätszahlen insbesondere als unmöglich bezeichnet werden. Die untere Grenze für Asche in nach dem Arzneibuch hergestellten Himbeersirupen liegt bei 0,15%.

Eine Rückberechnung des Rohsaftes aus dem Sirup halten Verf. für nicht empfehlenswert. *C. Mai.*

W. Ludwig. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 212—222. 15./2. 1906. Leipzig.)
Es wurden eine Reihe selbsthergestellter Fruchtsäfte untersucht und die Ergebnisse tabellarisch angeführt. Die erhaltenen Werte entsprechen im allgemeinen denen, die schon als bekannt in der Literatur vorliegen. Der mittlere Extraktgehalt der Himbeersäfte betrug z. B. 4,19%. Zwischen den Ergebnissen der direkten und indirekten Extraktbestimmung bestehen keine wesentlichen Abweichungen. Der mittlere Aschengehalt der Himbeersäfte betrug 0,504%.

Als neues Moment für die Beurteilung der Fruchtsäfte wurde das Verhältnis der Aschenalkalität zum Extraktgehalt benutzt, wobei sich bei Himbeersaft ein Durchschnittswert von 1 : 0,63 ergab, während bei Nachpresse dies Verhältnis im Mittel 1 : 1,92 betrug.

Durch die Nachgärung erleiden die Bestandteile der Rohsäfte keine wesentliche Änderung.

Das von Juckenack und Pasternack vorgeschlagene Verfahren zur Rückberechnung des Rohsaftes aus Himbeersirupen hält Verf. wegen der hygroskopischen Eigenschaft der Asche für nicht ganz einwandfrei und schenkt daher auch der Verhältniszahl von Asche zu ihrer Alkalität keine größere Bedeutung. Durch das benutzte Leuchtgas wurden weder die Mineralbestandteile, noch die Alkalitätszahlen wesentlich verändert.

Schließlich werden die Untersuchungsergebnisse einer Reihe von Himbeersyrupen des Handels

angeführt und dabei die Brauchbarkeit der Verhältniszahl: Alkalität zu zuckerfreiem Extrakt, zur Berechnung des letzteren dargetan. *C. Mai.*

R. Otto und S. Kohn. Untersuchungen „alkoholfreier Getränke" III. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 134—136. 1./2. 1906. Proskau.) An Hand der tabellarisch zusammengestellten Untersuchungsergebnisse von 8 Proben alkoholfreier Getränke wird ausgeführt, daß, so sehr auch im allgemeinen in der Herstellung dieser Genußmittel ein Fortschritt zu verzeichnen ist, doch noch manche Schwierigkeit zu überwinden bleibt, bis diese Erzeugnisse im Kampfe gegen den Alkohol auf durchgreifenden Erfolg werden rechnen können. Gegenwärtig macht sich noch ziemlich oft Pasteurisiergeschmack bemerkbar, und manche der so wertvollen Trauben- und Apfelmoste schmecken zu süß. Als Neuerung ist ein alkoholfreier Wein zu verzeichnen, dem nach der Vergärung durch Destillation in geeigneten Apparaten der Alkohol bis auf 0,69 und sogar unter 0,05% entzogen ist. *C. Mai.*

O. May. Zur Verwendung von Saponinen in Brauselimonaden. (Pharm. Centralh. **47**, 223—226. 22./3. 1906.) Die meisten in der Limonadenfabrikation als Schaumerzeugungsmittel verwendeten Saponinpräparate bestehen aus einem mehr oder weniger reinen Extrakt aus der Rinde von Quillaia saponaria oder der Wurzel von Saponaria rubra, wobei von einer reinen Saponinsubstanz im chemischen Sinne nicht die Rede sein kann. Die Saponinsubstanzen verlieren zwar durch öfteres Eindampfen mit Baryumhydroxyd ihre Giftwirkung, gleichzeitig aber auch ihre schaumerzeugenden Eigenschaften und zwar nicht etwa durch Entfernung giftiger Beimengungen, sondern wahrscheinlich nur durch intramolekulare Umlagerung. Der Zusatz solcher Substanzen ist sowohl vom hygienischen Standpunkt, als auch deshalb zu beanstanden, weil dadurch der Limonade der Anschein besserer Beschaffenheit gegeben wird, und daher eine Täuschung des Konsumenten vorliegt. *C. Mai.*

Ergebnisse der Moststatistik für 1904. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserl. Gesundheitsamte. (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **23**, 78—188 [1905]. Berlin.) Die Berichte enthalten nach einleitenden Bemerkungen die analytischen Daten von 2096 Mosten. Es entfallen auf die Weinbaugebiete Preußen 421 Proben, Bayern 236, Sachsen 13, Württemberg 93, Baden 197, Hessen 837, Elsaß-Lothringen 299. In einem Anhang ist über die Weinmosternte berichtet. Die gesamten im Ertrag stehenden 119 872,8 ha deutschen Reblandes haben einen Mostertrag von 4 244 408 hl mit einem Wert von 142 891 562 M gebracht. *H. Will.*

Ergebnisse der Weinstatistik für 1903. (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **23**, 1—77 [1905]. Berlin.) Die Ergebnisse der Weinstatistik für 1903 und der Moststatistik für 1904 sind im wesentlichen nach denselben Grundsätzen bearbeitet, wie die vorjährigen Berichte. Den statistischen Angaben sind Erläuterungen vorangestellt, welche die von den Berichterstattern gemachten Erfahrungen bezüglich der Probeentnahme und Untersuchung der Weine und Moste wiedergeben.

Die Berichte über die Weinstatistik enthalten die analytischen Daten von 475 Weinen. Es entfallen auf die Weinbaugebiete Preußen 69 Proben, Bayern 59, Württemberg 105, Baden 23, Hessen 110, Elsaß-Lothringen 109. Den Mitteilungen ist ein kurzer Bericht von A. Günther über die Versammlung der Kommission für die amtliche Weinstatistik im Jahre 1904 beigefügt. Es wurde vorgeschlagen, denjenigen Mosten und Weinen bei der Untersuchung erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden, deren Reben vom Springwurm und vom Heu- und Sauerwurm befallen worden waren. Den aus Portugieser Trauben hergestellten Rotweinen soll eine Sonderstellung nicht eingeräumt werden. Kulisch hielt einen Vortrag: Über den Einfluß der Rebkrankheiten und einiger Maßnahmen der Kellerwirtschaft auf die chemische Zusammensetzung des Weines, dem umfangreiche Versuche über den Einfluß der Peronospora und des Oidium auf die Beschaffenheit des Weines zugrunde lagen. Auch über Versuche, betreffend die Veränderung des Weines durch das im Elsaß weit verbreitete Verfahren des Angärenlassens des Mostes auf den Trestern, wurde Bericht erstattet. Ein Bedürfnis nach Erweiterung der Liste der verbotenen Stoffe wurde nicht anerkannt. Wortmann schilderte die Versuche, welche an der Geisenheimer Anstalt über die Rebenveredlung auf Amerikaner-Unterlage angestellt worden sind. Ein abschließendes Urteil lassen diese noch nicht zu. Paul hielt einen Vortrag: Über die Anwendung der neueren Theorien der Lösungen auf die Bestimmung des Säuregrades im Weine. — Die Frage des Säurerückganges und der Milchsäurebildung bedarf noch weiterer Klärung. Einen Beitrag hierzu lieferte der Vortrag von Meißner: Über die Zerstörung und Bildung von Milchsäure aus anderen organischen Säuren durch Organismen. — Als Anhang zu den Ergebnissen der Weinstatistik ist die Statistik über den Umfang des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiete im Kalenderjahre 1904 beigefügt. *H. Will.*

II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung.

Kanalofen mit in der Decke liegender Gaszuführung zum Brennen von auf Wagen hindurchgefahrenen Ziegeln aus Erz. (Nr. 165 985. Kl. 18a Vom 18./12. 1903 ab. Gustaf Gröndal in Djursholm [Schweden.].)

Patentansprüche: 1. Kanalofen mit an der Decke liegender Gaszuführung zum Brennen von auf Wagen hindurchgefahrenen Ziegeln aus Erz, bestehend aus Vorwärmkammer, Brennkammer und Kühlkammer, dadurch gekennzeichnet, daß in den Seitenwandungen und in der Decke der Kühlkammer zur Vorwärmung eines Teils der Verbrennungsluft Kanäle vorgesehen sind, welche durch eine oder mehrere Öffnungen in der Wandung des Gaseinlasses in die Brennkammer münden. —

Digitized by Google

2. Ausführungsform des Ofens nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Vorwärmkammer entsprechend der Brennkammer eine größere lichte Höhe hat als die Kühlkammer, zu dem Zwecke, den Abzug der Verbrennungsgase zu erleichtern und damit den Zug im Ofen zu erhöhen, so daß auch das Ansaugen der Verbrennungsluft befördert wird. —

Der Betrieb des Ofens ist derselbe wie bei dem bekannten älteren Ofen (engl. Patent 18 429/1901, auf das in der Patentschrift mehrfach verwiesen ist), bei dem die Erzziegel auf Wagen durch eine Vorwärmkammer, eine Brennkammer und eine Kühlkammer hindurchgeführt werden. Bei vorliegendem Ofen besteht der Unterschied, daß die Vorwärmkammer höher ist, als die Kühlkammer, so daß jeder Wagen eine größere Anzahl von Ziegeln aufnehmen kann, und daß, da ein Teil der Verbrennungsluft auch in dem Mauerwerk vorgewärmt und in die Gaseinlaßöffnung eingeführt wird, die Ziegel in kürzerer Zeit fertig gebrannt werden können als bisher. *Wiegand.*

Verfahren und Ofeneinrichtung zur Vermeidung des Mitreißens feiner Erzteile durch den aufsteigenden Gasstrom bei Röstöfen mit übereinander liegenden Herden und gesonderten Durchgängen für die aufsteigenden Gase und das niederfallende Erz. (Nr. 165 270. Kl. 40*a*. Vom 20./7. 1903 ab. E. Wilhelm Kauffmann in Köln a. Rh.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren zur Vermeidung des Mitreißens feiner Erzteile durch den aufsteigenden Gasstrom bei Röstöfen mit übereinander liegenden Herden und gesonderten Durchgängen für die aufsteigenden Gase und das niederfallende Erz, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils das Niedergehen des Erzes vermittelnden Durchgänge gegen das Eindringen der aufsteigenden Gase abgeschlossen gehalten werden. —

Bei den bisherigen Verfahren wurden die dem Erzfall dienenden Durchgänge auch vom Gas durchströmt, so daß das herabfallende Erz dem aufsteigenden Gasstrom begegnet, und von diesem die feinen Erzteilchen mitgerissen werden, so daß eine Bildung von Flugstaub eintritt. *Wiegand.*

Verfahren zum Zementieren und Härten von Gegenständen aus Eisen und weichem Stahl. (Nr. 167 034. Kl. 18*c*. Vom 23./6. 1904 ab. Gustav Reininger in Westend bei Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zum Zementieren und Härten von Gegenständen aus Eisen und weichem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände in der Rotglut der Einwirkung von Lösungen ameisensaurer Salze, z. B. von ameisensaurem Ammonium, unterworfen werden. —

Die Vorzüge der Verwendung der ameisensauren Salze bestehen darin, daß die kohlende Wirkung sehr gleichmäßig und stark ist, daß geschliffene Flächen auch nach dem Härten durchaus glatt bleiben, daß die Benutzung von Aufstreupulvern und Cyanalkalien überflüssig wird, und daß schließlich die Lösungen der Salze sich durch einfaches Verdünnen der chemischen Zusammensetzung des zu härtenden Stahls anpassen. *Wiegand.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Seifenfabrikation in Japan. Die bedeutendsten Seifenfabriken, die in den letzten 20 Jahren errichtet worden sind, liegen in der Umgegend von Osaka. Die Gesamtproduktion stellt sich auf etwa 750 000 Yen; hiervon werden ungefähr 70% im Lande selbst verbraucht, während der Rest nach China, Korea, den Philippinen und Westindien exdortiert wird. Obwohl die Qualität der japanischen Seife eine mittelmäßige ist, nimmt der Exporthandel, der über Osaka und Koba geht, von Jahr zu Jahr zu. Von den Rohstoffen für die Seifenfabrikation wird das Kokosöl aus Indien importiert, der Talg aus Australien und China, kaustische Soda und Parfümerien aus England, Frankreich und Deutschland. (Nach Oil and Colourmans Journal.) *Wth.*

Aus den **Verhandlungen der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen und des Ausschusses der Verkehrsinteressenten,** die am 7. und 8./2. 1906 stattgefunden haben, geben wir nachstehend gemäß dem unlängst erschienenen amtlichen Protokoll einige Beschlüsse wieder, die für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung sind:

1. Tarifierung von Schwefelsäure und verwandten Säuren. Da nach dem Berichterstatter des Ausschusses der Verkehrsinteressenten mehrere Punkte durch die bisherigen Verhandlungen des von der Tarifkommission eingesetzten Unterausschusses nicht genügend geklärt erschienen, wurde beschlossen, diese Frage zur nochmaligen Beratung unter Hinzuziehung von Sachverständigen an den Unterausschuß zurückzuverweisen.

2. Anderweitige Tarifierung von Holzessig. Nach längerer Erörterung wurde der Antrag der berichtenden Eisenbahndirektion Mainz angenommen: Die Position „Holzessig (Holzsäure)" usw. des Spezialtarifs I, wie folgt, zu fassen:

„Holzessig, roh (ungereinigt), oder bloß rektifiziert mit einem Höchstgehalte von 15% Essigsäure.

Alle anderen aus Holz gewonnenen Säuren, auch in jeder Verdünnung mit Wasser, gehören zur allgemeinen Wagenladungsklasse."

3. Aufnahme von Bleiglätte, Bleimennige, Bleiweiß, Lithoponweiß und Zinkweiß des Spezialtarifs III in das Verzeichnis der bedeckt zu befördernden Güter. Aus Anlaß von Eingaben des Vereins deutscher Bleifarbenfabrikanten in Köln hatte die Eisenbahndirektion in Elberfeld beantragt, „Bleimennige (Minium) und Bleiweiß wie im Spezialtarif III genannt, sowie Bleiglätte" in das Verzeichnis der in gedeckt gebauten Wagen

zu befördernden Güter der Spezialtarife aufzunehmen. Die Berichterstatterin, die Eisenbahndirektion Kattowitz, führte aus, daß sie den Antrag auf Beseitigung des Frachtzuschlags (von 10%) in bezug auf Bleimennige und Bleiweiß für begründet halte. Hinsichtlich der Bleiglätte liege ein ebenso dringendes Bedürfnis zwar nicht vor, doch würde dieser Artikel nicht besondere Umstände bedingen, da zur Beförderung der gesamten deutschen Produktion (1903 4428 t, davon 2336 t in Oberschlesien) jährlich nur etwa 400 Wagen erforderlich seien. Andererseits müßten aber auch Lithoponweiß und Zinkweiß, die gegen Witterungseinflüsse ebenso empfindlich wären wie Bleiweiß und Mennige, tarifarisch gleich behandelt werden. Der Vertreter der Eisenbahndirektion Berlin sprach sich gegen die Aufnahme von Bleiglätte, der Vertreter der Reichseisenbahnen gegen den ganzen Antrag aus. Bei der Abstimmung wurde die Aufnahme von Bleiglätte in das Verzeichnis der bedeckt zu befördernden Güter vom Ausschuß angenommen, von der Tarifkommission abgelehnt; die Aufnahme der übrigen im Antrage der berichtenden Verwaltung aufgezählten Güter in dasselbe Verzeichnis wird von beiden Seiten angenommen. Hiernach wird empfohlen:

in das Verzeichnis der in gedeckt gebauten Wagen zu befördernden Güter der Spezialtarife als besondere Positionen aufzunehmen: Bleimennige (Minium), Bleiweiß, Lithoponweiß (Lithopone, Zinksulfidweiß), Zinkweiß.

Endlich sei noch erwähnt, daß die Anträge auf Zulassung von flüssigem Chlor und von Natriumbydrosulfitlauge zur Beförderung in Kesselwagen angenommen wurden. (Nach Chem. Industr. **29**, 105, 161—172. März/April 1906.) *Wth.*

Berlin. Kürzlich wurde eine **Berliner Gesellschaft für die Geschichte der Naturwissenschaften und Medizin** begründet, die im Anschluß an die deutsche Gesellschaft für die Geschichte der Naturwissenschaften und Medizin ihre Mitglieder durch Vorträge, Besprechungen und durch Heranziehung der Hilfswissenschaften weiter bilden will. Zum Vorsitzenden wurden Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. v. Buchka und Prof. Dr. med. Pagel, zu Schriftführern Dr. Paul Diergart und Dr. med. Bloch, zum Schatzmeister Dr. med. Wegscheider gewählt.

Der Export österreichischen Petroleums nach Deutschland hat in letzter Zeit eine Art von Neuorganisation erfahren. Die A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte, welche bekanntlich den Export für die österreichischen Raffinerien besorgt, hat zunächst diejenigen Anteile der mit ihrer Unterstützung ins Leben gerufenen westdeutschen Petroleumverkaufsgesellschaften, die ihr bisher nicht gehörten, gänzlich übernommen. Es gilt dies insbesondere von der Süddeutschen Petroleumgesellschaft m. b. H. in Mainz und der Rheinischen Petroleumvertriebsgesellschaft m. b. H. in Düsseldorf. Außerdem hat die A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte für den Verkauf ihrer Produkte in Sachsen die Sächsische Petroleum-Importgesellschaft m. b. H. mit dem Sitz in Dresden ins Leben gerufen. Den Alleinverkauf österreichischen Petroleums für Sachsen hatte bisher eine Dresdener Firma in Händen. Die neugegründete Tochtergesellschaft der A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte wird nun mit der sächsischen Kundschaft direkt in Fühlung treten. Die Gesellschaft hat bereits ihren Betrieb in Dresden eröffnet und wird in Riesa eine Filiale, an anderen Orten Petroleumlager errichten. — Für den Verkauf österreichischen Petroleums in den ganzen ostdeutschen Provinzen (in Schlesien, Posen, Pommern, West- und Ostpreußen) errichtet die A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte ebenfalls eine eigene Verkaufsgesellschaft, deren Sitz Breslau sein wird, und deren handelsgerichtliche Eintragung unter der Firma „Ostdeutsche Petroleum-Importgesellschaft m. b. H." in den nächsten Tagen zu erwarten ist. *Sz.*

Essen. Gegen den Vormonat blieb zwar im April die **deutsche Roheisenproduktion** etwas zurück, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß der April infolge der Feiertage 3 Arbeitstage weniger hatte. Gegen den Parallelmonat des Vorjahres ergibt sich dagegen ein Mehr von rund 116 000 t. Für die ersten 4 Monate 1906 stellt sich die Gesamtroheisenerzeugung auf 4 016 771 t gegen 3 228 983 t in 1905. Von der Aprilproduktion entfallen auf Gießereiroheisen 178 199 t (i. V. 143 353 t), Bessemerroheisen 43 019 t (32 710 t), Thomasroheisen 643 332 t (600 360 t), Stahl- und Spiegeleisen 69 374 t (53 624 t) und Puddelroheisen 76 865 t (64 346 t).

Halle. Infolge Überfüllung eines Siemensofens fand in der Chemischen Fabrik von Engelcke & Krause, Halle a. S. in der Nacht vom 15. zum 16. Mai eine **Explosion** statt. Ein Arbeiter wurde schwer verletzt.

Mannheim. Zum Andenken an die im Frühjahr 1856 geschehene Erfindung des ersten Anilinfarbstoffs von industrieller Bedeutung durch W. H. Perkin wird die Londoner Chemische Gesellschaft **eine internationale Jubiläumsfeier der Teerfarbenindustrie** und eine Ehrung ihres noch in voller Arbeitskraft unter uns weilenden Gründers veranstalten. Perkins Büste soll für die Chemische Gesellschaft in Marmor ausgeführt und sein Porträt der Nationalgalerie einverleibt werden. Ein bei den Sammlungen sich ergebender Überschuß wird einer neu zu gründenden Perkin-Stiftung überwiesen werden. Für die Jubiläumsfeier sind der 26. und 27. Juli in Aussicht genommen; sie werden voraussichtlich in einer Festsitzung in der Royal Institution in London, einem Festmahl, einem Gartenfest bei W. H. Perkin in Sudbury und einer Abendgesellschaft in der Leathersellershall bestehen.

An der Spitze des deutschen Komitees steht Geheimrat Dr. A. v. Baeyer, als Schriftführer ist Dr. H. Caro-Mannheim, tätig. Die Zweigkomitees der verschiedenen Länder werden zu einem internationalen Hauptkomitee vereinigt werden, dem vor allem die Entscheidung über die Verwendung der „Perkinstiftung zur Förderung wissenschaftlicher Forschungen auf dem Farbstoffgebiet anheimgestellt werden sollen". Beiträge für die Stiftung nimmt die Rheinische Kreditbank in Mannheim entgegen.

Digitized by Google

Handelsnotizen.

Berlin. Der Geschäftsbericht der chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G. in Grünau teilt mit, daß ungefähr das gleiche Ergebnis wie im Vorjahre erzielt wurde, trotz der langen Dauer des ostasiatischen Krieges und der inneren Wirren in Rußland, durch die die Kaufkraft der betroffenen Länder geschwächt worden ist. Es wurden 115 768 M (i. V. 126 317 M) abgeschrieben, 54 352 M (53 507 M) vorgetragen, wonach ein Reingewinn von 347 628 M (349 323 M) verbleibt, aus dem 10% (wie i. V.) Dividende verteilt werden. Der Bericht hebt noch hervor, daß das Geschäft im laufenden Jahr, namentlich zu Beginn, sich dadurch besonders lebhaft gestaltet habe, daß ausländische Verbraucher sich mit Rücksicht auf das Inkrafttreten der neuen Handelsverträge noch vorher zu billigen Zollsätzen auf einige Zeit gedeckt haben.

Vom Aufsichtsrat der Hohenlohe-Werke, A.-G., wurde gemäß dem Antrage des Vorstandes der nach Abschreibungen verbleibende Reingewinn mit M 4 405 468 festgestellt und vorbehaltlich der Genehmigung der auf den 9. Juni einzuberufenden Generalversammlung beschlossen, eine Dividende von 10% zu verteilen, dem Beamtenpensionsfonds 100 000 M, der Arbeiterunterstützungskasse 10 000 M zuzuführen und 155 195 M auf neue Rechnung vorzutragen.

Nach Abschreibungen in Höhe von 130 533 M bei der C. & G. Müller Speisefett A.-G. (i. V. 68 390 M) bleibt für das abgelaufene Geschäftsjahr ein Reingewinn von 477 896 M (321 463 M), aus dem 18% Dividende gegen 16% im Vorjahr zur Verteilung gelangen sollen.

Der Abschluß des Eisenhüttenwerks Marienhütte bei Kotzenau für das abgelaufene Geschäftsjahr ergibt nach 228 769 M (i. V. 217 704 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 331 177 M (216 830 M). Der Generalversammlung am 30. Juni wird die Verteilung einer Dividende von 6% (i. V. 4%) vorgeschlagen; als Gewinnvortrag bleiben 66 558 M (42 452 M).

In der Generalversammlung der Vereinigten Köln-Rottweiler Pulverfabriken wurde die Dividende auf 18% festgesetzt und die Wiederwahl der fünf ausscheidenden Aufsichtsratsmitglieder vollzogen. Über die Geschäftsentwicklung teilte Kommerzienrat Heidemann-Köln mit, daß der Rechnungswert der Lieferungen vom 1. Januar bis Ende April 4 489 000 M beträgt und gegen den entsprechenden vorjährigen Zeitraum einen Mehrumsatz von 1 859 000 M ergibt. Die Summe der am 1. Mai unerledigten Aufträge bezifferte sich auf 8 433 000 M, d. i. um rund 1 Mill. M höher als zur gleichen Zeit des Vorjahres. Aus diesen Ziffern sei die günstige Lage des Unternehmens ersichtlich, so daß für das Jahr 1906, falls keine unerwarteten Ereignisse eintreten, ein vollbefriedigendes Ergebnis erwartet werden dürfte.

Eine am 9. Juni stattfindende außerordentliche Generalversammlung der Charlottenburger Farbwerke A.-G. soll über die Zusammenlegung der Aktien mit eventueller Zuzahlung und Ausgabe von Genußscheinen unter entsprechender Abänderung der Statuten Beschluß fassen.

Bernburg. Die deutschen Solvaywerke, A.-G., die auch in Wybel (Baden), Saaralben (Lothr.) und Chatau sallais (Lothr.) Zweigniederlassungen unterhält und in Osternienburg Braunkohlengruben besitzt, verzeichnet für 1905 einen Reingewinn von 7 431 001 M (i. V. 7 200 728.)

Brüssel. Die Verwaltung der Kunstseidefabrik Linkmeier teilte der Generalversammlung mit, daß anfangs beabsichtigt war, die Anlagen der Société Loniere de Saint Léonard bei Mecheln zu erwerben, da sie in einem Industriemittelpunkte gelegen sind bei billigen Arbeitskräften und — was für die Kunstseideherstellung ein Hauptpunkt ist — reichlichem und reinem Wasser. Später stellte sich aber heraus, daß die Mechelner Werke doch ungeeignet waren, so daß die Gesellschaft bei Buysinghen Grundbesitz erwerben mußte. Die Einrichtungsarbeiten sind schon im letzten Herbst begonnen worden. Im Laufe des Geschäftsjahres haben die Gründer Linkmeyer und Pollack ein neues Patent (Thiele) eingebracht. Man erhofft hieraus große Gewinne. (Das Patent bezieht sich hauptsächlich auf die Herstellung von Feingarn.) Man glaubt in zwei Jahren eine Erzeugung von 500 kg in 24 Stunden erreichen zu können. Jetzt erzeugt man bereits 100 kg. Das französische Patent ist am 31. Dezember an eine mit drei Mill. Fcs. gegründete, selbständige A.G. gegen $1^1/_2$ Mill. Fcs. (zum Teil in bar, teilweise in Akt.) verkauft worden. Unterhandlungen wegen Abstoßung anderer ausländischer Patente sind im Gange.

Frankfurt. Die Generalversammlung der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. genehmigte den Abschluß der Gesellschaft. Aus dem Schoße der Versammlung wurde die Anfrage gestellt, ob die Gerüchte begründet wären, wonach eine intimere Vereinigung der beiden Interessengemeinschaften (Badische, Elberfeld und Berliner Anilinfabrik einerseits, Höchster Farbwerke und Cassella andererseits) beabsichtigt sei. Darauf erklärte die Verwaltung, daß keinerlei Verhandlungen dieser Art gepflogen seien, und auch für absehbare Zeit ein Bedürfnis zu einem engeren Zusammenschluß nicht zu erkennen sei.

Hagen i. W. Laut Bericht der Akkumulatorenfabrik A.-G. betrug im abgelaufenen Geschäftsjahre der Nettoumsatz in Hagen i. W., Berlin und Hirschwang bei Wien 12 343 700 M (i. V. 10 303 600 M). Der Reingewinn beziffert sich nach 624 427 M (339 669 M). Abschreibungen auf auf 1 199 017 M (940 419 M), aus dem wieder $12^1/_2$% Dividende auf das von 6 250 000 M auf 8 Mill. M erhöhte Aktienkapital verteilt werden sollen.

Die Geschäftslage der elektrotechnischen Industrie hat sich i. J. 1905 weiter günstig entwickelt. Die Betriebe waren voll beschäftigt, und es konnte ein etwas größerer Auftragsbestand in das neue Jahr übernommen werden. Die Preissteigerung sämtlicher Rohmaterialien hat auch die Akkumulatorenfabrik A.-G. veranlaßt, einen entsprechenden Teuerungszuschlag mit Beginn des neuen Geschäftsjahres eintreten zu lassen; seine Wirkung erstreckt sich jedoch nur auf einen

Digitized by Google

Teil der eingehenden Aufträge, da die Gesellschaft an eine Anzahl von Offerten zu alten Preisen gebunden war. Die Konkurrenz fährt fort, die Preise zu unterbieten. Die Unternehmungen, an welchen die Gesellschaft beteiligt ist, befinden sich in guter Entwicklung. Ihren Besitz an Aktien der Hagener Straßenbahn A.-G. hat die Gesellschaft inzwischen zu angemessenem Kurse an die Stadt Hagen abgetreten. Die Betriebe sind zurzeit voll beschäftigt.

Hamburg. Nach dem Geschäftsbericht von H. B. Shlomann & Co., Salpeterwerke A.-G., hielten sich die Preise für Salpeter das ganze Jahr auf einem günstigen Niveau. Alle an den Markt gebrachten Qualitäten fanden schlanken Absatz. Der durch den russisch-japanischen Krieg verursachte hohe Konsum ließ die Jodpreise vorübergehend anziehen. Der Herstellungspreis des Salpeters ist durch den zeitweise recht niedrigen Stand der chilenischen Währung günstig beeinflußt worden. Die Gesellschaft erzielte einen Reingewinn von 4 243 377 M, aus dem 15% Dividende verteilt werden.

In der Generalversammlung der Norddeutschen Kohlen- und Kokes-Werke, A.-G., wurde die Bilanz und Abrechnung per 1905 ohne Diskussion einstimmig genehmigt und an Aufsichtsrat und Direktion Entlastung erteilt.

In der Generalversammlung der Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., teilte der Vorsitzende mit, daß trotz der schwierigen Verhältnisse, unter denen die Ölindustrie in der zweiten Hälfte des abgelaufenen Jahres infolge der bekannten Zustände im Kaukasus zu leiden hatte, die Unternehmungen der Gesellschaft im allgemeinen den Erwartungen entsprochen hätten, so daß nach reichlichen Abschreibungen und angemessenen Dotierungen eines neugebildeten Spezialreservefonds eine Dividende von 9% zur Verteilung gelangt.

Hannover. Die Erdölwerke Hornbostel-Wieze wurden auf ihrem Terrain in der Gemarkung Hornbostel bei 218 m Tiefe Erdöl fündig. Der Auftrieb im Bohrloch betrug ca. 50 m.

Nach Berücksichtigung der Abschreibungen (89 572 M) hat sich bei den Lengericher Portland-Zement und Kalkwerken i. J. 1905 die Unterbilanz von 208 548 M auf 118 439 M ermäßigt. Das Aktienkapital beträgt 1,5 Mill. M.

Ilseder Hütte zu Groß-Ilsede. Das Unternehmen erzielte in 1905 einen Reingewinn von 3 533 134 M, woraus wieder 50% Dividende verteilt werden sollen.

Köln. Der Geschäftsbericht der wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke in Köln macht über die Lage des Gaskoksmarktes im Jahre 1905/6 die Mitteilung, daß sich die Nachfrage im August hob und für die weiteren Monate mit geringfügigen Schwankungen anhielt. Es konnten deshalb für Herbst- und Winterlieferungen Preisaufschläge auf die Grundpreise für die meisten Gesellschaftswerke erzielt werden. Hinderlich war der anhaltende Wagenmangel, während dem Kohlenmangel zurzeit des Bergarbeiterausstandes durch Ankauf fremdländischer Kohlen vorgebeugt wurde. Die Ausfuhr an Gaskoks über die Zollgrenzen erstreckte sich mit etwa 10% des Gesamtversandtes auf Holland, Belgien, die Schweiz und Italien. Empfindlich ist der Wettbewerb der Braunkohlenbriketts. Der Gesamtversand betrug 200 750 t gegenüber vertragsmäßig angemeldeten 182 815 t. Neben dem Verkauf von Gaskoks hat die Gesellschaft auch den Vertrieb von Gasteer, Ammoniakwasser sowie Graphit und ausgebrauchter Gasreinigungsmasse aufgenommen. An Teer wurden 9720 t auf Jahreslieferung verkauft. Dem Syndikat gehören 97 Gesellschaftswerke an. Die Aussichten für das laufende Jahr bezeichnet der Bericht als durchaus günstig. Für Gaskoks ist die Geschäftstätigkeit der andern Brennstoff-Syndikate, insbesondere des Kohlen-Syndikats, maßgebend, mit dem ein gutes Einvernehmen besteht. In den andern Erzeugnissen steht die Gesellschaft zur Seite der mit bestem Erfolg tätigen Verkaufsvereinigungen und Kartelle. Für die Vereinigung selbst wäre allerdings eine bessere Gewähr für erfolgreiche Abwehr gegeben, wenn sich ihr alle deutschen Gaswerke anschlössen, die mit ansehnlichen Erzeugnissen den Markt beeinflussen können.

Die Firma H. & F. Zimmermann, Fabrik chemischer Produkte, Wesseling, ist in eine A.-G. umgewandelt unter der Firma: Chemische Fabrik Wesseling, A.-G. in Wesseling (Bez. Köln). Im Vorstand sind Jos. Zimmermann, Wesseling und C. Müller, Neuß.

Königsberg i. Pr. Nach Abschreibungen im Gesamtbetrage von 263 889 M, darunter 201 600 M Extra-Abschreibungen auf Immobilien, erhöht sich bei einem Rohertrag von 167 340 M die Unterbilanz der Kalk- und Mörtelwerke in Königsberg i. Pr. für 1905 von 113 357 M auf 244 741 M gleich 37,65% des Aktienkapitals.

Magdeburg. Eine der bedeutendsten Zucker-Raffinerien, die Firma Fr. Meyers Sohn in Tangermünde, ist in ein Aktien-Unternehmen umgewandelt worden, mit einem Aktienkapital von 6 Mill. M und einer Obligationen-Anleihe von 4 Mill. M. Vorsitzender des Aufsichtsrats ist Kommerzienrat Hugo Meyer in Tangermünde, stellvertretender Vorsitzender Bankier Karl Fürstenberg, Geschäftsinhaber der Berliner Handelsgesellschaft. Die Aktien sollen, da es sich um eine Familiengründung handelt, nicht an den Markt gebracht werden.

Wetzlar. Die Buderusschen Eisenwerke berufen auf den 9. Juni eine außerordentliche Generalversammlung ein, behufs Bevollmächtigung der Verwaltung zur Abgabe eines Gebots über den Ankauf des fürstlich Solms-Braunfeldschen Grubenbesitzes.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Fortuna, A.-G. für Braunkohlenbergbau u. Brikettfabrikation in Horrem . .	7	—
Zeitzer Paraffin- u. Solarölfabrik, Halle a. S.	11	10
König Friedrich August-Hütte zu Potschappel	6	6

Digitized by Google

	%	%
Ver. deutsche Nickelwerke, Schwerte i. Westf.	12	10
Chemische Fabriken Oker und Braunschweig	12	12
Sprengstoff-Gesellschaft Kosmos in Hamburg	7½	7½
Dresdner Dynamitfabrik	16	—
Erzgebirgische Dynamitfabrik, A.-G. in Geyer i. S.	7½	7½

Gewerkschaft Wilhelmshall in Anderbeck 100 M Ausbeute auf den Kux im Mon. Mai.

Aus anderen Vereinen.

XIII. Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft zu Dresden.

Erster Sitzungstag. Aula der technischen Hochschule. Montag, 21./5. 1906.

Prof. Nernst - Berlin eröffnet die Versammlung mit einer Begrüßungsrede. Es folgen weitere Begrüßungsansprachen gehalten von Kultusminister Graf v. Schlieben, Bürgermeister Leupold, Prof. Drude, Rektor der technischen Hochschule, Prof. Warburg, Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Prof. Hempel.

Prof. Nernst gibt hierauf mündlich einige Ergänzungen zu dem gedruckt vorliegenden Vorstandsberichte und gedenkt besonders der verstorbenen Mitglieder.

Auf Vorschlag des Vorstandes werden Prof. Canizzaro - Rom und Dr. H. Böttinger - Elberfeld zu Ehrenmitgliedern ernannt.

Hierauf hält Prof. F. Foerster - Dresden einen einleitenden Experimentalvortrag zum Zwecke besseren Verständnisses der folgenden Vortragsserie über Aktivierung des Stickstoffs. Er demonstriert die Verbrennung des Phosphors in der Luft, die Zersetzung des Bleinitrats in der Hitze, die Farbänderung des Stickstoffperoxyds durch Erwärmen, die Entwicklung von NO aus HNO_3 und Cu, die Bildung von NO_2 aus O und NO. Hierauf bespricht er die historische Entwicklung des Problems und zeigt die Stickstoffoxydation durch elektrische Entladung; ferner die Stickstoffbindung durch metallisches Magnesium und die NH_3-Bildung aus dem Nitrid. Er gibt hierauf eine ausführliche statistische Mitteilung über den Verbrauch von Chilesalpeter.

Nunmehr spricht Prof. Nernst: *„Über Gleichgewicht und Bildungsgeschwindigkeit von Stickoxyd"* (nach $N_2 + O_2 = 2NO$).

Das Massenwirkungsgesetz liefert sofort für das Gleichgewicht, die chemische Kinetik für die Geschwindigkeit die quantitativen Beziehungen. Die Reaktion kann schon bei 1500° gut verfolgt werden. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur ist bekanntlich auch berechenbar. Bei 1900° ist z. B. ca. 1% des Gemisches in NO verwandelt, bei 2300° ca. 2%. Die Geschwindigkeit der Bildung ändert sich mit der Temperatur linear nach $\log k = AT + B$. Die Reaktion ist zur Hälfte vollzogen bei 1500° (absolut) nach 1,26 Tagen, bei 2100° (abs.) nach 5 Sekunden, bei 2900° (abs.) nach einigen Hunderttausendstel Sekunden.

Diskussion: Linde fragt nach dem Einflusse des Mischungsverhältnisses. Nernst verweist darauf, daß die gegebenen Konstanten in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetze die Auskunft geben. Auf Anfrage von Brode gibt Nernst noch eine weitere Auskunft.

Hierauf spricht nochmals F. Foerster: *„Über die bisherigen technischen Versuche der Stickstoffverbrennung"*.

Mit zunehmender Energie des Lichtstromes geht die pro Kilowattstunde erzielte Ausbeute herab. Die Ursache davon hat Brode klargelegt durch das Studium der einzelnen Teile des Flammenbogens. Weit wirksamer als der Bogen ist die Funkenstrecke. Dies ist technisch zuerst von der Niagarafallfabrik durchgeführt worden. Moscinsky und Kowalski verbesserten das Prinzip durch Anwendung der Funkenverstärkung mittels Kondensatoren. Wirkt ein Magnet senkrecht auf eine hochgespannte Wechselstromfunkenstrecke, so resultiert eine Flammenscheibe (Demonstration), hierbei entsteht in großer Menge Stickoxyd. Birkeland und Eyde erhielten Scheiben von 2 m Durchmesser mit 500 Kilowatt. Pro Kilowattstunde liefern ihre Öfen 70—80 g Salpetersäure. Dann kostet 1 kg Stickstoff auf Chilesalpeter berechnet an Kraftverbrauch ca. 29 Pf. Die übrigen Kosten sind hierbei noch nicht inbegriffen, sie müssen noch reduziert werden. Der Kraftbedarf für das nötige Quantum künstlichen Salpeters ist sehr groß, aber doch zu beschaffen. Die Entladungsform hat auf die Ausbeute direkt keinen Einfluß, da die Wirkung thermischen und nicht elektrischen Charakters ist. Unter höherem Drucke kann die Ausbeute vielleicht größer sein, weil zwar nicht das Gleichgewicht, aber die Leitfähigkeit steigt. Wenn man das bei dem Sieden von flüssiger Luft entstehende Gemenge von ca. je 50% O_2 und N_2 benutzt, so kann man den zurückbleibenden reinen Stickstoff zur Kalkstickstofffabrikation benutzen.

Diskussion: Bodenstein - Leipzig schließt aus den Mitteilungen auf die Abkühlungsgeschwindigkeit des Bogens. Haber bringt eine Korrektur zu seinen vom Ref. zitierten Berechnungen. Warburg macht eine Bemerkung über die Beziehung zwischen Ozonisierung der Luft und Stickstoffoxydation. Stavenhagen fragt, ob nur NO entsteht. Brode bemerkt, daß dies praktisch das einzige Reaktionsprodukt ist. Stavenhagen, Hempel, Brode und Nernst diskutieren über die Kondensierbarkeit der nitrosen Gase. Escales macht eine Bemerkung über Spaltung des Stickstoffs in Atome. Nernst schließt aus Warburgs Bemerkung, daß die Reaktion vielleicht doch nicht rein thermischen Charakter hat. Haber meint, daß dann vielleicht Explosions-, Licht- und thermische Versuche zu verschiedenen Resultaten führen könnten. Weitere Bemerkungen machen Leidhäuser und Byk, letzterer über die photochemische Seite der Frage, ferner Warburg und K. Arndt. Brode gibt Erläuterungen über die Eigenschaften der Flammenbogen in verschiedenen Gasen.

Hiernach spricht M. Le Blanc - Karlsruhe: *„Über analytische Bestimmung von Stickoxyd in Luft"*.

Er gibt neugewonnene Analysenresultate an, die sich im Referate nicht mitteilen lassen. Kal-

lauge als Absorptionsmittel für NO_2 gibt Anlaß zum Überwiegen der Bildung von Nitrat über die von Nitrit. Die Verhältnisse verschieben sich mit der Art des Luftdurchsaugens oder Luftabsaugens, ferner auch mit der Natur des Absorptionsmittels. Eine Erklärung sucht Redner in der Gleichgewichtslage der Reaktion $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$ und der Koppelung dieses Prozesses mit dem der Oxydation von NO durch Sauerstoff. Je nach den Eigenschaften des Absorptionsmittels verschieben sich die beiden Geschwindigkeiten.

Diskussion: Luther meint, daß die Koppelung der beiden Prozesse wohl nicht gerade durch N_2O_3 erfolge. Nernst widerspricht. Auf Anfrage von Sieverts spricht Le Blanc über das Verhalten von H_2SO_4 und KOH zu dem Gasgemische.

Den letzten Vortrag der ganzen Reihe hält Klaudy-Wien: „*Über die Frage der technischen Überführung nitroser Gase in Salpetersäure oder salpetersaure Salze.*"

Er gibt zunächst eine Berechnung von Herstellungskosten und verbreitet sich über die Möglichkeiten, nitrose Gase mit Schwefelsäure in rationeller Weise zur Absorption zu bringen. Sodann bespricht er ausführlich die Konsumverhältnisse. An Ersatz des Natronsalpeters ist nicht zu denken, weil dazu eine Verdoppelung der Sodaproduktion erforderlich wäre. Die Überführung der nitrosen Gase durch Sauerstoff + Wasser in Salpetersäure ist durchführbar, wenn auch nicht nach den einfachsten Äquivalenzverhältnissen. Die Trennung der wässerigen Säure in H_2O und HNO_3 ist durch Destillation nur bis zur Bildung des maximal siedenden Gemisches durchführbar. Es ist also der Verbrauch an konz. und verd. Säure bei der Kalkulation zu berücksichtigen. Entwässerung durch H_2SO_4 scheint möglich, die Frage ist aber noch nicht geklärt. Man kann verd. Säure in feste Salze und diese in konz. Säure überführen. Redner schließt seinen außerordentlich reichen und in kurzem Referate nicht gut reproduzierbaren Vortrag unter lebhaftem Beifall.

Diskussion: W. Biltz spricht über die Möglichkeit der Verwendung von Stickstoffpentoxyd. Foerster bemerkt dazu, daß man aus Dioxyd, Wasser und ozonisiertem Sauerstoff HNO_3 von 87% erhält. Warburg teilt dasselbe Resultat mit. Klaudy meint, daß die Ozonisierung praktisch zu teuer sei. Nernst weist auf die Möglichkeit einer Verwendung dieser Erscheinung für die Nitritanalyse hin. Helbig-Rom meint, daß das Ozon nicht katalytisch wirke. Leidhäuser macht eine Bemerkung über die Absorption. Haber fragt nach den Ausbeuteverhältnissen.

Es folgen Lichtbilderdemonstrationen zu dem ausfallenden Vortrage von Frank.

— Mittagspause. —

Nach der Pause setzt sich die Diskussion fort. Kraus-Westeregeln teilt mit, daß ein Widerspruch zwischen den Angaben der Frank-Caroschen Patente und anderer Patente bestehe. Arndt, Nernst, Bredig machen Bemerkungen dazu. Foerster führt die ganze in Rede stehende Erscheinung in Übereinstimmung mit Nernst auf Löslichkeitsphänomene zurück. Hempel spricht über die Konsumverhältnisse des Chilesalpeters. Er meint, daß dieser für die Landwirtschaft ersetzbar sei durch die Abfallstoffe des Organismus, und gibt einen Ausblick auf die Produktionsverhältnisse der Zukunft. Er hält es für Aufgabe der Landwirtschaft, nicht nach neuen Stickstoffquellen zu suchen, sondern die reichlich vorhandenen auszunutzen. An der Debatte beteiligen sich ferner H. Goldschmidt, Erlwein, Haber, Buchner, Kraus u. a.

Hierauf spricht W. Will-Berlin: „*Über technische Methoden der Sprengstoffprüfung*".

Früher wurde die Wirksamkeit einfach empirisch festgestellt, indem man direkt die Geschützwirkung prüfte. 1883 hat Berthelot die Resultate seiner Studien publiziert. Eine auf das von ihm vorgeschlagene Wirksamkeitsmaß begründete Tabelle stimmt mit den Ergebnissen der Praxis nicht überein. Die Ursache liegt in der Nichtberücksichtigung der Explosionsgeschwindigkeit. In seinen weiteren historischen Darlegungen hebt Redner besonders die Arbeiten von Vieille hervor, auf die sich die Technik der rauchschwachen Pulver begründet, sowie die Studien von Berthelot, Mallard und Le Chatelier über Explosionsgeschwindigkeiten. Wichtig sind die Untersuchungen über den maximalen Explosionsdruck, bei denen das Eindringen eines Meißels in eine Kupferplatte untersucht wurde, sowie die von Sarrau u. a. mit dem Quetschmanometer ausgeführten. Die Prüfung der hieraus gezogenen theoretischen Schlüsse in der Praxis hat zur Konstruktion mannigfaltiger Apparate geführt, diese werden einzeln besprochen. Die genaue Kenntnis des Verhaltens bestimmter Sprengstoffe hat nur für die ballistische Technik Wichtigkeit, da man bei der Verwendung in Bergwerken, beim Wegebau usw. ohnehin über die nicht vom Sprengstoffe abhängenden maßgebenden Umstände nicht genügend orientiert ist. Die Ausnutzung des Sprengstoffes wächst mit der Explosionsgeschwindigkeit. Redner bespricht ferner eine Reihe technisch benutzter Meßapparate. Auf die Prüfung der Haltbarkeit usw. kann Redner nicht eingehen, da der Vortrag sonst die doppelte Länge erreichen müßte.

Diskussion: H. Goldschmidt bemerkt, daß Thermitsorten in ihrer Wirksamkeit ebenfalls sehr stark von der Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt werden. Escales fordert zur Mitarbeit an seiner Zeitschrift auf. Eine Diskussion zwischen Kerp und Will bleibt unverständlich infolge der akustischen Verhältnisse. Geh. Rat Bergmann berichtet über die Versuche der Militärversuchsanstalt betreffs Entzündungstemperatur und antwortet auf Wills Anfrage, daß Cyanamid das Mündungsfeuer nicht in besonders hohem Maße beseitigt. Will macht eine Bemerkung über die Explosionsgefahr.

H. v. Steinwehr-Charlottenburg: „*Das Verhalten des Merkurosulfates im Kadmiumnormalelemente*".

Unregelmäßigkeiten im Verhalten des Elements lassen sich zurückführen auf Korngrößedifferenzen. Die Theorie der Erscheinung hat J. J. Thomson gegeben, die ersten experimentellen Nachweise stammen von Ostwald (beobachtet am HgO).

Digitized by Google

Diskussion: L u t h e r verweist auf die Resultate von S a u e r (mit Kalomel).

Hierauf spricht G. B r e d i g - Heidelberg: *„Über Katalyse im heterogenen Systeme und ein neues Quecksilberoxyd"*.

Er knüpft zunächst an ältere eigene und fremde Studien über Geschwindigkeiten in nicht homogenen Systemen an und spricht dann über die katalytische Wirkung von platiniertem und blankem Platinblech auf H_2O_2. Er unterscheidet bezüglich der Wirksamkeitsabnahme des Mohrs zwischen Abnutzung (Oxydation) und Vergiftung, jene Erscheinung ist nicht rückgängig zu machen, dagegen wohl die Vergiftung. Der Verlauf der Katalyse gehorcht der Formel einer reinen Diffusionserscheinung und entspricht dem Verhalten, wie es schon in anderen Fällen gefunden worden ist. Redner geht des näheren auf die Dicke der am festen Katalysator adhärierenden Flüssigkeitsschicht ein. Ein früher beobachtetes Abnormitätsphänomen ist auf unbekannte Eigenschaften des kolloidalen Platins zurückzuführen. (Zeitliches Verhalten in alkalischen Lösungen.)

Redner demonstriert die Katalyse von H_2O_2 durch HgO und bespricht ein neues Quecksilberoxyd von der Formel HgO_2.

Diskussion: V a n ' t H o f f fragt, ob man die Bildung des HgO_2 durch Impfen beschleunigen kann. H. v. E u l e r fragt nach dem Zeitgesetz der Katalyse. L u t h e r erwähnt auffallende Erscheinungen, die an Ozon und Quecksilber beobachtet sind. E u l e r fragt, ob Vergiftung von Pt durch O_3 beobachtet ist, wie von L i e b e r m a n n. B r e d i g beantwortet die einzelnen Fragen.

E. C o h e n - Utrecht: *„Physikalisch-chemische Untersuchuungen über Silber und Gold"*.

Er hat die Angaben von J. T h o m s e n über verschiedene Modifikationen von Gold (Au, Auα, Auβ) nachgeprüft. Die Potentialdifferenz zwischen je zweien dieser Sorten ist von gleicher Größe wie die von zwei Proben derselben Sorte. Allotropie liegt also nicht nachweisbar vor.

Auch T h o m s e n s thermo-chemische Messungen sind nicht imstande, diesen Nachweis zu liefern. — Ferner hat B e r t h e l o t die Existenz von fünf allotropen Formen des Ag behauptet. Redner hat dieselben Präparate dargestellt, findet aber keine Allotropie. Er geht sodann auf den Begriff der Allotropie und die Stellung der Elemente im periodischen System ein.

Diskussion: R u f f und B r e d i g machen Bemerkungen über die letzten Worte; N e r n s t verweist auf die Differenzen der Anordnung nach verschiedenen Eigenschaften.

R. A b e g g - Breslau: *„Die Selbstzersetzung der Nitrite und ein dabei auftretendes Gleichgewicht"*.

Es wurde die Reaktion $2\ AgNO_2 = AgNO_3 + Ag + NO$ studiert. Aus den Ergebnissen kann man Schlüsse auf die Potentiale ziehen, die Silber (und eventuell andere Metalle) in Nitritlösungen im Unterschied von anderen Salzen zeigen.

Diskussion findet nicht statt.

Als letzter Vortrag ist angesetzt: H. S i e d e n t o p f - Jena: *„Über ein neues physikochemisches Mikroskop"*.

Einzelnes aus dem sehr interessanten kurzen Vortrage läßt sich leider nicht kurz mitteilen. Die Demonstration fand nicht statt, doch waren einige Apparate aufgestellt.

2. S i t z u n g.

22. Mai, 9 Uhr. Im Chemischen Auditorium.

R. L u t h e r - Leipzig spricht: *„Über räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen"*.

Er demonstriert folgenden Versuch. Ein Rohr ist halb mit Permanganat, halb mit Oxalsäure gefüllt. Beide Stoffe reagieren miteinander, was an der Verschiebung einer Marke erkennbar ist.

Die Fortpflanzung der Reaktion folgt einer theoretisch anzugebenden Formel. Die Ursache der Erscheinung ist Autokatalyse, im demonstrierten Beispiel ist der Katalysator das Mangansalz. Die Theorie entwickelt Redner im Anschluß an seine und S c h i l o w s Studien über gekoppelte Reaktionen, er verweist ferner auf den Zusammenhang mit den Explosionserscheinungen.

Diskussion: B r o d e bemerkt, daß das Rosten des Eisens unter diese Erscheinungen zu rechnen sei. L u t h e r entgegnet, daß er heterogene Systeme nicht betrachten wolle. N e r n s t fragt, ob die Geschwindigkeit derartiger Prozesse so groß sein könne, wie die der vom Redner als verwandt erwähnten Nervenleitung. L u t h e r bejaht für theoretische Betrachtung, praktisch sei es wohl nicht möglich.

Weiter spricht W. H e m p e l - Dresden: *„Über die Bestimmung des Stickoxyduls"*.

Es handelt sich um die Kondensation von Stickoxydul in nitrosen Gasen durch flüssige Luft. Man muß sie allmählich erfolgen lassen. Redner demonstriert einen Apparat, der dies für k l e i n e Mengen von Gas auszuführen gestattet. Bei der Anwendung des Apparates fand sich, daß beim Bleikammerprozesse stets Stickoxydul entsteht, die Menge entspricht den in der Technik bekannten Salpetersäureverlusten. — Es wurde ferner ein neues Nachweisverfahren für N_2O gefunden.

Diskussion: R u f f fragt, wie N_2O und NO getrennt worden sind. K ü h n e verweist auf die Notwendigkeit der Anwesenheit von Kondensationskernen. V a n ' t H o f f meint, daß die Bildung von N_2O durch Änderung der äußeren Verhältnisse (Temperaturen usw.) beeinflußt werden könne. H e m p e l stimmt dem zu. B e c k m a n n bemerkt, daß man den Staub auf elektrischem Wege entfernen könne.

Hierauf demonstriert F. O e t t e l - Radebeul: *„Abnorme Bromkaliumkristalle in Form schraubenförmig gedrehter Säulen"* und gibt einige Erläuterungen dazu.

Sodann spricht M. B o d e n s t e i n - Leipzig: *„Über fermentative Bildung und Zersetzung von Estern"*. (Vgl. den Bericht über Sektion X des Internationalen Kongresses in Rom.)

Diskussion: H. v. E u l e r fragt nach dem Einfluß der Acidität der Säure. B o d e n s t e i n bemerkt, daß dieser nicht nachweisbar sei. W e g s c h e i d e r meint, daß hier ein wesentlicher Unterschied zwischen Säurekatalyse und Fermentkatalyse gefunden sei, und fragt, ob das Ferment unverändert bleibe. B o d e n s t e i n entgegnet, daß nach seinen Befunden dies sehr wahrscheinlich ist. —

Digitized by

Fortsetzung der Sitzung im Physikalischen Hörsaal.

Lummer-Breslau spricht: *„Über Strahlung"*.

Er gibt eine sehr klare Übersicht des ganzen Gebietes entsprechend dem gegenwärtigen Stande der Tatsachen. Ein Auszug ist leider nicht zu geben. Es werden besonders die Prinzipien der neuesten Apparate mitgeteilt.

Diskussion: Heraeus macht eine Mitteilung über die Quecksilberlampe.

Hierauf spricht A. Coehn-Göttingen: *„Über Ammonium"*.

Er demonstriert einen Versuch, in dem an einer Quecksilberkathode Ammonium aus Ammoniumsalzlösung abgeschieden wird. Bei dieser Entladung macht sich ein elektrostatischer, durch Elektrometer nachweisbarer Effekt geltend, derart, daß auf Aussendung positiv geladener Teilchen geschlossen werden kann.

Diskussion: Auf Anfrage von Sackur bemerkt Coehn, daß keine Flüssigkeit über dem Amalgam stehen darf.

Es folgen Geschäftsangelegenheiten, in deren Verlauf Hamburg als Ort der nächsten Tagung gewählt wird. Die Zeit soll die zweite Hälfte der Himmelfahrtswoche sein. Eine auf den Schulunterricht bezügliche Resolution wird vorgeschlagen und nach längerer Debatte angenommen.

Hierauf demonstriert F. Dolezalek-Göttingen ein neues Elektrometer. Dann tritt eine Mittagspause ein.

Nachmittagssitzung.

Es spricht zunächst Lottermoser-Dresden: *„Über das Verhalten der irreversiblen Hydrosole Elektrolyten gegenüber und damit zusammenhängende Fragen"*.

Es ist festgestellt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen von der Größe der den Elektrolytionen zukommenden abhängig ist. Die Konzentration des Elektrolyten, welche zur Kolloidfällung cet. par. eben ausreicht, sinkt mit steigender Wertigkeit des fällenden Ions. Freundlich hat die Abhängigkeit dieser Konzentration von der Art des Zusatzes festgestellt, plötzlicher Zusatz fällt leichter als langsamer. Bekannt ist auch das „Mitreißen" des Elektrolyten bei der Gelbildung unter partieller Trennung der Ionen. Für die gegenseitige Fällung von Kolloiden hat W. Biltz ein Konzentrationsoptimum gefunden. Redner geht dann auf die ebenfalls bekannte „Schutzwirkung" geringer Elektrolytmengen auf Hydrosole ein, ferner auf die Abhängigkeit der Ladung der Kolloidteilchen von den Teilungskoeffizienten der Ionen. Die Anschauung Hardys von der Fällbarkeit im isoelektrischen Punkte hat Bredig weiter ausgebildet. Nach weiteren historischen und theoretischen Ausführungen demonstriert Redner die Fällung von Silbersalz durch Jodkalium, wobei zuerst ein Hydrosol entsteht.

Im Anschluß daran spricht Zsigmondy-Jena: *„Über Teilchengrößen in Hydrosolen und über Schutzwirkung"*.

Man kann die nicht mehr mit dem Ultramikroskop sichtbaren amikroskopischen Teilchen sichtbar machen, indem man sie als Keime benutzt und dann die entstandenen ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen zählt. (Demonstration.) Redner demonstriert eine Serie von Goldflüssigkeiten gleichen Gehaltes, die infolge verschiedener Zerteilung der Partikeln ganz verschieden trüb sind. Ist ungefähr die sogenannte „molekulare Dimension" erreicht, so bemerkt man gar keine Trübung mehr. Das bisherige Hauptresultat ist, daß die Existenz sub- und amikroskopischer Teilchen sichergestellt ist.

Siedentopf-Jena demonstriert: *„Kolloidale Alkalimetalle"*.

Steinsalz vermag infolge sehr feiner Spaltenstruktur Metalldampf aufzunehmen. Bildung von Alkalisubchlorid ist äußerst unwahrscheinlich. Die Farbe der Metallteilchen hängt von der Versuchstemperatur ab. (Demonstration der Versuchsanordnung und der Präparate.) Die Versuche bieten die Erklärung der Entstehung der blauen Steinsalzfarbe.

Diskussion: Haber fragt nach der Temperatur der Entfärbung. Siedentopf stimmt Habers Zitat bei, daß die Entfärbung erst bei 500° erfolge. Störungen können infolge von Nebenerscheinungen die Temperatur herabsetzen. Die von Haber erwähnte Alkalescenzdifferenz künstlich und natürlich gefärbter Kristalle führt Siedentopf auf Mengenunterschiede des färbenden Metalls zurück. Bredig erwähnt Svedbergs Metallkolloide. W. Biltz meint, daß die sehr fein zerteilte Partikelchen enthaltenden Lösungen Zsigmondys sehr wohl wahre Lösungen genannt werden können, und hält einen Vortrag über ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmung.

Es spricht jetzt O. Sackur-Breslau: *„Über Passivität und Katalyse"*.

Seine theoretischen Überlegungen ergeben, daß nur solche Metalle passivierbar sein können, die die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ nicht zu katalysieren vermögen. Dies bestätigt sich experimentell. In einer neuen Untersuchung wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Reststrommessung ermittelt. Auch das hier gewonnene Resultat bestätigt den theoretischen Schluß.

Hierauf spricht Dutoit-Lausanne: *„Über molekulare Leitfähigkeit, Betrag und Gesetz der Dissoziation organischer und anorganischer Lösungsmittel"*.

Es hat sich ein Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit in sehr verdünnten Lösungen gefunden. Auch andere Einflüsse sind vorhanden. Kohlrauschs Gesetz gilt in allen vom Redner untersuchten Fällen. Ostwalds Gesetz stimmte stets bei hoher Verdünnung, nicht bei sehr geringer. Seine frühere These von dem Zusammenhang zwischen „Dissoziationskraft" und Polymerisation gibt Redner auf.

Den letzten Vortrag hält Timmermans-Brüssel: *„Über kritische Lösungstemperaturen von ternären Gemengen"*.

Die molare Erhöhung der kritischen Temperatur eines binären Gemenges durch einen dritten Stoff läßt sich in allen Spezialfällen theoretisch fassen. Redner gibt die quantitativen Charakteristika und diskutiert die einzelnen Fälle. Die Erscheinung hat praktische Bedeutung für die Analyse, da sie eine sehr scharfe Reinheitsprüfung ermöglicht.

Digitized by Google

Personalnotizen.

Wilhelm Merton wurde aus Anlaß des Geschäftsjubiläums der Metallgesellschaft in Frankfurt a. M., deren Begründer Genannter ist, von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

Kommerzienrat Julius Vorster-Köln, wurde zum Geheimen Kommerzienrat ernannt.

Der Mitinhaber der Fabrik für ätherische Öle Schimmel & Co. zu Miltitz bei Leipzig, Kommerzienrat E. Fritzsche, erhielt den Titel Geheimer Kommerzienrat.

Gerichtsassessor Keil-Zabrze ist zum Bergwerksdirektor und Mitglied der Bergwerksdirektion ernannt worden.

Der Professor für Farbenchemie an der techn. Hochschule Dresden Dr. R. Möhlau ist zum Geheimen Hofrat ernannt worden.

Der Privatdozent an der Universität Marburg, Dr. Rudolf Schenk, wurde als etatmäßiger Professor für physikalische Chemie an die techn. Hochschule Aachen berufen.

Der Privatdozent und Assistent am chemischen Universitätslaboratorium von Prof. E. Fischer zu Berlin, Dr. Otto Diels hat den Professortitel erhalten.

Dr. F. Opolski habilitierte sich an der Universität Lemberg für allgemeine Chemie.

Hofrat Prof. Dr. A. Lieben-Wien feiert Ende des Jahres seinen 70. Geburtstag; er wird infolge des Gesetzes über die akademische Altersgrenze um seine Pensionierung einkommen.

Der Nahrungsmittelchemiker Dr. J. Keutner in Rüdesheim wurde als Sachverständiger bei der Auslands-Fleischbeschaustelle zu Coblenz angestellt.

Der Königl. Bergrat und Bergrevierbeamte für West-Halle, Karl Deicke, starb am 4./5. infolge der Verletzung, die er bei einer Dynamitexplosion in einem Tiefbohrturme bei Zappendorf erlitten hatte. Bei derselben Explosion wurden 4 Arbeiter sofort getötet, während 10 fernerstehende Personen leicht verletzt wurden.

Dr. Chr. Dralle-Aachen, der bekannte Fachschriftsteller auf dem Gebiete der Glasindustrie, ist am 2. Mai gestorben.

Neue Bücher.

Jahrbuch der österreichischen chemischen Industrie (chemische Industrie, Gummi, Gaswerke, Petroleum, Kerzen u. Seifen). Hrsg. von Rud. Hanel. Jahrg. 1906. (XXVIII, 120, 99, LXIV u. 7 S.) 8°. Ebenda. Kart. M 3.30

Molkerei, die, der Neuzeit. Der moderne Betrieb in der Molkerei und Meierei (Butter-, Käse- und Margarinefabrikation). I. Mit Originalabhandhandlung: Anlage und Einrichtung einer modernen Molkerei. Ausg. 1906/07. (VIII, 48 S.) gr. 8.° Berlin, H. Jakob 1906. Kart. M 1.50

Ostwald, Wilhelm. Die chemische Reichsanstalt. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1906. M 1.—,

Richters, V., v. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bearb. v. Prof. Dir. Dr. H. Klinger. 11. Aufl. Unveränd. Neudr. Mit 68 Holzschn. u. 1 Spektraltafel. (XII, 534 S.) 8°. Bonn, F. Cohen 1906. M 9.—;

Sackur, Otto, Dr. Über die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie. Antrittsvorlesung. (21 S.) 8°. Halle, W. Knapp 1905. M 1.—

Stavenhagen, A., Prof., **Wölbling, H.** Privatdoz., und **Winter,** H., DD. Anleiten zum analytischen Arbeiten in Anlehnung an die von Prof. Dr. R. Finkener für den Laboratoriumsunterricht eingeführten Methoden. Zum Gebrauch im chem. Laboratorium der königl. Bergakademie zu Berlin herausgegeben. (IV, 89 S.) 8°. Berlin, H. W. Müller 1906. Kart. M 2.—

Bücherbesprechungen.

Materialienkunde für den Kautschuktechniker. Ein Hand- und Nachschlagebuch bearbeitet von Richard Marzahn, dipl. Hütteningenieur-Chemiker. Dresden-A. Verlag von Steinkopff und Springer. 1906. 416 S. M 12.—; geb. M 13.50

Der Verlag der Dresdner Gummizeitung hat die Gepflogenheit, in der Gummizeitung erschienene Abhandlungen, die sich über eine größere Anzahl von Nummern erstrecken und durch ihren Inhalt ein allgemeineres Interesse voraussetzen lassen, in Buch- oder Broschürenform herauszugeben. Dieser löblichen Gepflogenheit verdankt die Literatur auf dem Kautschukgebiete schon manche wertvolle Bereicherung. Auch das vorliegende Buch stellt die Neubearbeitung einer Artikelfolge dar, die unter dem obigen Titel im 14.—18. Jahrgange der „Gummizeitung" zuerst erschienen ist. In alphabetischer Reihenfolge sind die zahlreichen Materialien organischer wie anorganischer Natur, die in der Kautschukindustrie Verwendung finden oder früher gefunden haben, aufgeführt und mit großem Fleiße und gutem Verständnis das Wissenswerteste über diese Materialien zusammengestellt worden. Der Verf. ist dabei von dem Grundsatze ausgegangen, den Inhalt der Materialienkunde nach Möglichkeit gemeinverständlich abzufassen, spezielle chemische Erörterungen, theoretisches Beiwerk, soweit angängig auszuschalten, ohne doch den Boden allgemein wissenschaftlicher Darstellung gänzlich aufzugeben. Diesen Grundsatz hat der Verf. mit ziemlicher Konsequenz durchzuführen gesucht. Über die Berechtigung dieses Grundsatzes kann man aber verschiedener Meinung sein. Ein Buch, das, wie das vorliegende, den Zweck verfolgt, wissenschaftlich belehrend zu wirken, kann nach Ansicht des Referenten nie zuviel bringen, und die Reichhaltigkeit des Materials braucht die Allgemeinverständlichkeit nicht zu beeinträchtigen. Der Referent möchte übrigens dem Verf. und dem Verlag die Erwägung anheimgeben, ob es bei einer Neuauflage, die sich hoffentlich recht bald als notwendig erweisen wird, nicht angebracht wäre, die vorliegende „Materialienkunde" zu einem vollständigen technologischen Wörterbuch für die Kautschukindustrie zu erweitern. Es ist für den Kautschuktechniker zweifellos von der gleichen Wichtigkeit, sich über Begriffe, wie „spezifisches Gewicht", „Vulkanisation" usw. eingehend zu unterrichten, wie über die von ihm verwendeten Materialien. Offenbare Fehler sind dem Referenten bei der Prüfung einzelner Artikel kaum begegnet. Eine mißverständliche Auffassung über die Begriffe „Koagulation" und „Koaleszenz" findet sich bei dem Artikel „Koagulationsmittel".

Digitized by Google

Verf. sagt am Schlusse dieses Artikels (S. 226): „Die allgemein gebräuchliche Bezeichnung „Koagulation“ für die Gewinnung von Rohkautschuk aus den Milchsäften wird neuester Zeit in „Koaleszenz“ umgeändert, welcher Ausdruck dem bei der Kautschukausscheidung aus den Milchsäften sich abspielenden Vorgang mehr entspricht. Man wird demzufolge richtiger von „Koaleszenz“ der Kautschukmilchsäfte und von „Koaleszenzmitteln“ sprechen.“ Von „Koaleszenzmitteln“ an Stelle von „Koagulationsmitteln“ zu sprechen, ist durchaus unrichtig. C. O. Weber, von dem der Ausdruck „Koaleszenz“ stammt, hat scharf zwischen „Koaleszenz“ und „Koagulation“ unterschieden und bezeichnet unter „Koaleszenz“ den Vorgang, bei dem die Abscheidung des Kautschuks aus der Kautschukmilch nicht, wie bei der „Koagulation“ durch chemische Mittel oder durch Hitze, sondern auf rein mechanischem Wege (Zentrifugieren) bewirkt wird. Wenn sich vielleicht bei eingehenderer Prüfung auch noch andere kleine Mängel herausstellen sollten, so beeinträchtigt dies den Wert dieses vorzüglichen Buches nicht, dem die weiteste Verbreitung in den Interessentenkreisen zu wünschen ist. *Alexander.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 21./5. 1906.

8l. P. 17 805. Verfahren zur Herstellung einer Deck- bzw. Grundmasse für **Linoleum** und dgl. E. Porten, Stöckheim, Post Pullheim bei Köln. 1./11. 1905.

10a. K. 30 561. Verfahren zur gefahrlosen Beseitigung der während des Garstehens, Entleerens und Beschickens von **Koksöfen** und dgl. entstehenden minderwertigen Gase und Dämpfe durch deren Fortführung in eine Esse. H. Koppers, Essen, Ruhr. 23./10. 1905.

12d. H. 36 946. **Filter** mit streubarem, mittels Stützflächen unter seinem natürlichen Böschungswinkel gelagertem Filtermaterial. U. Hartmann Stettin. 19./1. 1906.

12i. L. 21 456. Verfahren zur Reduktion der als **„Psilomelane“** bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan. Zus. z. Pat. 130 664. Cl. M. J. Limb, Lyon. 26./8. 1905.

12n. D. 15 049. Verfahren zur Herstellung von **Alkalimanganaten.** Dr. O. Dieffenbach, Darmstadt. 26./8. 1904.

18a. W. 23 768. Verfahren zum **Brikettieren** von **Eisenabfällen.** Zus. z. Anm. W. 24 706. L. Weiß, Budapest. 17./4. 1905.

22a. F. 20 574. Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender **Säurefarbstoffe.** (M). 17./3. 1905.

22c. F. 20 279. Verfahren zur Herstellung von **Safraninonen** der Fettreihe. (M). 2./6. 1905.

22f. B. 41 610. Verfahren zur Darstellung **roter Farblacke.** Zus. z. Pat. 112 833. (B). 4./12. 1905.

26a. G. 22 448. Vorrichtung zur **Zündung** des **Öls** beim Eintritt in den Gaserzeuger am Anfang jeder Heizperiode bei solchen **Ölgaserzeugern,** die abwechselnd durch Verbrennung von Öl geheizt werden und bei Luftabschluß Öl durch die während der Heizperiode aufgespeicherte Wärme vergasen. H. Gerdes, Berlin. 17./6. 1905.

26a. R. 20 760. Vorrichtung zur Erzeugung von **Mischgas** in stehenden Retorten, bei welchen der in die Retorte einzuführende Wasserdampf in dem unteren, den glühenden Koks aufnehmenden Fortsatz der Retorte erzeugt und überhitzt wird. A. Rummens, Koekelberg, Belgien. 11./2. 1905.

26b. P. 17 568. **Acetylenapparat,** bei welchem die Carbidzuführung mit Hilfe eines beim Sinken des Gasdrucks erregten Elektromagneten erfolgt. E. L. Penn, Haag. 15./8. 1905.

26b. R. 20 692. Vorrichtung, um zur **Aufbewahrung** von **Carbid** dienende Behälter zu lochen und zugleich durch Aufsetzen eines Brenner- oder Gasableitungsrohres als Acetylenapparate verwendbar zu machen. A. Rosenberg, London. 30./1. 1905.

26c. C. 13 646. **Carburierungsgefäß** mit einem durch tuchbelegte herausnehmbare Zwischenwände gebildeten, langen, gewundenen, von dem zu carburierenden Gas durchströmten Kanal. M. D. Compton, Neu-York, U. S. A. 23./5. 1905.

26c. R. 22 281. Mundstück für die Lufteinführungsrohre von **Carburiergefäßen.** C. Renner, Breslau. 3./11. 1605.

26d. H. 37 165. **Gasreinigungsvorrichtung** mit mehreren das Reinigungsmittel enthaltenden Kammern. F. Hundeshagen, Mülheim a. Rh. 15./2. 1906.

26e. M. 27 697. Auf Rädern gelagerte und mit einer Förderschnecke arbeitende **Retortenlademaschine.** J. Meyer, Troisdorf. 16./6. 1905.

29a. S. 19 282. Maschine zum Fixieren von **Viskosefäden** unter Spannung. Société Française de la Viscose,* Paris. 8./3. 1904.

38h. S. 22 081. Vorrichtung zum **Imprägnieren** oder Färben von **Langhölzern** mittels einer das Holzende umschließenden, aus zwei Teilen bestehenden Kappe. Dr. F. Spielmann, Linden bei Hannover. 27./12. 1905.

40c. G. 21 147. Verfahren zur elektrometallurgischen Darstellung **kohlenstoffreier Metalle** und Metallegierungen durch Einwirkung von Siliciden auf Oxyd oder basisches Silikat des darzustellenden oder der zu legierenden Metalle. G. Gin, Paris. 29./3. 1905.

48a. E. 11 430. Verfahren zur Erhöhung der **Bearbeitungsfähigkeit galvanisch stark verkupferter** oder vermessingter **Gegenstände aus** Eisen oder Stahl. Zus. z. Pat. 132 614. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin. 15./1. 1906.

48d. S. 21 534. Verfahren zur **Entfernung des Emails** von emaillierten Gegenständen. G. Spitz, Brünn. 25./8. 1905.

49a. G. 21 328. **Fräserhinterdrückmaschine.** P. Göhring, Oberursel bei Frankfurt a. M. 12./5. 1905.

85a. K. 25 930. Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung und **Enteisenung von Wasser** mittels Preßluft, welche dem Wasser vor dem Eintritt in das in die Druckleitung eingeschaltete Ausscheidungsfilter zugeführt wird. W. Koch, Berlin. 9./9. 1903.

Eingetragene Wortzeichen.

Asthmasan für pharmazeutische Präparate, Heilmittel, Nährmittelpräparate usw. P. Friesenhahn, Kolonie Grunewald bei Berlin.

Bemba für Metallputz- und -poliermittel. G. Bemba, Schwarzenbeck i. L.

Beroux für Färbemittel für Suppen und Saucen. Krewel & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.

Bienal für Arzneimittel und pharmazeutische Präparate. (Heyden).

Digitized by Google

Carlhein für technische Öle und Fette, Farben, Leim usw. Nibbe & Gleue, Hamburg.

Combustin für Salben. F. M. Winter, Fährbrücke i. S.

Codrenine für medizinische und pharmazeutische Präparate. Parke, Davis & Co., London.

Colophinol für Harzprodukte, Verseifungsprodukte usw. A.-G. für Asphaltierung und Dachbedeckung vorm. J. Jeserich, Hamburg.

Coryzaol Schnupfentöter für chemisch-pharmazeutisches Präparat. H. Langner, Berlin.

Gaulin für Lederbehandlungsmittel, Mottenvertilgungspräparate usw. Wilhelm Gaul, Köln a. Rh.

Holde für Parfümerien, Seifen und Waschmittel usw. Jünger & Gebhardt, Berlin.

Kaiser für technische, chemische und pharmazeutische Präparate, Seifen usw. Fa. Arnold Holste Witwe, Bielefeld.

L. Bader für Salben, kosmetische Präparate usw. L. Bader, Ulm a. D.

Mammosan für Vaselinesalbenpräparat. Fa. Felix Wecker jun., Rostock i. M.

Maukelan für pharmazeutische Präparate. F. Hoffmann-La Roche & Cie., Grenzach (Baden).

Novämon für pharmazeutisches Präparat. Dr. med. Th. Kleffner, Kiel.

Ombrina für medizinische und kosmetische Präparate, Parfümerien, Seifen usw. Richard Plötz & Comp., Berlin.

Orlit für technische, chemische Produkte usw. Fa. R. Paul Sänger, Pößneck, Thür.

Phenade für chemisch-pharmazeutische Präparate. Fa. Dr. Hugo Remmler, Berlin.

Purgan für chemisch-pharmazeutische Präparate usw. Dr. Bayer és társa, Budapest.

Radinin für chemisch-pharmazeutische Präparate usw. Charles Paul Schultz, München.

Rhusolineat, Damarin für Lacke, Firnisse und Lackpräparate Traine & Hauff, Mainz.

Rotstern für chemisch-technische Produkte usw. Carl Centner, Göppingen (Wrttbg.).

Tremonia für pharmazeutische Präparate usw. Kleutgen & Meier, Godesberg a. Rh.

Tussiets für pharmazeutische und medizinische Präparate. Sicco, med. chem. Institut Fr. G. Sauer, G. m. b. H., Berlin.

Uli für Lederkonservierungspräparate, Putzmittel usw. Ernst Ulrich, Berlin.

Verosan für Arzneimittel. W. Gronemeyer, Hannover.

Vacuum Eclipse für Maschinen- und Zylinderöle. Eagle Oil Company of Neu-York, Hamburg.

Vivit für Nährpräparat. Dr. Arthur Horowitz, Berlin.

Patentliste des Auslandes.

Herstellung von Verbindungen von **Acetylen** und Chlor. Lidholm. Engl. 22 094/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung von **Aminobenzoesäure,** Alkaminestern und Derivaten derselben. (M). Engl. 17 162/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Behandlung von **Arsenikschwefelerzen** zur Gewinnung von arseniger Säure und arsenfreier Schwefelsäure. Raschen, Wareing & United Alkali Co. Engl. 16 931/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Atmungsapparat. Kohlensäure-Industrie, G. m. b. H., Stettin. Österr. A. 5364/1905. (Einspr. 15./7.)

Behandlung von Rückständen der **Brennerei** zur Herstellung von Brennstoffen. Connell, Haldane und Thomson. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung von **Carbid.** H. L. Hartenstein. Amer. 819 219—819 222. Übertr. Electro Chemical & Development Co., Pierre, S. D. (Veröffentl. 1./5.)

Herstellung von **Chlor.** Adolf Clemm, Mannheim. Amer. 819 410. (Veröffentl. 1./5.)

Vorrichtung zum **Einkochen** bzw. Konzentrieren von Flüssigkeiten. Ch. L. Prache, und G. V. Ch. Bouillon, Paris. Österr. A. 1945/1905. (Einspr. 15./7.)

Extraktion von **Eisen** aus Erzen. De Laval. Engl. 14 574/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Verfahren zum Brikettieren von **Eisenabfällen** und Metallabfällen. L. Weiß, Budapest. Österr. A. 2016 u. 5465/1905. (Einspr. 15./7.)

Sammlerbatterie**elektroden.** Edison und Aylsworth. Engl. 1928/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Behandlung von **Erzen.** Baker und Hearne. Engl. 9007/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung glänzender **Fäden,** Bänder, Streifen und dgl. aus Viskose. Müller. Engl. 10 094/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung eines schwarzen **Farbmaterials,** Gerbstoffes und anderer Nebenprodukte aus Kohle oder Lignit. D. Lerman, B. B. D. Schwartz und P. Pikos. Frankr. 363 244. (Ert. 24. bis 30./4.)

Herstellung blauer **Farbstoffe.** (Griesheim-Elektron.) Engl. 6198/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Verfahren zur Entfernung des Geruches von **Fischöl.** A. de Hemptinne. Frankr. 363 078. (Ert. 24.—30./4.)

Apparat zum Trennen der Rückstände von **Flüssigkeiten.** Leon P. Lowe, San Francisco, Kal. Amer. 819 664. (Veröffentl. 1./5.)

Gaselektrische Lampen. Wilhelm Heraeus und Heinrich Heraeus. Engl. 18 264/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Mit senkrecht stehenden Retorten ausgestatteter **Gaserzeugungsofen.** Dr. J. Bueb, Dessau. Österr. A. 4327/1905. (Einspr. 15./7.)

Apparat zur Abscheidung der Bestandteile von **Gasgemischen.** Mazza. Engl. 7421/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Vorrichtung zum Regeln der **Gasgeschwindigkeit** an Drehöfen. B. E. Eldrett. Amer. 819 046. Übertr. Combustion Utility Co., Neu-York. (Veröffentl. 1./5.)

Apparat für die Herstellung und Verteilung von **Gasmischungen** zur **Auslöschung** von **Feuer** und Töten von Insekten. Marot. Engl. 9536/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Behandlung von ausgebrauchtem **Gasreinigungsmaterial** für die Herstellung von Schwefel und Apparat hierzu. Becigneul. Engl. 9800/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Faden für elektrische **Glühlampen.** Frenot. Engl. 8891/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten **Gummiabfällen.** L. Th. Petersen, Akron, V. St. A. Österr. A. 5775/1904. (Einspr. 15./7.)

Behandeln von **Häuten.** Oakes. Engl. 24 488/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher, **ätherischer Öle** und **Harzöle.** Ges. zur Verwertung der Boleg'schen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., Berlin. Österr. A. 5483 u. 5484/1903. (Einspr. 15./7.)

Anlage zum Vorwärmen des **Heizgases** und der Verbrennungsluft an Gasheizungen. Dr. Oskar Zahn, Berlin. Österr. A. 528/1906. (Einspr. 15./7.)

Digitized by Google

Apparat zum Reinigen von **Hochofengasen.** L. Schwarz & Co., A.-G., Dortmund. Österr. A. 563/1905. (Einspr. 15./7.)

Apparat zur Imprägnierung und Färben von **Holz.** A. Meyerson. Frankr. 363 072. (Ert. 24.—30./4.)

Mittel zur Konservierung von **Holz,** Metallen und dgl. J. Jacobs. Frankr. 363 151. (Ert. 24.—30./4.)

Ofen zur Verkohlung von **Holz,** Torf und dgl. C. J. R. Müller, Sundyberg (Schweden). Österr. A. 317/1905. (Einspr. 15./7.)

Extraktion ätherischer Öle aus **Hopfenblüte.** Nathan. Engl. 519/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung einer haltbaren, für die Gärungsküpe direkt verwendbaren **Indigopaste.** (B). Österr. A. 920/1904. (Einspr. 15./7.)

Konservierung gärbarer **Indigopasten.** (B). Frankr. Zus. 5914/348 292. (Ert. 24.—30./4.)

Gewinnung von **Kautschuk,** Guttapercha und ähnlicher Stoffe. B. Grätz. Frankr. 363 339. 363 340. (Ert. 24.—30./4.)

Zubereitung von **Kautschuk** für die Vulkanisation. B. Grätz. Frankr. 363 341. (Ert. 24.—30./4.)

Maschine zum Reinigen von **Kautschuk** und analogen Materialien. F. C. Hood. Frankr. 363 291. (Ert. 24.—30./4.)

Apparat zum Trennen von **Kautschuk** von Textilfasern. H. Penther. Frankr. 363 144. (Ert. 24.—30./4.)

Herstellung von **Kerzenmaterial.** J. Glatz, Brooklyn, N.Y. Amer. 819 646. (Veröffentl. 1./5.)

Lösung zur Verhinderung der Korrosion und Erleichterung der Entfernung von **Kesselstein** in Dampfkesseln und dgl. Critien. Engl. 2419 1906. (Veröffentl. 24./5.)

Masse für die Entfernung von **Kesselstein.** Thompson. Engl. 4907/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Behandlung von **Knochen,** Häuten und dgl. zur Gewinnung nutzbarer Produkte. Hargen. Engl. 9779/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Kohlenbriketts. International Fuel Co., Chicago, Ill. Österr. A. 4982/1902. (Einspr. 15./7.)

Herstellung von **Kohlenwasserstoffen** und brennbaren Gasen. Henry S. Blackmore, Mount Vernon, Neu-York. Amer. 819 506. (Veröff. 1./5.)

Verfahren zur **Kokung** und Herstellung von Gas. Leon P. Lowe, San Francisco, Kal. Amer. 819 663. (Veröffentl. 1./5.)

Herstellung eines Bindemittels für **Kunststein-** und **Briketterzeugung.** L. Weiß, Budapest. Österr. A. 1121/1904. (Einspr. 15./7.)

Herstellung von **Kunststeinplatten** aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln mittels Pappenmaschinen. Popp & Weisheit, Nürnberg. Österr. A. 1216/1906. (Einspr. 15./7.)

Reinigen von **Leim.** Sadikoff. Engl. 24 984/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Apparat zur Herstellung von **Leim** in trockenem Zustande. Morel. Engl. 13 948/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung von **Lötpasten.** R. Küpper, Bonn-Endenich. Österr. A. 3925/1904. (Einspr. 15./7.)

Apparat zum Wiederoxydieren ausgeatmeter **Luft** für Atmungszwecke. M. Bamberger, Fr. Böck und Fr. Wanz, Wien. Amer. 819 704. (Veröffentl. 1./5.)

Behandlung von **Mehl** oder Korn und Apparat hierzu. Nordyke & Marmon Co. Engl. 23 391/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Elektrolytische Reinigung **metallischer Oberflächen,** insbesondere von Metallstreifen. Th. A. Edison, Llewellyn Park, N. J. Österr. A. 6412/1904. (Einspr. 15./7.)

Galvanisches **Metallisieren** nicht leitender, insbesondere organischer Körper. H. Frhr. v. Stralendorff und L. Neumann, Wien. Österr. A. 4555/1905. (Einspr. 15./7.)

Anwendung von Hitze bei **metallurgischen** und anderen **Öfen.** B. E. Eldritt. Amer. 819 045. Übertr. Combustion Utility Co., Neu-York. (Veröffentl. 1./5.)

Herstellung von **Milchsäure** für technische Zwecke. Mislin und Lewin. Engl. 10 436 1905. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung und Verwendung von **Mörtelbildnern.** Zementfabrik Steinschal Max Reiche, Tradigist. Österr. A. 164/1902. (Einspr. 15./7.)

Auskleidung für **elektrische** und andere **Öfen** und Verfahren zur Herstellung derselben. H. L. Hartenstein. Amer. 819 223. Übertr. Electro Chemical & Development Co., Pierre, S. D. (Veröffentl. 1./5.)

Elektrischer Ofen. Amer. 819 224. Dieselben. (Veröffentl. 1./5.)

Raffinierung von **Petroleum** und Mineralölen. Malcapine, Simmance und Abady. Engl. 11 893/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Pflaster und Verfahren zur Legung desselben. W. E. Hassam. Amer. 819 652. Übertr. Ch. K. Prevey, Worcester, Mass. (Veröffentl. 1./5.)

Verfahren zur Herstellung **photographischer Papiere.** Protalbinwerk. A.-G., Dresden. Österr. A. 3025/1905. (Einspr. 15./7.)

Darstellung eines in Wasser löslichen **Polychlorals.** Dr. S. Gärtner, Halle a. S. Österr. A. 5655/1905. (Einspr. 15./7.)

Herstellung neuer Derivate von **Polychloranilin.** (B). Engl. 8077/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Verfahren zum Konzentrieren verdünnter **Salpetersäure.** Otto Baither. Amer. 819 262. Übertr. (Griesheim-Elektron). (Veröffentl. 1./5.)

Herstellung von konzentrierter **Salpetersäure** und **Schwefelsäure** mittels Nitroschwefelsäure oder nitroser Schwefelsäure. Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industrie und B. F. Halvorsen. Frankr. 363 157. (Ert. 24.—30./4.)

Darstellung von **salpetriger Säure** durch Katalyse. (By). Österr. A. 2058/1905. (Einspr. 15./7.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Belgien.

Monatsversammlung im April.

Herr Dr. Zanner ergriff das Wort, um die zahlreich erschienenen Mitglieder und Gäste zu begrüßen, und erteilte dann Herrn Dr. Hinrichsen das Wort, welcher über die

„Theorie der Lösungen“

sprach. Im nachfolgenden ist in großen Zügen der

Digitized by Google

Inhalt seiner mit vielem Beifall aufgenommenen Rede enthalten:

„Schichtet man über eine konz. Kupfersulfatlösung reines Wasser, so findet allmählich eine Diffusion der blauen Teilchen, entgegen der Schwere in das reine Lösungsmittel nach oben statt. Der gelöste Stoff verhält sich demnach wie ein Gas, das ja auch jeden gegebenen Raum einzunehmen bestrebt wäre. Diese Analogie ist nicht nur qualitativer Natur, sondern die für den Gaszustand gültigen Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac behalten ihre Gültigkeit auch für gelöste Stoffe, wenn man für das Volumen das der Lösung, für die Temperatur die der Lösung und für den Gasdruck den „osmotischen Druck" des gelösten Stoffes einführt. Der osmotische Druck kann ebenso wie der Partialdruck eines Gases nachgewiesen werden mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand, welche nur den einen, nicht aber den anderen Körper hindurchtreten läßt. Die Gültigkeit der Gasgesetze für gelöste Substanzen erlaubt, auch die Avogadrosche Hypothese auf Lösungen zu übertragen. Danach enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle, die Gewichte gleicher Volumina, d. h. die relativen Gas- bzw. Dampfdichten, verhalten sich also direkt wie die Molekulargewichte. Man kann diese Regel auch in der umgekehrten Form ausdrücken: Gase, welche im gleichen Volumen Gewichtsmengen enthalten, die sich wie die Molekulargewichte verhalten, üben bei der gleichen Temperatur denselben Druck aus. Auf Lösungen übertragen würde dieser Satz lauten: Äquimolekulare Lösungen üben bei gleicher Temperatur denselben osmotischen Druck aus. Da der osmotische Druck sehr schwierig zu messen ist, verwendet man besser die damit proportionale Dampfspannungsverminderung, Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung. Man kann also mit Hilfe dieser Größen das Molekulargewicht bei gelösten Stoffen bestimmen.

Hierbei zeigte sich, daß alle diejenigen Stoffe zu niedrige Werte für das Molekulargewicht, also zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen ergaben, welche durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, in wässeriger Lösung den elektrischen Strom zu leiten, d. h. die Elektrolyte, vornehmlich anorganische Säuren, Basen und Salze. Da der osmotische Druck ebenso wie die Gefrierpunktserniedrigung nur von der Anzahl der gelösten Teilchen, nicht von ihrer chemischen Natur abhängt, ist der zu hohe Wert bei Elektrolyten nur dadurch zu erklären, daß man annimmt, ein Teil der Moleküle sei noch weiter zerfallen.

Solche Spaltungsstücke der Moleküle könnten nun die Ionen sein, elektrisch geladene Atome, zu deren Annahme die Erscheinungen bei der Elektrolyse seit längerer Zeit gezwungen haben. In der Tat konnte Arrhenius zeigen, daß man sogar imstande ist, einerseits aus der Abweichung von den normalen Werten der Gefrierpunktsdepression, wie sie z. B. bei organischen Stoffen erhalten werden, andererseits aus der elektrischen Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad, d. h. das Verhältnis der gespaltenen zu den undissoziierten Molekülen zu berechnen. Die Übereinstimmung der nach beiden durchaus verschiedenen Methoden gefundenen Werte ist ein zwingender Beweis für die Berechtigung der Ionentheorie. Die Bedeutung dieser Anschauung geht daraus hervor, daß alle in wässeriger Lösung vor sich gehenden Reaktionen Ionenreaktionen sind."

Nach dem Vortrage fand im Speisesaale der „Trois Suisses" ein Essen statt. *F. Groll.*

Hauptversammlung in Nürnberg 1906.

Abteilung für Mineralölchemie und verwandte Fächer.

Freitag, 8. Juni a. c. Nachm. 1 Uhr (pünktlich)
im chemischen Hörsaal der Kgl. Industrieschule

1. Die Anwendung der Jodzahl in der Mineralölchemie. Dr. Ed. Graefe (Webau).
2. Aussprache über „Liegen Erfahrungen vor, ob sich Petrole oder Petroldestillate amerikanischen, russischen usw. Ursprungs infolge ihrer verschiedenen Zusammensetzung bei der Verbrennung im Explosionsmotor verschieden verhalten?"
3. Die Ölfelder von Kansas uud Indianerterritorium, ein Reisebericht. Dr. Ernst Albrecht (Hamburg).
4. Die Prüfung und Begutachtung von Eisenbahnmaterialien. Dr. Eger (München).
5. Die Petroleumindustrie im Elsaß und in Hannover. Wirtschaftliche Studie im Auftrage der Gesellschaft für wirtschaftliche Ausbildung zu Frankfurt a. M. Dr. Platsch (Frankfurt a. M.).
6. Über die Chemie des böhmischen Braunkohlenteers. Edmund Neimann (Prag).
7. Die italienischen Ölvorkommen. Redakteur Dr. Paul Schwarz (Berlin).
8. Das Bitumen der Braunkohle und der Retinit. Dr. Krey und Dr. Graefe (Webau).
9. Vereinbarung für die Abteilungssitzung bei der nächsten Hauptversammlung 1907.

Etwaige weitere Anmeldungen von Vorträgen, Mitteilungen oder Besprechungen, oder Anfragen erbitte ich bis 31. ds. Mts. hierher, später an meine Adresse in Nürnberg, Grand Hotel.

Webau (Fabrik), Postbez. Halle a. S., den 28. Mai 1906. *Dr. KREY.*

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig-R.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 23.** 8. Juni 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

W. Ostwald: Die chemische Reichsanstalt 1025.
C. Duisberg: Über den chemischen Hochschulunterricht für Lehramtskandidaten 1027.
S. Littmann: Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe 1029.
W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905 (Schluß) 1045.
E. Erdmann: p-Phenylendiamin als Kosmetikum und „Eugatol" als sein Ersatz 1053.

Referate:

Explosivstoffe, Zündstoffe 1054; — Mineralöle, Asphalt 1057; — Kautschuk, Guttapercha 1058; — Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate 1059.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Baku: Naphtaindustrie 1062; — Budapest; — Wien 1063; — Handelsnotizen 1064; — Dividenden; — Personalnotizen 1065; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1066; — Patentlisten 1067.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Oberrhein: Dr Fuchs: Technische Stickstoffassimilation 1071; — Märkischer Bezirksverein: Dr. Donath: Die Fortschritte der drahtlosen Telegraphie; — Dr. von Bolton: Das Tantal und die Tantallampe 1072.

Die chemische Reichsanstalt.

Von W. Ostwald.

(Eingeg. d. 24./5. 1906.)

In der Chem. Industr. **29**, 135—139 [1906], befindet sich ein Aufsatz von C. A. von Martius, in welchem der Plan einer künftigen chemischen Reichsanstalt nach allen Richtungen einer abfälligen Kritik unterzogen wird. Da diese Kritik teils auf Mißverständnissen, teils auf unrichtigen Voraussetzungen beruht, so ist eine Widerlegung bei der hervorragenden Stellung, die der Verfasser einnimmt, nicht ohne Bedeutung, und ich entspreche gern dem Wunsche einiger Freunde, auf die Punkte hinzuweisen, die einer Berichtigung bedürfen.

Zunächst ist zu betonen, daß die hier verlautbarte, gegen die Gründung einer solchen Reichsanstalt gerichtete Meinung die einzige ist, welche bisher in solchem Sinne geltend gemacht wurde. In der Versammlung vom 21. Februar ist der Beschluß, die erforderlichen Schritte für eine solche Gründung zu tun, einstimmig angenommen worden, nachdem es gelungen war, die vorgebrachten Bedenken gegen eine mögliche Überschneidung der Arbeitsgebiete mit vorhandenen staatlichen Anstalten zu beseitigen. Da in jener Versammlung sämtliche Zweige der reinen und angewandten Chemie vertreten waren, und zwar vorwiegend durch ihre führenden Männer, so muß dieser Einstimmigkeit ein sehr großes Gewicht beigelegt werden. Wenn mehr als hundert Vertreter aus den verschiedensten Gebieten der Chemie den Plan nicht nur gut geheißen, sondern ihn geradezu mit Begeisterung unterstützt haben, so darf kaum angenommen werden, daß alle die Einwände übersehen worden sind, welche nunmehr durch Herrn von Martius erhoben werden, und es ist der gegenteilige Schluß wahrscheinlich, daß diese Einwände selbst nicht wohl begründet sind.

Zunächst wird der in der vorbereitenden Denkschrift gemachte Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Technik bemängelt und auf die Verwandtschaft beider Gebiete hingewiesen. Eine chemische Abteilung an der physikalisch-technischen Reichsanstalt soll ausreichen, um die vorhandenen Bedürfnisse zu decken.

Eine solche Stellungnahme überrascht um so mehr, als sie von einem Angehörigen der chemischen Großindustrie ausgesprochen wird. Wenn es sich um einen verhältnismäßig unbedeutenden Seitenzweig der Physik handelte, so dürfte man mit einer solchen Maßnahme auslangen. Aber die Chemie, welche als Wissenschaft wie als Industrie der Physik zum mindesten ebenbürtig, bezüglich der Breite ihrer Entwicklung aber zweifellos überlegen ist, mit einem solchen Anhängsel abspeisen zu wollen, geht doch wirklich nicht an. Auch hat der Präsident der Physikalisch-technischen Reichsanstalt selbst in der Februarsitzung erklärt, daß die vorhandene chemische Abteilung bereits vollauf beschäftigt ist, um nur den chemischen Bedürfnissen der Hauptanstalt gerecht zu werden. Man braucht nur einen Blick auf das vorläufige Programm der chemischen Reichsanstalt zu werfen, um sich zu überzeugen, daß derartige Arbeiten nicht im Nebenamt von einer physikalischen Anstalt auszuführen sind. Auch hat Herr von Martius anscheinend diesen Widerspruch schließlich selbst

Digitized by Google

gefühlt, indem er im unmittelbaren Anschlusse an diesen ersten Einwand den zweiten erhebt, daß ein aus 12—24 Männern bestehendes Kollegium (der chemischen Anstalt) den vorhandenen Aufgaben bei weitem nicht genügen könnte!

Daß für die als Hauptaufgabe der künftigen Anstalt bezeichnete Entwicklung der analytischen Chemie zurzeit kein besonderes Bedürfnis vorliege, da die Arbeit durch Hunderte von Chemikern freiwillig geschehe, ist gleichfalls eine Behauptung, die der Herr Verf. alsbald sich selbst durch den Hinweis auf die Tätigkeit der Kongresse für angewandte Chemie widerlegt. Auf dem eben abgehaltenen Kongresse für angewandte Chemie in Rom hat die internationale Analysenkommission in richtiger Erkenntnis der vorhandenen Bedingungen es abgelehnt, irgend welche bestimmten, auf analytische Verfahren bezüglichen Anträge zu stellen und Beschlüsse zu fassen. Die Ursache hierfür ist in erster Linie die, daß eine solche Kommission, welcher lauter beruflich stark beanspruchte Männer angehören, nicht in der Lage ist, die erforderlichen umfassenden experimentellen Arbeiten auszuführen. Wenn diese Arbeiten durch eine Anstalt vorgelegt worden wären, welche durch ihre Stellung und die wissenschaftliche Bedeutung ihrer Mitarbeiter eine Gewähr für zuverlässige und umsichtige Ausführung geboten hätte, so hätte die Analysenkommission eine ganz andere Stellung einnehmen können. Hier auf private Beiträge zu warten, heißt eine Lebensfrage unserer Industrie dem Zufalle überlassen. Welchen Einfluß eine wohlorganisierte staatliche Arbeit noch nach einem Jahrhundert ausübt, zeigt unser internationales System von Maßen und Gewichten, das auf den Arbeiten der Kommission der französischen Republik vom Ende des achtzehnten Jahrhunderts beruht. Das gleiche ist aus der Tätigkeit unserer physikalisch-technischen Reichsanstalt für die Festlegung der elektrischen Maßeinheiten ersichtlich.

Die Autorität, welche die künftige Reichsanstalt auf analytischem Gebiete beanspruchen und erzielen wird, wird ganz und gar durch die Beschaffenheit der Arbeiten bedingt sein, welche sie leistet. Daß aber in einer Anstalt, welche die bestmögliche Ausführung solcher Arbeiten zum obersten Ziel hat und dabei nicht durch die Forderungen des Tages in Gestalt von geschwind zu erledigenden Einzelanalysen behindert wird, solche Leistungen ersten Ranges sicherer erreicht werden können, als durch freiwillige und zufällige, immer aber im Nebenamt ausgeführte Arbeiten, bedarf nicht erst eines weitläufigen Beweises.

Ist aber eine solche Autorität auf Grund der vorhandenen Leistungen erst gewonnen, so erledigt sich die vielumstrittene Frage der etwaigen Obergutachten von selbst. Es ist niemals davon die Rede gewesen, solchen Gutachten eine bindende Beschaffenheit zuschreiben zu wollen. Wohl aber ist gerade aus den Kreisen der Technik oft genug betont worden, daß schon das bloße Vorhandensein einer Stelle, deren Gutachten von den vertragschließenden Parteien von vornherein für die Entscheidung etwaiger Meinungsverschiedenheiten als bindend angenommen und vertragsmäßig festgesetzt wird, eine große Erleichterung und Vereinfachung gewähren würde. Daß die Unparteilichkeit einer solchen Reichsanstalt durch das Vorhandensein von Subventionen seitens einzelner Industrieller oder industrieller Gruppe irgendwie beeinträchtigt werden könnte, oder gar, wie Herr von Martius sich ausdrückt, eine solche, völlige Unparteilichkeit voraussetzende Tätigkeit durch diesen Umstand ausgeschlossen wäre, ist eine Bemerkung, die man durch die Hitze des Gefechtes entschuldigen mag, die aber einer Widerlegung nicht bedarf.

Daß ferner die Beschaffung zuverlässiger physikalisch-chemischer Konstanten wohldefinierter Substanzen ausreichend durch die freiwillige Tätigkeit der Gelehrten gesichert sei, wird von jedem in Abrede gestellt werden, der solcher Konstanten für seine Arbeiten bedarf. So wertvoll diese freiwillige Arbeit ist, so fehlt ihr doch naturgemäß die Einheitlichkeit der Grundlagen wie der Ausführung, und sie büßt dadurch einen sehr großen Teil ihres Wertes ein.

Welcher Teil des großen Programmes der künftigen Reichsanstalt am ersten und energischsten in Angriff genommen wird, ist allerdings von der Entscheidung des künftigen Leiters abhängig. Die vorgeschlagene Organisation von mindestens vier besonderen Abteilungen mit eigenen, möglichst selbständigen Leitern ist aber eine Gewähr dafür, daß die Arbeiten unter allen Umständen auch auf breiter Basis begonnen werden würden.

Herr von Martius geht dann auf das Verhältnis der Reichsanstalt zu den vorhandenen öffentlichen und privaten Laboratorien ein und betont insbesondere, daß die großartig eingerichteten Laboratorien der deutschen Farbfabriken allen Bedürfnissen dieser Anstalten genügen. Dem gegenüber braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß auf der Februarversammlung der Vertreter einer der größten derartigen Anstalten mit überzeugenden Gründen dargelegt hat, warum eine Reichsanstalt als notwendige Ergänzung jener Laboratorien erforderlich ist.

Ganz verfehlt erscheint Herrn von Martius der Gedanke einer Kontrollstation für chemische Präparate. Hier dürfte wieder ein arges Mißverständnis vorliegen. Die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt und der Normal-Eichungs-Kommission ausgeführte Kontrolle von Meßapparaten aller Art ist tatsächlich eine ähnliche Kontrolle, wie sie hier gedacht ist, und die betreffenden Industrien haben sich nicht nur nicht gegen sie aufgelehnt, sondern sie erkennen bereitwillig an, durch diese Kontrolle eine sehr große geschäftliche Förderung erfahren zu haben. Die ganze Welt kauft in Deutschland hergestellte und amtlich geeichte Meßkolben und Büretten einfach deshalb, weil derart bearbeitete Geräte anderweit bisher nicht zu erlangen waren. Ganz ebenso wird die chemische Industrie sehr bald den geschäftlichen Vorteil erkennen, welcher durch amtliche Zeugnisse über den Reinheitsgrad bestimmter Präparate gewonnen werden kann. Daß die Benutzung solcher Zeugnisse und der entsprechenden Präparate ebenso wie z. B. die amtlich geeichter Thermometer ganz und gar in das Belieben des Fabrikanten und Konsumenten gestellt bleibt, ist so selbstverständlich, daß es nicht gesagt zu werden brauchte, wenn nicht den vorgebrachten Argumenten eine gegenteilige An-

Digitized by Google

nahme zugrunde gelegt wäre. Aber nicht nur die Technik, auch die reine Wissenschaft würde durch eine solche Prüfungsstelle sehr viel gewinnen. Viele unter den jetzt lebenden Physikern werden sich noch erinnern, wie sie Wochen und Monate aufzuwenden hatten, um sich durch die Kalibrierung und sonstige Untersuchung ihrer Thermometer die Möglichkeit einigermaßen genauer Temperaturbestimmungen zu verschaffen; heute brauchen sie nur ihr Instrument von der Reichsanstalt untersuchen zu lassen und können die ersparte Zeit für die eigentliche wissenschaftliche Arbeit verwenden. So muß noch heute jeder, der genaue Messungen im Gebiete der Chemie machen will, bei weitem den größten Teil seiner Zeit und Energie auf die Herstellung oder Reinigung der erforderlichen Präparate verwenden; die eigentliche Messung beansprucht vielleicht ein Zehntel der Arbeit. Wenn beispielsweise Silber von bekanntem Reinheitsgrade als Grundlage für Atomgewichtsbestimmungen käuflich wäre, so würden diese Konstanten sehr viel leichter und besser bestimmt werden können, als es gegenwärtig möglich ist.

Schließlich wird die Befürchtung ausgesprochen, daß sich bei der Begrenzung der Beamtengehälter keine sehr hervorragenden Kräfte für die Reichsanstalt finden würden. Die gleiche Befürchtung ließe sich mit gleichem Recht bezüglich der Professuren an den Universitäten und technischen Hochschulen aussprechen, bei denen meist auch keine Reichtümer gesammelt werden können, und sie ist durch die tatsächlichen Verhältnisse an diesen Stellen widerlegt. Neben und über den pekuniären Einnahmen stehen Vorzüge anderer Art, die mit derartiger Tätigkeit verbunden sind, und die der Reichsanstalt gerade solche Kräfte zuführen werden, wie sie sie in erster Linie braucht. Der Mangel an Lehrtätigkeit bei diesen Stellen wird als ein Nachteil erwähnt, unter Hinweis auf die Lehrtätigkeit der großen Forscher. Muß denn nochmals daran erinnert werden, daß Liebig, der größte Lehrer, den unsere Wissenschaft je besessen hat, schon in seinem fünfzigsten Lebensjahre den Laboratoriumsunterricht nicht mehr hat ertragen können, und bei Gelegenheit seiner Berufung nach München die Befreiung von diesem als erste Bedingung gestellt hatte? So oft, namentlich bei jüngeren Forschern, sich die Lehrtätigkeit als Förderung der gesamten wissenschaftlichen Tätigkeit erwiesen hat, so oft oder vielleicht noch öfter kann man eine Beeinträchtigung der Forschertätigkeit durch die täglichen Anforderungen des Unterrichtes nachweisen. An die Reichsanstalt werden eben in erster Linie solche Männer gelangen, denen der Unterricht keine Förderung, sondern eine Benachteiligung ihrer Leistungsfähigkeit bedeutet.

So lösen sich alle Einwände, welche gegen die Schaffung einer künftigen chemischen Reichsanstalt erhoben worden sind, in Mißverständnisse oder Nichtbeachtung wesentlicher Faktoren auf. Auch in der Geldfrage dürfte ein besseres Vertrauen in die Einsicht der zuständigen Stellen bezüglich der fundamentalen Wichtigkeit einer Förderung der wissenschaftlich-technischen Chemie am Platze sein, als es von dem Gegner dieses Gedankens ausgesprochen wird. Daß seitens der chemischen Industrie dafür große Mittel nicht zu erlangen sind, wie Herr von Martius annimmt, wird nicht nur durch die ausdrückliche Erklärung mehrerer Vertreter dieser Industrie auf der Februarversammlung widerlegt, sondern auch durch die überraschend günstigen Ergebnisse privater Anregungen.

Den an den Schluß gestellten Vorschlag zur Schaffung eines wissenschaftlichen Reichsamtes im Sinne einer begutachtenden und auftraggebenden Behörde möchte ich an dieser Stelle nicht erörtern, da er in keiner Weise die Bedürfnisse deckt, zu deren Befriedigung die chemischen Reichsanstalt dienen soll.

Über den chemischen Hochschulunterricht für Lehramtskandidaten.

Von C. Duisberg.

(Eing. 25./5. 1906.)

Nachdem F. Klein in Göttingen in dem Aufsatz: „Probleme des mathematisch-physikalischen Hochschulunterrichts“ (Jahresberichte der Deutschen Mathematiker-Vereinigung Bd. 14, [1905]) und C. Chun in Leipzig in einem Aufsatz: „Probleme des biologischen Hochschulunterrichts“ (Natur und Schule Bd. 5, [1906]) zur Frage der Ausbildung der Lehramtskandidaten in der Mathematik und der Biologie Stellung genommen, ist mir als Mitglied der von der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte ernannten Unterrichtskommission die Aufgabe übertragen worden, die analogen Verhältnisse für den chemischen Hochschulunterricht zu untersuchen.

Als Angehöriger der Technik habe ich es für richtig gehalten, einerseits, um mich über alle in Betracht kommenden Fragen eingehend zu informieren, andererseits, um auch die beteiligten Hochschulkreise für diese Frage zu interessieren, eine Enquete zu veranstalten. Zu dem Zwecke habe ich Fragebogen an 76 an deutschen Hochschulen tätige Professoren der Chemie versandt, von denen 47 den Universitäten und 29 den technischen Hochschulen angehörten. Ohne Ausnahme haben alle ihr Interesse an der Sache durch mehr oder weniger ausführliche Antwortschreiben bekundet. Nur 20 haben die Ausfüllung der Fragebogen mit der Begründung abgelehnt, daß sie nicht genügende Erfahrungen auf dem betreffenden Gebiete besitzen, haben sich aber doch zu dem einen oder anderen Punkt geäußert; 54 dagegen haben sich durch eingehende Beantwortung der Fragen ausgiebig mit unseren Angelegenheiten beschäftigt. Unter den letzteren befinden sich 22 Examinatoren, und zwar 19 Universitätsprofessoren und 3 Vertreter von technischen Hochschulen, welche mehr oder weniger reiche Erfahrung auf dem Gebiet der Lehrerausbildung besitzen; und die übrigen 32, von denen 18 der Universität und 14 der technischen Hochschule angehören, sind zwar nicht direkt als Examinatoren tätig gewesen, haben aber Erfahrungen im Unterrichten von Lehramtskandidaten zu verzeichnen, oder haben eine Zeitlang selbst als Lehrer an höheren Schulen gewirkt.

Damit nicht nur die Hochschullehrer zum Wort kamen, sondern auch die Lehrer der höheren Schulen

Digitized by Google

selbst sich äußern konnten, sind die Fragebogen auch einer Reihe von Lehrerkollegien zugesandt und von diesen gemeinsam beraten worden. Das gesamte Enquetematerial stelle ich selbstverständlich den interessierten Kreisen zur beliebigen Verwertung zur Verfügung. Eine Drucklegung desselben hat keinen Zweck und ist auch aus praktischen Gründen nicht angezeigt. Bei den folgenden Erörterungen werde ich jedoch alle Meinungen unparteiisch zur Geltung kommen lassen und die oft weit voneinander abweichenden Anschauungen auf einer mittleren Linie zu vereinigen suchen.

Bevor ich nun zur eigentlichen Behandlung der mir übertragenen Aufgabe übergehe, ist es erforderlich, mit kurzen Worten die von der Unterrichtskommission geplanten Änderungen des Chemieunterrichts an den neunklassigen höheren Lehranstalten zu besprechen.

Wir nehmen Bezug auf den allgemeinen und speziellen Bericht dieser Kommission, wie solcher durch Gutzmer auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran erstattet worden ist. Nach demselben sind als Mindestmaß des Unterrichts für Chemie nebst Mineralogie für alle Schulen, wie dies schon jetzt auf den Realgymnasien der Fall ist, zwei Wochenstunden von der Untersekunda ab bis zur Oberprima angenommen worden, wobei die erforderliche Zeit für Schülerübungen nicht mit gerechnet ist. Zu dieser Forderung führte uns die Tatsache, daß die Pflege der Anschauung und der planmäßigen Beobachtung, sowie die Erziehung der Schüler zum selbständigen Folgern und Denken durch den in richtiger Weise betriebenen Chemieunterricht in ganz hervorragender Weise begünstigt wird. Auch sind wir der Meinung, daß ein bestimmtes Maß chemischer Kenntnisse für jeden Gebildeten, zumal aber für alle diejenigen, welche einen entscheidenden Einfluß in der Verwaltung, in der Gesetzgebung, wie im öffentlichen Leben an irgend einer Stelle desselben auszuüben berufen sind, unbedingt gefordert werden muß.

Zwar benötigt derjenige, der nach dem Verlassen der Schule Chemie zu studieren oder Chemiker zu werden beabsichtigt, in diesem Fache überhaupt keiner weiteren Vorbereitung auf der Schule selbst. Es mag sogar, wie dies einige Hochschullehrer ausdrücklich betonen, besser sein, wenn der zukünftige Chemiker ohne nähere Kenntnis der Chemie in den Hochschulunterricht eintritt. Aber woher soll ein Schüler der höheren Schulen Lust und Neigung zur Chemie bekommen, wenn er diese Wissenschaft vorher niemals kennen gelernt hat, und ihm keine Möglichkeit geboten war, sich in theoretischer wie praktischer Richtung in ihr zu betätigen? Nur dadurch kann er ermitteln, ob er außer der Neigung auch noch die Fähigkeit für diese Disziplin besitzt. Sicherlich ist an der Tatsache viel Wahres, die wieder andere Hochschullehrer melden, daß die Abiturienten der Oberrealschule mit so reichen Kenntnissen in Chemie zur Universität kommen, daß sie in den ersten Semestern oft aus Blasiertheit den allgemeinen Kollegien und den praktischen Übungen nur gelangweilt und mit einer gewissen souveränen Verachtung folgen, wenn sie es nicht vorziehen, überhaupt auf eine gründliche Fundamentierung ihres chemischen Wissens zu verzichten. Aber abgesehen davon, daß dies sicherlich, wie Verf. als Oberrealschulabiturient aus eigener Erfahrung weiß, nur die Ausnahmen sind, und daß die Schule ja überhaupt keine Rücksicht auf die Ausbildung für ein spezielles Fach nehmen darf, sind wir unter der ausdrücklichen Bedingung, daß gleichzeitig besondere Stunden für die Biologie angesetzt werden, in der Kommission einmütig für eine Streichung der dritten Chemiestunde an der Oberrealschule eingetreten, weil ein zweistündiger Unterricht pro Woche während der letzten vier Schuljahre vollkommen ausreicht, um dem Abiturienten das geforderte Maß chemischen Wissens mit auf seinen Lebensweg zu geben.

Dasselbe Maß von chemischen Kenntnissen soll auch auf dem Realgymnasium erreicht werden. In den Lehrplänen von 1859 war der Unterricht in der Chemie auf der Realschule I. Ordnung — der Vorgängerin der Realgymnasien — auch mit der von uns geforderten Stundenzahl bedacht. Anders liegen die Verhältnisse allerdings bei den Gymnasien. Hier bietet uns die geschichtliche Entwicklung dieser Anstalten keine Handhabe für diese Forderung, und wenn wir in der Kommission der Ansicht sind, daß auch für die Abiturienten der humanistischen Gymnasien ein gründlicher Unterricht in Chemie dringendes Erfordernis ist, so erkennen wir doch an, daß die Schule nicht alles und jedes lehren kann, sondern nach ihrem Charakter und ihrer Eigenart oder, wie man sagen kann, gemäß ihrem spezifischen Bildungsziel, eine Auswahl unter den vielfachen Unterrichtsfächern zu treffen hat, um diese dann desto gründlicher betreiben zu können. Wir wissen, daß auf dem humanistischen Gymnasium bei dem jetzigen Stundenplan die erforderliche Zeit für den chemischen Unterricht fehlt, und eine Vermehrung der Gesamtstundenzahl undenkbar ist; wir sind eher für eine Verminderung. Es müßte also zugunsten des Chemieunterrichts auf sprachlichem Gebiete ein Opfer gebracht werden. Welche sprachlichen Fächer aber hierzu geeignet sind, wollen wir nicht entscheiden, sondern dies den berufenen Vertretern der Gymnasien selbst überlassen[1]). Es blieb uns daher nur übrig, bezüglich der Chemie und der Biologie eine klaffende Lücke in der naturwissenschaftlichen Gymnasialbildung zu konstatieren und es den maßgebenden Kreisen anheim zu geben, in welcher Weise sie dem argen Mißstand abhelfen wollen.

Abgesehen von dem universellen Bildungswerte des chemischen Unterrichts, gipfelnd in der Lehre von den Gesetzmäßigkeiten in der Natur nach Zahl und Gewicht von der Erhaltung der Energie und des Stoffes, der Wandelbarkeit von Theorien und Hypothesen, greift die Chemie bei ihrer Bedeutung für den Haushalt der Natur, in alle Verhältnisse unseres Lebens ein. Nachdrücklich wollen wir hier nochmals betonen, daß unsere moderne Kultur mit ihren gewaltigen

[1]) Viele der von uns gefragten Hochschullehrer der Chemie sind für eine Beschränkung des griechischen Unterrichts, während der Verf. mehr für eine Verminderung in Latein eintritt.

naturwissenschaftlichen und industriellen Fortschritten und den Veränderungen, welche auf allen Gebieten, selbst auf denen der Land- und Forstwirtschaft durch die Einführung wissenschaftlicher Prinzipien notwendig geworden sind, dringlichst die Kenntnis der Grundlagen der Chemie und der Lehre von den Stoffen und ihren Veränderungen verlangt. Schon jetzt werden wir technischen Chemiker vielfach von den Richtern, die als frühere Gymnasialabiturienten keine Ahnung von unserer Wissenschaft haben, in den einfachsten chemischen Dingen nicht verstanden. Die höheren Verwaltungsbeamten treffen oft Entscheidungen, die den Grundsätzen der chemischen Erkenntnis Hohn sprechen, die Ärzte leiden empfindlich an der selbst in den sogenannten gebildeten Kreisen mehr und mehr um sich greifenden Unterstützung des Wunderglaubens und des Kurpfuschertums, die ausschließlich in Unkenntnis der einfachsten biologischen und chemischen Vorgänge des Lebens wurzelt, und die Chemiker finden nur selten bei Staats- und Kommunalbeamten die Anerkennung und soziale Würdigung, die sie bei ihrer Tätigkeit auf allen Gebieten des öffentlichen Lebens und der Technik verdienen. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß jeder, der eine höhere deutsche Schule verläßt, sei es mit dem Zeugnis für den einjährig-freiwilligen Dienst, sei es als Abiturient, um sich irgend einem Beruf mit akademischem Studium oder ohne ein solches zu widmen, in entsprechendem Umfange Chemieunterricht gehabt haben muß.

Von diesen Gesichtspunkten aus ist der Lehrplan für „Chemie nebst Mineralogie", wie solcher in dem einleitend erwähnten Bericht zum Abdruck gekommen ist, aufgestellt worden. Über den Umfang und die Ausdehnung dieses Unterrichts kann man natürlich verschiedener Meinung sein. Wenn unser Plan bei der Verteilung des Lehrstoffes auf die vier oberen Klassen bei manchen Professoren der Chemie den Eindruck erweckt hat, als wenn wir allzu viel geben wollten und damit die Schüler zu sehr belasten würden, wenn einzelne sogar bemerken, daß die Ausführung des Planes den Ruin unserer Schule bedeuten würde, da schon jetzt das Schulprogramm an zu vielerlei leide (wobei meist an das Gymnasium gedacht wird), wenn einer der befragten Hochschullehrer sogar ausruft: Wer hat das unglaubliche Programm S. 40 u. 41 aufgestellt? so bitten wir zu bedenken, daß es unsere Aufgabe war, die Grenzen festzusetzen, bis zu denen sich der Unterricht zu erstrecken hat, und daß dem Umfange unserer Forderungen bereits an den meisten, gut geleiteten Realanstalten genügt wird. Wir fordern also in dieser Hinsicht nichts Neues; unsere Forderungen gehen durchaus nicht wesentlich über den Rahmen der preußischen Lehrpläne für die neunklassigen Realanstalten hinaus. Im übrigen soll dem Lehrer in weitgehendster Weise die Betätigung seiner Individualität überlassen bleiben. Beim Unterricht kommt es weniger auf den Stoff an sich oder die Menge desselben an, als auf die Art und Weise, wie der Lehrer sich in seinem Vortrage dem Verständnis der Schüler anpaßt, und ihrem Aufnahmevermögen durch die ohne Zweifel erforderliche Beschränkung des Stoffes innerhalb der gezogenen Grenzen Rechnung trägt. Uns hat es durchaus ferngelegen, etwa allzu hohe Anforderungen an die Schüler zu stellen; ein bestimmtes, nicht zu gering bemessenes Quantum an chemischen Kenntnissen halten wir aber für unbedingt erforderlich. Wir können daher nicht der Ansicht einiger Hochschullehrer beistimmen, welche die Chemie hinter der Physik und Biologie zurücktreten lassen wollen, oder der Ansicht anderer, welche den Vorschlag machen, die Chemie mit der Biologie der Universität zu überlassen, indem dort jeder Lehrer der Naturwissenschaften in populär gehaltenen Vorlesungen eine knappe Übersicht über sein Fach für die Studenten aller Fakultäten geben soll. Wir widersprechen auch entschieden der Ansicht eines dieser Universitätslehrer, der die Schüler nur in den Mußestunden an Hand guter Bücher Chemie, Mineralogie und Biologie treiben lassen will und deshalb dafür plädiert, daß der Unterricht in diesen Fächern nicht obligatorisch gemacht werden dürfe. Wir halten es für notwendig, daß nicht, wie es wieder einige wünschen, nur einzelne Kapitel der Chemie, die sich auf den allgemeinen Anschauungsunterricht beschränken, wie Luft, Wasser, Verbrennung, Atmung, oder nur die wichtigsten Prozesse des gewöhnlichen Lebens und der Technik behandelt werden, sondern daß neben diesen Forderungen allgemeinster Art und als Mindestmaß für die Grundlage der allgemeinen Bildung die Chemie auch als Wissenschaft mit ihren induktiven Methoden des Forschens und Beobachtens selbst der kleinsten und geringfügigsten Veränderungen des sich wandelnden Stoffes und mit ihren wichtigsten Theorien zur Geltung kommt. Neben Sprachen und Mathematik sollen auch die Naturwissenschaften den Schüler zum logischen und selbständigen Denken und zur Urteilsbildung erziehen. Durch den theoretischen und praktischen Unterricht in Chemie, Physik und Biologie aber wollen wir vor allem die Beobachtungsgabe ausbilden, und zu erreichen suchen, daß besser, als es bisher der Fall ist, die Schüler mit ihren Augen sehen, mit ihren Ohren hören, kurz mit ihren Sinnesorganen wahrnehmen lernen.

Bis jetzt ist es nun an den höheren Schulen noch vielfach Gebrauch, daß der Unterricht in Chemie sich in allen Zweigen vollkommen an den Hochschulunterricht anlehnt. Man kopiert das, was man im Kolleg oder im Laboratorium bei der Ausbildung als Lehrer gehört und gesehen hat und trägt die chemischen Tatsachen in derselben Art und in gleicher Reihenfolge den Schülern vor. Diese Methode des Unterrichts ist aber unseres Erachtens für die Schüler in Sekunda oder Prima falsch. Die Theorien sind nur die äußere Form, die Tatsachen dagegen, und zwar sowohl im einzelnen wie in ihrer gesetzmäßigen Gruppierung, bilden den wesentlichen Inhalt der Chemie. Wir sind deshalb nicht dafür, daß, wie es vielfach geschieht, die chemischen Theorien entweder dem Experiment vorangehen oder sich zu frühzeitig an dasselbe anschließen. Für das Abstrakte in der Chemie sind die meisten Schüler erst in Oberprima reif. Tragen wir also zu

Digitized by Google

früh diesen spröden, den Schüler wenig fesselnden theoretischen Stoff vor, so führen wir ihn in einen Ideenkreis hinein, in dem er sich unbehaglich fühlt. Er kann sich erst dann darin zurecht finden, wenn ihm ein Überblick über das Gesamtgebiet der chemischen Tatsachen gegeben worden ist. Quälen wir ihn vorher mit Theorien, so verleiden wir ihm die Lust an den sonst so interessanten, durch Experimente zu erläuternden und so spielend zu erlernenden stofflichen Umsetzungen. Wenn dann außerdem, wie es zu meiner Zeit der Fall war, und wie es auch heute noch öfter geschieht, der Schüler monatelang mit stöchiometrischen Rechnungen geplagt wird, so ist das Interesse an unserem sonst so fesselnden Fach dahin.

Nichts weiteres als durch einfache, aber gute Experimente zu demonstrierende, von dem Schüler selbst zu beobachtende, chemische Erscheinungen, und zwar nur die allerwichtigsten derselben, sollen vom Lehrer in einfachster Ausdrucksweise besprochen, die stofflichen Veränderungen durch Maß und Gewicht erläutert und ihre Bedeutung für die anderen Wissenschaften und für das praktische Leben klar gemacht werden. Selbstverständlich muß hierbei von den einfachsten, überall in der Natur und in zahllosen Verbindungen wiederkehrenden Elementen wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgegangen und dann erst zu komplizierteren Stoffen übergegangen werden. Wenn wir auch die sogenannten seltenen Elemente ganz unberücksichtigt lassen, so können wir doch an den organischen Verbindungen, den Verbindungen des Kohlenstoffs, welche im Leben der Tiere und Pflanzen, in der Industrie und Technik eine große Rolle spielen, nicht achtlos vorbeigehen. Wir müssen auch diese, wenn auch in weiter Beschränkung, berücksichtigen. Überall im Unterricht der Chemie, speziell auf dem Gebiet der organischen Chemie, muß die Parole gelten: Keine umfangreiche, oder ins einzelne gehende, fachwissenschaftliche chemische Ausbildung, sondern nur Unterweisung in den G r u n d l a g e n u n d G r u n d z ü g e n der Chemie und der im Leben und in der Technik wichtigen chemischen Prozesse.

Wenn daher einzelne Hochschullehrer aus dem Lehrplan der Kommission den Eindruck gewonnen haben, daß das von uns vorgeschlagene Pensum in Chemie von den Studenten kaum bis zum Diplomexamen bewältigt wird, und man sich zu dem Ausspruch verleiten ließ, welcher Primaner soll das verstehen und verdauen, so dürfte ein Hinweis auf die Erfahrungen der Realanstalten genügen, um zu beweisen, daß die Schüler der oberen Klassen tatsächlich imstande sind, den von uns geforderten Umfang des chemischen Wissens zu verstehen und zu begreifen. Wir scheinen aber auch von dieser Seite durchaus mißverstanden zu sein. Es sollen nur die wichtigsten in der Natur vorkommenden Stoffe und Mineralien den Schülern vorgeführt werden. Eine nähere Kenntnis der verschiedenen Darstellungsverfahren und Umsetzungen, sowie der stöchiometrischen Gleichungen wünschen wir nicht. Und erst zum Schluß in Oberprima sollen die grundlegenden theoretischen Anschauungen das angesammelte Tatsachenmaterial durchleuchten, sollen die Grundgesetze der physikalischen Chemie in ihren allereinfachsten Prinzipien erläutert und die im Laufe des vierjährigen Unterrichts beobachteten Erscheinungen durch Theorien und Hypothesen erklärt werden.

Im Gegensatz wiederum zu solchen Hochschullehrern, welche die chemischen S c h ü l e r ü b u n g e n verurteilen, sie für geradezu schädlich halten, sind wir unbedingt für dieselben. Besser, als die Übungen in der Physik, bei denen meist nur messende Versuche gemacht werden, oder als diejenigen in der Zoologie und Botanik, welche im wesentlichen nur das Gesicht zur Beobachtung heranbilden, sind die chemischen Übungen zur Ausbildung sämtlicher Sinneswerkzeuge und zur Beachtung der kleinsten und geringfügigsten Veränderungen aller Art von größter Wichtigkeit. Aber auch bei diesem praktischen Unterricht wünschen wir eine ganz andere Handhabung, als es jetzt meist der Fall ist, selbst wenn dadurch eine erhebliche Änderung der Hilfsmittel und der Laboratorien in der Schule notwendig wird. Uns kommt es in erster Linie auf die Ausbildung in den einfachsten Handfertigkeiten, wie Röhrenbiegen, Korkschneiden und -bohren, Wägen und Messen, Filtrieren, Dekantieren, Destillieren, Kristallisieren usw. an. Den großen erzieherischen Wert der quali- und quantitativen Analyse verkennen wir nicht im mindesten. Wir wissen auch, daß hierbei Gelegenheit gegeben ist, die einfachen, chemischen Operationen zu erlernen und Apparate zu handhaben. Wir würdigen die Tatsache voll und ganz, daß bei der Analyse dem Lehrer die beste Gelegenheit gegeben ist, den Schüler auf die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit der Überlegungen zu kontrollieren, und dennoch sind wir unbedingt gegen die q u a l i t a t i v e Analyse, die jetzt fast immer und ausschließlich in den Schulen betrieben wird. Ist es nicht ein Unfug, wenn in der Schule quantitative Bestimmungen und selbst Elementaranalysen zur Durchführung kommen? Der Aufbau eines ganz einfachen Apparates zur Herstellung von Wasserstoff ist für den Schüler lehrreicher und wichtiger, als die Fertigkeit, ein aus zwei oder drei Substanzen zusammengesetztes Gemisch qualitativ zu trennen. Die Herstellung eines einfachen Präparates, wie Zink- oder Kupfervitriol, unter Benutzung der gewöhnlichen Schalenwage ist wichtiger, als die quantitative Bestimmung des Silbers in einer Münze usw.

Damit den Schülern aber auch die Bedeutung der Chemie für den Haushalt, für das öffentliche Leben und für die Technik klar wird, lasse man sie nicht ahnungs- und gedankenlos an den an ihrem Wohnsitz befindlichen Wasserwerken, Gasanstalten, Bierbrauereien und Branntweinbrennereien, Färbereien und Druckereien, Bergwerken, Hochöfen, Eisengießereien und sonstigen industriellen Unternehmungen vorbeilaufen, zu deren Verständnis, wenn auch oft nur geringe, chemische Kenntnisse erforderlich sind; man führe sie vielmehr gelegentlich einmal in solche Fabriken hinein und erläutere ihnen die dort gehandhabten technologischen Prozesse. Sie lernen dadurch nicht nur den volkswirtschaftlichen Wert der Industrie kennen, sondern auch die große Bedeutung der Chemie für alle Zweige der Technik und bekommen, was nicht zu unterschätzen ist, eine heute vielfach fehlende Achtung vor der Industrie und dem Handwerk.

Man verzeihe uns, wenn wir allzu lange bei einem Thema verweilt haben, das hier eigentlich überhaupt nicht mehr zur Erörterung steht, sondern

Digitized by Google

das durch den Bericht der Kommission zum Abschluß gekommen ist. Die mehrfachen Mitteilungen aber, welche uns bei der von uns veranstalteten Enquete über die Lehrpläne zugegangen sind, veranlaßten uns, unsere Ansichten in dieser Beziehung noch einmal klarzulegen, um entstandene Mißverständnisse zu beseitigen. Wir hielten dies auch für notwendig, um daran anknüpfend, uns nunmehr der Frage zuwenden zu können: Welche Kenntnisse muß denn nach diesen Forderungen der Lehrer selbst, auf den doch alles ankommt, besitzen, wie muß er an der Hochschule erzogen und ausgebildet werden, soll er den Schülern die von uns verlangten Grundlagen in der anorganischen und organischen, ja sogar in der technischen Chemie geben? Die Meinungen in den Enquetebogen gehen hier im weitesten Maße auseinander. Während die eine Partei, bestehend aus den meisten Lehrern der süddeutschen Hochschulen, der Ansicht ist, daß nur derjenige Chemie lehren kann und darf, der sie bis in alle Winkel und Ecken beherrscht, der also voll ausgebildeter Chemiker ist, schreiben andere, wie die Vertreter der physikalischen Chemie, in erster Linie eine physikalisch-chemische Ausbildung vor und wünschen zu dem Zweck, daß nur solche Lehrer zum Unterrichten zugelassen werden, welche auch die Physik beherrschen, was in diesem Umfange nur mit Kenntnis der höheren Mathematik möglich ist. Wieder andere halten eine Kombination von Chemie und Biologie für nicht richtig, obgleich Bayern tatsächlich bereits den unseres Erachtens richtigen Weg einschlägt, von allen Kandidaten, welche an einer höheren Lehranstalt angestellt werden und Chemie lehren sollen, zu verlangen, daß sie gleichzeitig das Examen für Naturwissenschaften, also für Zoologie, Botanik, und Geologie abgelegt haben. In Preußen ist zwar die Kombination von Chemie mit Zoologie und Botanik zugelassen, und Württemberg verlangt dabei noch im Nebenfach Physik und Mathematik, man darf aber in beiden Staaten auch Mathematik und Physik als Hauptfach mit Chemie als Nebenfach wählen. Wie wir später zeigen werden, ist die letztere Zusammenfassung der Fächer nicht wünschenswert.

Wie nicht zu leugnen ist, würde es sicherlich das beste sein, wenn man von dem Chemielehrer verlangen wollte, daß er vollständig ausgebildeter Chemiker ist, daß er, wie einer der Hochschullehrer schreibt, jederzeit befähigt ist, die Stellung als Chemiker in einer chemischen Fabrik anzunehmen, was dann und wann ja auch vorkommt. Aber welche Schule kann einen Lehrer brauchen, der n u r die Qualifikation für Chemie hat? Wenn er aber gleichzeitig die Fakultas für andere Fächer erwerben soll, wie dies notwendig und in allen Staaten auch vorgeschrieben ist, wie lange muß ein solcher Kandidat an den Hochschulen studieren, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das gründliche Studium der Chemie heute schon bei eifrigem Arbeiten mindestens 8 Semester dauert? Wie wir gesehen haben, ist in Bayern außer Chemie auch Zoologie und Botanik direkt vorgeschrieben. Chemie, welche mit der Mineralogie zusammen ein Fach bildet, kann aber nicht betrieben werden, ohne daß man wenigstens die Physik in ihren Grundzügen kennt. Da der Naturwissenschaftler auch Geologie in der Oberprima lehren soll, und da ein Lehrer umso wertvoller für eine Schule ist, je mehr Fächer er beherrscht und in den oberen Klassen zu lehren befähigt und berechtigt ist, so bedeutet die Kombination der Chemie mit der Mineralogie, Geologie, Botanik, Zoologie und auf der anderen Seite mit Physik, welche Mathematik zur Voraussetzung hat, die Beherrschung von nicht weniger als 5 bzw. 7 Fächern. Das Studium der Mathematik als Einzelfach nimmt bekanntlich den Studenten schon 6—8 Semester ganz in Anspruch. Wir müssen uns also beschränken; wir dürfen nicht verlangen, daß der Lehrer für Chemie voll ausgebildeter Chemiker sei, und der Biologe dieses Fach bis in seine tiefsten Tiefen beherrscht. Wir müssen auch auf eine weitgehende Ausbildung in der Physik oder gar in der Mathematik verzichten. Wir sind der Ansicht, daß es für den Lehrer der Chemie am einfachsten ist, und daß dabei die Chemie am besten fährt, wenn wir uns dem bayerischen System in dem oben angedeuteten beschränkten Umfange anschließen. Wir fordern also von demjenigen, der Chemie lehren will, daß er zugleich die Lehrberechtigung in den naturwissenschaftlichen Fächern für die höheren Klassen besitzt, und verzichten dann auf die B e h e r r s c h u n g der Physik und die Fakultas für die h ö h e r e n K l a s s e n in diesem ebenfalls weitreichenden Fache. Einige Vertreter der Chemie an solchen Universitäten, an denen die Mathematik die Vorherrschaft hat, beklagen sich darüber, daß es allgemeiner Usus sei, neben Mathematik und Physik, wenn auch meist nur für die mittleren Klassen, die Fakultas in Chemie zu erwerben. Da die Begabung für alle drei Fächer nur bei wenigen Menschen vorhanden ist, so seien die Kenntnisse in Chemie hier oft sehr dürftig, und die Befähigung lasse fast immer zu wünschen übrig. Wir werden deshalb gebeten, Protest zu erheben gegen eine derartige Kombination. Die reine Mathematik zusammen mit der fakultativ betriebenen angewandten Mathematik bilde an sich ein weit umfassendes Prüfungsfach, während Chemie, Mineralogie und Geologie zurzeit ein einziges Prüfungsgebiet abgebe. Solange aber der Biologie auf den oberen Klassen nicht wieder ihre alte gleichberechtigte Stellung neben den anderen Disziplinen eingeräumt ist, solange also der Naturwissenschaftler Botanik und Zoologie nur an den unteren und mittleren Klassen lehren und mit der Fakultas für Chemie auf den Gymnasien auch nicht viel anfangen kann, solange muß er darauf bedacht sein, möglichst viele Berechtigungen zu besitzen und daher die Fakultas für Physik in den mittleren Klassen zu erwerben suchen. Während dieser Übergangszeit werden wir denn auch, wie es in Württemberg vorgeschrieben und in Preußen zulässig ist, den Mathematikern und Physikern nicht verwehren können, die Chemie als Lehrfach für die mittleren Klassen zu wählen. Sobald aber unser Programm an den Realanstalten erfüllt und, was wir sehnlichst hoffen, auch an den Gymnasien Platz für die Chemie und Biologie gemacht ist, sind wir unbedingt für die strikte Durchführung der obigen Forderung. Wir sind umso mehr dafür, als es unseres Erachtens falsch ist, wenn dem Mathematiker oder Physiker, der so ganz nebenbei Chemie betrieben, fast alles nur auswendig gelernt und sich dürftige Kenntnisse in diesem Fache erworben hat, wie uns dies von mehreren Examinatoren drastisch geschildert wurde,

Digitized by Google

daraufhin die Aufgabe zufällt, in der Untersekunda in einem halben Jahre, am Gymnasium bzw. einem ganzen Jahre am Realgymnasium, in 2 Stunden wöchentlich den mit dem einjährigen Zeugnis abgehenden Schülern den erforderlichen propädeutischen Unterricht in Chemie zu geben. Wir meinen, der Lehrer, der solchen halbwüchsigen Schülern einen Extrakt aus dem so reichen Schatz chemischer Erkenntnis mit auf den Lebensweg geben will, muß das gesamte Gebiet der Chemie übersehen, muß also die Lehrfähigkeit für alle Klassen besitzen. Wir stehen dabei immer auf dem Standpunkt, alles, was wir in der Schule lehren, gründlich oder lieber gar nicht zu treiben.

Aber auch mit den physikalischen Chemikern geraten wir nicht in Konflikt, wenn wir für die Chemielehrer die Beherrschung der Physik nicht in dem Umfange verlangen, wie dies für die Physiklehrer notwendig ist. Zwar hat die deutsche Bunsengesellschaft auf ihrer letztjährigen Hauptversammlung zu Karlsruhe sich dafür ausgesprochen,

> „daß als nächstes äußeres Ziel des chemischen Unterrichts die Einführung in die physikalischen Grundlagen der Lehre von den Stoffen zu betrachten sei, und daß für die Befähigung zum chemischen Unterricht der Nachweis einer solchen auch für die Physik, wenn auch in geringerem Umfange, und möglichst einer solchen für die Mathematik gefordert werden müsse."

In einer Fußnote zu dem diese Thesen begründenden Vortrage von Julius Wagner über „Physikalische Chemie und Schulunterricht" — abgedruckt in der Zeitschrift für Elektrochemie — findet sich dann die Bemerkung, daß durch den von uns herausgegebenen Bericht die Notwendigkeit erwiesen sei, gegenüber den Anschauungen unserer Kommission die physikalisch-chemischen Interessen zu wahren. Wie ich jedoch aus einem mir von Prof. Wagner zugesandten Brief ersehe, liegt hier ein Mißverständnis vor. Man wünscht in den physikalisch-chemischen Kreisen durchaus nicht, daß die Chemiker gleichzeitig Physiker par excellence sind; die Chemielehrer sollen aber Physik betrieben haben und die Fähigkeiten besitzen, Physik für die mittleren Klassen zu lehren. Mehrfach ist es vorgekommen, daß die Biologen, welche ein Chemieexamen machten, überhaupt niemals Physik gehört hatten. Mit den physikalischen Chemikern und der Bunsengesellschaft sind wir also darüber einig, daß die Lehramtskandidaten der Chemie die Grundlagen der Physik und der physikalischen Chemie kennen.

Nachdem wir uns klar darüber geworden sind, was die Lehrer wissen und können müssen, wollen wir uns nunmehr die Frage vorlegen, wie sich die Lehramtskandidaten diese Fähigkeiten und Kenntnisse an den Hochschulen aneignen sollen, und ob die dort dafür vorhandenen Einrichtungen genügen. Die Antwort hierauf ist recht schnell gefunden. Wie die von uns veranstaltete Umfrage zeigt, ist nämlich die überwiegende Mehrzahl der Akademiker der Meinung, daß es besonderer Einrichtungen für die Ausbildung der Lehramtskandidaten nicht bedarf. Die an allen deutschen Universitäten und technischen Hochschulen üblichen Vorlesungen und die in den Laboratorien eingerichteten Praktika reichen für die Zwecke der Lehrerausbildung aus. Die allgemeinen Vorlesungen über anorganische, analytische und organische Chemie sind für alle Berufszweige, ob Chemiker, Apotheker, Landwirte, Mediziner, Ingenieure oder Lehramtskandidaten gleichmäßig geeignet. In den Laboratorien läßt sich durch den dort üblichen Einzelunterricht eine solche Individualisierung durchführen, daß auch die Lehramtskandidaten im großen und ganzen überall zu ihrem Rechte kommen. Wie wir später sehen werden, sind nur Ergänzungen auf einigen Gebieten wünschenswert bzw. notwendig.

Nur inbezug auf die seminaristischen Übungen, bei denen dem Lehramtskandidaten Gelegenheit zu theoretischen und praktischen Studien über Methode und Organisation des chemischen Unterrichts geboten werden soll, kann man von Lücken, welche der Beseitigung bedürfen, sprechen. Die Meinungen über letzteren Punkt sind aber geteilt. Während die einen diese seminaristischen Studien für sehr praktisch und dringend notwendig ansehen und deshalb besondere Lehrstühle für den chemischen Unterricht mit Experimentierübungen für wünschenswert halten, sind andere gegen solche Seminare. Sie sind der Ansicht, daß bei allen Vorlesungen, vor allen Dingen aber bei den Übungen im Experimentieren, die an mehreren Universitäten schon bestehen, und für die wir warm eintreten, auf die Praktik und Methodik des chemischen Unterrichts genügend Rücksicht genommen werden könne. Wieder andere halten seminaristische Übungen an den Hochschulen geradezu für schädlich. Die Universität sei nicht der richtige Platz hierfür, und derartige Einrichtungen der praktischen Betätigung im Lehrfach ständen im Widerspruch mit der eigentlichen Aufgabe unserer Hochschulen als Stätten freier Wissenschaft (?). Den letzteren Gründen schließen sich fast ausnahmslos die im praktischen Dienst tätigen Lehrer an. Diese sind der Meinung, daß derartige pädagogische Seminarübungen nur an der Schule getrieben und nur von einem im praktischen Schulfach tätigen Pädagogen geleitet werden dürfen. Überall ist man sich aber klar darüber, daß diese Übungen im Anschluß an die chemische Ausbildung, also am Ende der Studienzeit oder, wie die Lehrer es wünschen, nach dem Staatsexamen im Seminarjahre stattfinden. Vielfach bestehen solche Schulseminarien jedoch nur an Gymnasien und geben nach Lage der Verhältnisse dort den Naturwissenschaftlern und vor allem den Chemiekandidaten keine Gelegenheit zur Ausbildung und Übung. Wie wir gesehen haben, vertritt hier der Mathematiker meist im Nebenamt die Chemie, für die er sich nur die schon oben verurteilte Lehrberechtigung für die mittleren Klassen erworben hat. Sollen solche Seminarübungen also an den Schulen abgehalten werden, so dürfen sie nur an Realanstalten stattfinden, müssen dann aber auch dort mit praktischen Schülerübungen verbunden sein. Solange indes die Realanstalten noch in ihrer Zahl und Bedeutung hinter den Gymnasien zurückstehen, und es mit den Schülerübungen auf vielen der ersteren recht schlecht bestellt ist, weil es an den erforderlichen Einrichtungen und den dazu nötigen Mitteln fehlt, würden wir es für das richtigste halten, solche Seminarien, unbekümmert um die dagegen vorgebrachten Bedenken, trotzdem an einigen Universitäten einzurichten. Dieselben müssen selbstver-

ständlich von einem praktischen Schulmann, der extra zu diesem Zweck zu berufen ist, geleitet werden. Dabei sollte man sich nicht ausschließlich auf die Chemie beschränken, sondern das gesamte Gebiet der beschreibenden Naturwissenschaften mit einbeziehen. Die Universitäten müssen sowieso mehr und mehr dazu übergehen, sich nicht auf allen Gebieten des Wissens und Lehrens in gleicher Ausgiebigkeit zu betätigen und dementsprechend überall dieselben Lehr- und Lerneinrichtungen zu treffen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der Arbeitsteilung kann und soll die eine Universität mehr nach der einen, die andere mehr nach der anderen Richtung hin sich entwickeln. Demgemäß sprechen wir den Wunsch aus, daß solche Universitäten, an denen sich die Lehramtskandidaten für Chemie und Biologie hauptsächlich zusammenfinden und ihre Examina machen, derartige Seminare für Naturwissenschaftler einrichten, wie ein solches schon in Leipzig unter Leitung des Rektors des Thomasgymnasiums, Geheimen Studienrat Jungmann, besteht.

Über die Vorlesungen haben wir uns schon kurz geäußert. Alle befragten Professoren halten die bis jetzt üblichen für ausreichend. Der Lehramtskandidat soll zunächst dieselbe Bildung wie der Chemiker haben, und deshalb sind besondere Vorlesungen für den ersteren überflüssig. Nur in wenigen Fällen hält man besondere Übungen für Lehramtskandidaten für geboten. An manchen Universitäten und vor allem an allen technischen Hochschulen sind überhaupt keine oder nur so wenige Lehramtskandidaten vorhanden, daß sich derartige Vorlesungen nicht lohnen würden. Wo aber, wie in Berlin, München, Göttingen und Marburg, eine größere Zahl solcher Studenten Chemie betreiben, da werden von den dortigen Vertretern und Examinatoren Extravorlesungen nicht für nötig gehalten. Wir schließen uns dieser Ansicht an, lassen es aber dahingestellt bleiben, ob es sich nicht da, wo es sich durchführen läßt, empfehlen würde, Spezialvorlesungen in der organischen Chemie abzuhalten. Das überall übliche große organische Kolleg ist für die meisten Lehramtskandidaten zu umfassend und zu weitgehend. Eine kleinere Vorlesung über den Abbau und die Synthese der wichtigsten Verbindungen, welche für die Physiologie und die Technik von Bedeutung sind, und über die Grundlagen der Ernährung von Pflanzen und Tieren wäre ausreichend. In Leipzig besteht bekanntlich ein besonderer Lehrstuhl für pädagogische Chemie, und dort sind denn auch schon besondere Vorlesungen über die Technik der Experimentalchemie und der organischen Chemie für Lehrer eingerichtet.

Man ist überhaupt der Ansicht, daß man keine höheren Forderungen an die Lehramtskandidaten zu stellen braucht, als dies in den Prüfungsordnungen vorgeschrieben ist. Die geforderte eingehende Bekanntschaft mit der anorganischen Chemie und denjenigen Verbindungen der organischen Chemie, welche für die Physiologie oder Technik von hervorragender Bedeutung sind, sowie die Kenntnis der wichtigsten Methoden ist genügend. Um der physikalischen Chemie zu ihrem Recht zu verhelfen, und ihr die gebührende, speziell für den Unterricht bedeutungsvolle Stellung zu geben, halten wir es für richtig, wie dies in Süddeutschland schon der Fall ist, die Kenntnis ihrer Grundzüge von dem Lehramtskandidaten zu fordern und dies ausdrücklich vorzuschreiben.

Kenntnisse der geschichtlichen Entwicklung der Chemie und des Werdeganges unserer großen Meister, wie Lavoisier, Priestley, Scheele, Liebig, Wöhler usw., wie dies einzelne Lehrer wünschen, können wir dagegen in diesem Umfange nicht verlangen. Das hier notwendige wird ja sowieso in die Vorlesungen über allgemeine Chemie eingeflochten oder läßt sich leicht durch ein einsemestriges, einstündiges Kolleg erlernen. Doch ist es wohl eine zu weit gehende Forderung, wenn wir eingehende Kenntnisse der Geschichte der Chemie von den Lehramtskandidaten verlangen. Mit demselben Recht könnten und würden sicherlich die Mineralogen, die Geologen und die Biologen auch dasselbe für ihre Spezialgebiete fordern.

Wie gesagt, die physikalische Chemie, soweit sie zum Verständnis für die wichtigsten chemischen Theorien erforderlich ist, bzw. die Grundzüge derselben und die Beziehungen zwischen physikalischen Vorgängen und chemischen Formeln muß der Lehramtskandidat kennen, indes nur in dieser Beschränkung und nicht in dem Umfange, wie dies von einzelnen physikalischen Chemikern verlangt wird, welche nähere Kenntnis der Thermochemie und Elektrochemie und aller das Verständnis der chemischen Vorgänge bedingenden physikalischen Erscheinungen wünschen. Bei dieser Gelegenheit weisen diese physikalischen Chemiker mit besonderer Genugtuung darauf hin, daß manche Mathematiker und Physiker bessere Kenntnisse in der physikalischen Chemie, als in der Chemie selbst besitzen. Einige der befragten Professoren sind der Ansicht, daß es besonderer Vorlesungen über physikalische Chemie nicht bedürfe, da alles dies mit in dem Kolleg über die allgemeine Chemie in ausreichendem Maße behandelt würde. Die Mehrzahl aber schließt sich der auch von uns für richtig befundenen Anschauung an, daß der Lehramtskandidat außer dem Kolleg über allgemeine Chemie oder, wie es oft auch genannt wird, anorganische Chemie, selbst wenn in diesem die Grundgesetze der physikalischen Chemie im modernen Gewande zur Behandlung kommen, dennoch ein Semester lang das meist übliche zweistündige Kolleg über physikalische Chemie, etwa im Umfange von Ostwalds Grundriß der allgemeinen Chemie hören solle. Auf diesem Gebiet soll der Lehramtskandidat dieselben Kenntnisse, wie der technische Chemiker besitzen. Beiden wird es aber unmöglich sein, die mathematische Begründung der physikalischen Chemie zu erlernen, die nur für die Spezialisten und die eigentlichen Forscher auf diesem Gebiet Sinn hat. Die Vertreter dieser Disziplin müssen sich demnach in dieser Hinsicht eine Beschränkung auferlegen und ihr Gebiet nur mit solchen mathematischen Hilfsmitteln vortragen, wie sie der Unterricht auf dem humanistischen Gymnasium hervorbringt. Sie können dann ja für diejenigen, welche sich als Spezialisten in der physikalischen Chemie oder in der Elektrochemie betätigen wollen, ausführliche und auf die Einzelheiten eingehende Kollegs lesen.

Der Lehrer soll mit seinen Schülern, wo sich ihm die Gelegenheit bietet, auch technologische

Digitized by Google

Exkursionen machen. Er muß aber nicht nur aus diesem Grunde, sondern weil bei seinem Unterricht die volkswirtschaftliche Bedeutung der Chemie überall hervorzutreten hat — und darin sind alle Chemieprofessoren mit uns einig — ein bestimmtes Maß von Kenntnissen in technischer Chemie bzw. in der chemischen Technologie besitzen. Während wir nun bei der physikalischen Chemie das Hören besonderer Vorlesungen für Lehramtskandidaten forderten, ist dies für die technische Chemie nicht unbedingt notwendig, wenn, wie es wohl an den meisten Hochschulen üblich ist, die wichtigsten technischen Prozesse in den allgemeinen Vorlesungen mit vorgetragen werden. Der Lehrer braucht eben nur die wichtigsten Prozesse aus der anorganischen Großtechnik, die hauptsächlichsten Chemikalien, die täglich benutzt werden, wie Alkalien, Säuren und Chlor, aus der Metallurgie die hauptsächlichsten Hüttenprozesse, aus der organischen Technik die Bereitung von Spiritus, Zucker, Seife, Teer usw. kennen zu lernen. Von den komplizierteren technologischen Vorgängen der Farbenindustrie, der Bereitung des künstlichen Indigos, von den Riechstoffen, den pharmazeutischen Präparaten usw. braucht er aber keine Kenntnisse zu haben. So sehr wir es wünschen, und so dringend wir es auch wiederholt vertreten haben, daß der technische Chemiker auf diesem Gebiet weitgehend informiert ist, so wünschen wir also hier eine Beschränkung für den Lehrer. Sollten derartige technologische Prozesse nicht in dem Kolleg über die allgemeine Chemie zur Behandlung kommen, so müßte für die Lehramtskandidaten ein Spezialkolleg in dem oben angedeuteten Umfange gelesen werden, das als zweistündiges Kolleg ein Semester lang vollkommen genügen würde. Klagen doch mehrere Examinatoren gerade über eine unglaubliche Unkenntnis der Lehramtskandidaten auf diesem Gebiet, die z. B. die Chemie der Soda genau kannten, aber von ihrer technischen und sonstigen Verwendung nicht die leiseste Ahnung hatten. Es hat uns deshalb überrascht, daß einzelne Vertreter des praktischen Lehrberufs die chemische Technologie eingeschränkt sehen wollen, um damit Raum für die Nahrungsmittelchemie und Physiologie zu bekommen. Uns ist dies unverständlich. Was soll der Lehrer mit der Nahrungsmittelchemie, welche auf rein analytischer Basis beruht, was mit der physiologischen Chemie, welche außerordentlich kompliziert und zur Zeit noch wenig geklärt ist, anfangen?

Ist unser Standpunkt also dahin gekennzeichnet, daß wir recht weitreichende und umfassende Kenntnisse in theoretischer Hinsicht verlangen, wobei selbstverständlich die allgemeine und anorganische Chemie weit mehr, als die organische Chemie zu betonen ist, so wünschen wir andererseits weitgehende Beschränkung in praktischer Beziehung. Wir halten eine Fertigkeit in der qualitativen Analyse und eine genügende Übung in der quantitativen Analyse, wie es bisher üblich ist, und wie es die Prüfungsvorschriften verlangen, nicht für nötig. Die Analysen sind zwar ein ausgezeichnetes Mittel, um die Studierenden zum sorgfältigen, gewissenhaften und nachdenklichen Arbeiten zu erziehen, und in bescheidenem Umfange soll der Lehramtskandidat diese auch kennen lernen und betreiben; aber eine Beherrschung derselben ist nicht erforderlich. Der Schüler soll weder die qualitative, noch die quantitative Analyse lernen. Warum soll daher der Lehrer eine Fertigkeit auf diesem Gebiet besitzen? Gewiß muß er die Prinzipien und die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, auch die der Elementaranalyse, kennen, er muß die Reaktionen der wichtigsten Anionen und Kationen wissen, die Methodik der Maßanalyse begriffen haben. Aber damit genug. Er braucht nicht einmal so geübt zu sein, daß er die Scheidekunst mit Hilfe der Lehrbücher praktisch handhaben kann. Viel wichtiger ist es unseres Erachtens, wenn er sich in der Darstellung chemischer Stoffe, also präparativ betätigt, wenn er vor allem im Aufbauen einfacher Apparate, in der Ausführung von Vorlesungsexperimenten gute Übung besitzt. Hier treten wir allerdings in den Gegensatz zu den meisten Lehrern der Hochschulen, welche vom Schulamtskandidaten die praktische Beherrschung der analytischen Chemie genau so verlangen, wie sie der Diplomingenieur oder der Chemiker, der das Verbandsexamen abgelegt hat, meistern soll. Man beschränkt sich hier allerdings auf die häufiger vorkommenden Elemente und schließt die seltenen aus, aber einige gehen sogar soweit, auch die Analyse dieser zu verlangen und darüber hinaus auch Fertigkeiten in der Elektrolyse und in der toxikologischen Analyse.

Wir fordern vom Lehrer also nur die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie und legen in praktischer Hinsicht den Schwerpunkt auf die Experimentierkunst. Das schließt nicht aus, daß der Lehramtskandidat qualitative und quantitative anorganische Analysen praktisch durchgemacht hat. Es genügt aber, wenn er von Anfang bis zu Ende bei einigen organische Elementaranalysen zugegen war oder nur eine derselben ausgeführt hat. Das Zeugnis des Hochschullehrers, der die erfolgreiche Absolvierung dieses Gebietes bescheinigt, ist genügender Examensbeweis, und es bedarf nicht, wie es die meisten wollen, noch einer besonderen praktischen Prüfung à la Verbandsexamen oder Prüfungsarbeiten, wie sie die Apotheker in ihrem Examen auszuführen haben, indem Gemenge von 3—4 Salzen oder entsprechende Legierungen unter Aufsicht zu trennen und die Bestandteile zu ermitteln sind, oder indem man nachweist, wie die Maßanalyse praktisch zu handhaben ist, oder zeigt, wie Verbrennungen von stickstoff- und chlorhaltigen Kohlenstoffverbindungen auszuführen sind, zu schweigen von Silikatanalyse und Gasanalyse, wie sie einige der Hochschullehrer wünschen. An Stelle dieser strengen und weitgehenden analytischen Forderungen setzen wir die Herstellung von Präparaten, auch unter Benutzung von höheren Temperaturen, von einfachen Salzen, von Säuren, von Alkalien, eventuell im Zusammenhang mit Literaturstudien. Als Beispiel führen wir an: Bromwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid, Phosphorchloride, Silicium, Bor, Kaliumnitrat, Alaun, Zinkvitriol, Manganchlorür, reines Silber aus einer Silbermünze, Silbernitrat, Chromoxyd, Chromchlorid, Aluminiumchlorid, nicht zu vergessen organische Präparate, wie Jodäthyl, Äthylenbromid, Aldehyd, Chinon, Nitrobenzol, Anilin, Acetanilid, Äthylanilin, Diazobenzol, Phenol, Naphtol, Chinolin. Bei diesen Arbeiten ist auf reinliche und exakte Ausführung und quantitative

Digitized by Google

Durchführung der Hauptwert zu legen. Der Student soll dabei die Methoden kennen lernen, die in der Chemie gang und gebe sind, und auf die es bei der Vorführung von Experimenten hauptsächlich ankommt. Die bekannten Bücher mit Übungsbeispielen von Gattermann, von Emil Fischer, zumal auch das Lehrbuch von Smith, übersetzt von Haber und Stoecker, das aber leider keine Übungen aus der organischen Chemie enthält, empfehlen wir für diesen Zweck auf das wärmste. Am besten geht diesen rein chemischen Übungen ein Kursus im Glasblasen voran, der gerade für den zukünftigen Lehrer von größter Bedeutung ist. Zwischendurch soll der Kandidat, da wo es sich ermöglichen läßt, mit einfachsten Mitteln selbst Apparate aufbauen, um sich auf diese Weise für die Experimentierkunst vorzubereiten. Daß die letztere besonders geübt werden muß, darüber herrscht eigentlich bei niemandem ein Zweifel. Man ist nur verschiedener Ansicht, ob hierfür besondere Kurse einzurichten sind, oder ob diese Übungen im Laboratorium Hand in Hand mit der Herstellung der Präparate nebeneinander hergehen. Der praktische Unterricht in den Laboratorien läßt ja eine Individualisierung in weitgehendstem Maße zu. Hier braucht nicht nach Schema gearbeitet und vorwärts gegangen, nicht von jedem dasselbe, wie von anderen gemacht zu werden, sondern es genügt, wenn alle die verschiedenen Praktikanten verschiedenartige Stoffe herstellen und Apparate zusammenbauen, sich bei den Übungen gegenseitig ergänzen, und einer beim anderen zusieht, und einer vom anderen lernt. Anleitungen zu besonderen selbstständigen Vortragsexperimenten sind deshalb nicht unbedingt notwendig. Aber fast ausnahmslos ist man für solche Experimentierkurse da, wo sich diese einrichten lassen. So werden schon an einzelnen Universitäten, wie z. B. in Leipzig, Halle, Bonn, Münster und Charlottenburg, derartige Übungen regelmäßig abgehalten und haben sich dort trefflich bewährt. Meist genügt ein zweistündiger Kursus ein Semester lang, wie ein solcher z. B. in Freiburg stattfindet. Jeder Teilnehmer hat mindestens einmal einen Schulvortrag mit Experimenten zu halten und einmal als Vorlesungsassistent hierbei zu fungieren. In Berlin finden derartige praktische naturwissenschaftliche Experimentierübungen in der alten Urania unter Oberaufsicht des Geheimen Regierungsrats Dr. Vogel statt. Von zwei Professoren wird der nicht zu unterschätzende Vorschlag gemacht, daß die Lehramtskandidaten wenigstens ein oder besser zwei Semester lang als Volontäre der Vorlesungsassistenten tätig sein sollen, um sich auf diese Weise nicht nur auf dem Gebiet der Experimentierkunst zu üben, sondern auch die für die Vorlesungen wichtigen Experimente praktisch kennen zu lernen.

Werfen wir nun die Frage auf, ob der Lehramtskandidat auch praktische Übungen in der physikalischen Chemie machen soll, wie Bestimmungen des Molekulargewichts, der Dampfdichte, der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung, der Leitfähigkeit, der Verteilungskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeiten, so ist zwar die Mehrzahl der Professoren dafür. Wir glauben aber, daß es hier vollkommen genügt, wenn der Lehrer die Gesetze der physikalischen Chemie kennt, ohne praktische Fertigkeiten in den Methoden derselben zu besitzen, bei denen doch das Messen die Hauptsache ist, das er schon im physikalischem Praktikum erlernt hat. Er wird zukünftig kaum in die Lage kommen, seinen Schülern diese Versuche vorzumachen, fehlt es ihm doch in den meisten Fällen an diesbezüglichen Apparaten. So sehr wir also wünschen, daß der Berufschemiker ein solches Praktikum durchmacht, der Lehramtskandidat hat dies nicht nötig und hat dazu auch keine Zeit. Dafür soll er aber das allgemeine Kolleg über Physik absolvieren und soll auch die an allen Universitäten üblichen physikalischen Übungen mitmachen, bei denen er dann Versuche mit dem Spektroskop und dem Polarisationsapparat, einfache elektrolytische Versuche, eventuell sogar Dampfdichte- und spezifische Wärmebestimmungen durchführen kann. Lassen sich solche physikalisch-chemischen Übungen aber, wie es in Karlsruhe der Fall ist, in einem für diesen Zweck besonders arrangierten, achtwöchentlichen Kursus durchführen, oder gibt man dem praktischen Lehrer die Möglichkeit, sich durch Beurlaubung oder durch Benutzung von Fortbildungskursen nach dieser Richtung hin später zu vervollkommnen, so haben wir nicht nur nichts dagegen zu sagen, sondern unterstützen derartige Bestrebungen auf das wärmste. Man verlange diese Übungen aber nicht während der Studienzeit, man verlange sie nicht beim Examen, sondern überlasse es dem Lehrer selbst, sich hier nach freiem Ermessen weiter zu bilden. Wir sind überhaupt Gegner allzu großer Bevormundung und keine Freunde des vielen Reglementierens, welches das Streben der Studenten tötet und die Entfaltung der Individualität hemmt.

In unseren Enquetebogen haben wir auch die Frage mit aufgenommen, ob man vom Lehramtskandidaten zukünftig das Verbandsexamen oder ein dem Verbandsexamen ähnliches Zwischenexamen verlangen will. Mit einer seltenen Einmütigkeit sind alle diejenigen Professoren, welche selbst Examinatoren sind, gegen eine solche Examenserweiterung, teils weil das Verbandsexamen nur eine einseitige analytische Ausbildung bezeugt, die die zukünftigen Lehrer nur ungünstig beeinflussen kann, teils weil dasselbe ausschließlich für Chemiker zugeschnitten ist und von den Lehrern Kenntnisse und Fertigkeiten fordert, die sie nicht zu wissen brauchen, teils aus rein formalen Gründen, weil das Verbandsexamen bekanntlich eine Privateinrichtung der Laboratoriumsvorstände darstellt, die nicht ohne weiteres von Staatswegen vorgeschrieben werden kann. Dafür sind eigentlich nur eine geringere Zahl von jüngeren Akademikern, welche dieses Examen für ganz zweckmäßig halten oder sogar unbedingt verlangen. Nun wir selbst schließen uns der Majorität an. Auch wir halten die Ablegung des Verbandsexamens durch die Lehrer für nicht empfehlenswert, obgleich die Promotion in Chemie, die den Lehrern an und für sich sehr nützlich ist, dieses Zwischenexamen voraussetzt.

Ob es aber nicht geboten ist, ähnlich wie es bei den Medizinern im Physikum der Fall, wie es bei den Chemikern im Verbandsexamen jetzt allgemein üblich ist, wie es bei den Ingenieuren im ersten Diplomexamen geschieht, in das Studium der

Digitized by Google

Lehrer irgend ein sonstiges Zwischenexamen einzuschieben, muß für den Fall, daß man dann schon praktische Fertigkeiten verlangen wollte, verneint werden. Hält man es hingegen für erforderlich, was wir nicht verstehen, dem Lehramtskandidaten neben einer Fachprüfung auch noch fernerhin eine Prüfung in der allgemeinen Bildung[2]) aufzuerlegen, damit er nachweist, daß er die erforderlichen Kenntnisse in der Philosophie, in der Pädagogik, in der deutschen Literatur und in der Religionslehre besitzt, so ist es sicherlich sehr zu überlegen, ob man nicht ein solches Examen in die Mitte des Studiums verlegt, selbstverständlich unter Ausschluß einer Prüfung in der Pädagogik, welche ans Ende des Studiums gehört. Zweckmäßig ließen sich an ein solches Zwischenexamen die von uns gestellten Forderungen in Physik, Mineralogie, Kristallographie und Geologie angliedern. Wir sind aber keine Freunde des vielen offiziellen Examinierens und deshalb dafür, es den Professoren zu überlassen, durch Abhalten von Privatprüfungen, wie es beim Verbandsexamen geschieht, zu ermitteln, ob der Kandidat die geforderten Kenntnisse besitzt. Daß es genügen sollte, den Beweis der praktischen Fertigkeiten durch beglaubigte Atteste zu erbringen, haben wir schon oben angeführt.

Endlich wäre auch noch ein Wort über die Reihenfolge zu sagen, in der die Vorlesungen gehört werden müssen, und in der die Übungen erfolgen sollen. Unserer Meinung nach ist es das richtigste, der praktischen Tätigkeit unbedingt die theoretische Ausbildung vorangehen zu lassen. Es muß aber den Institutslehrern überlassen bleiben, die Reihenfolge der Vorlesungen und Übungen festzusetzen, bei der sie die Schüler am besten auszubilden vermögen. Es kommt ja auch gar nicht darauf an, ob man zuerst Präparate und dann einige Analysen ausführen läßt, oder ob man zuerst mit der Analyse beginnt und mit den Präparaten schließt, oder präparative Arbeiten und Experimentierübungen an geeigneter Stelle einschiebt. Die physikalischen Übungen können unabhängig davon nebenher gehen. Wünscht man aber physikalisch-chemische Übungen, zumal in dem Umfange, wie sie von manchen Vertretern der physikalischen Chemie gefordert werden, und wogegen wir uns bereits ausgesprochen haben, so dürfen diese nur zum Schluß stattfinden oder sollten, wie wir es vorgesehen haben, durch Fortbildungskurse den in der Praxis stehenden Lehrern zugängig gemacht werden.

Wieviel Semester muß nun der Lehramtskandidat auf das Studium der Chemie verwenden, wenn er alles das, was wir für erforderlich halten, erlernen soll? Wir schließen uns in diesem Punkte der Meinung derjenigen an, welche zu diesem Zweck 4—6 Semester in Aussicht nehmen, allerdings mit der Beschränkung, daß nicht etwa die ganze Zeit ausschließlich auf Chemie verwendet wird, sondern daß gleichzeitig alles das mit erlernt wird, was erforderlich ist, um sich die für die Chemie und die allgemeine Bildung notwendigen Nebenkenntnisse anzueignen. Gleichzeitig können die Vorlesungen über Biologie mit gehört werden. Zwei bis drei halb- oder ganztägige Semester werden etwa auf praktische Übungen entfallen. Ungerecht aber erscheint es uns und undurchführbar, wenn man, wie es die meisten süddeutschen Professoren tun, 8 Semester für das Chemiestudium verlangen will. Soll allerdings der Lehramtskandidat, wie es in diesen Fällen gewünscht wird, die Bildung des Chemikers par excellence besitzen oder wenigstens bis an die Schwelle des Doktorexamens für Chemiker herangeführt werden, so reichen für Chemie 6 Semester exkl. und 8 Semester inkl. der Doktorarbeit nur eben aus. Mit vielen der befragten Professoren sind wir der Ansicht, daß man bestimmte Vorschriften über die Zahl der zu absolvierenden Semester, über die Art der zu hörenden Vorlesungen und der auszuführenden praktischen Übungen nicht machen darf, und daß sich derartige Beschränkungen mit dem Geist der akademischen Freiheit nicht vertragen. Wir sind auch in dieser Beziehung ein Gegner jeglichen Zwanges; kommt es doch bei dem Chemiestudium, zumal bei den Arbeiten im Laboratorium am meisten auf persönliche Veranlagung, Fleiß und Begeisterung fürs Fach an. Die Chemie läßt sich nicht, wie es bei der Jurisprudenz leider noch so vielfach Brauch ist, durch Einpauken von seiten des Repetitors erlernen. Derjenige, der Chemie studieren will, muß neben eifrigem Kollegienbesuch und fleißigem häuslichen Studium zur Belebung, Befestigung und Ordnung des gewaltigen Tatsachenmaterials und zur Erlernung der manuellen Fertigkeiten mit großem Eifer die äußerst wichtigen praktischen Übungen betreiben. Für ein erfolgreiches Arbeiten im Laboratorium ist aber neben Fleiß, Veranlagung die Hauptsache, und diese ist bei den verschiedenen Menschen verschieden. Die geringere Begabung kann der Studierende nun nicht etwa dadurch ausgleichen, daß er seine tägliche Arbeitszeit im Laboratorium verlängert, denn die Institute sind nur zu bestimmten Stunden geöffnet. Er muß also zum Ausgleich die Studienzeit verlängern. Was mithin der eine durch praktische Arbeiten in 2 Semestern zu erreichen vermag, kann ein anderer eventuell nicht in 4 Semestern durchführen. Hierbei kommt es ja auch sehr darauf an, ob der Studierende, wie es bei den Realgymnasiasten und vor allem bei den Oberrealschülern der Fall ist, schon einige chemische Vorkenntnisse besitzt, die es ihm gestatten, die praktischen Übungen im Laboratorium sofort zu beginnen.

Wir haben deshalb in unseren Enquetebogen auch die Frage aufgenommen, ob es angezeigt ist, zukünftig denjenigen Studenten, welche schon an einer Schule in der Chemie im bestimmten Umfange, etwa nach Maßgabe der von uns vorgeschlagenen Lehrpläne vorgebildet sind, im Gegensatz z. B. zu den Gymnasiasten, welche in diesem Fach nicht über die elementarsten Grundbegriffe hinausgekommen sind, ein Vorrecht einzuräumen bzw. den anderen einen Vorkursus vorzuschreiben. Fast ausnahmslos ist diese Frage mit nein beantwortet worden. Man ist absolut gegen jegliche Differenzierung; man betont, daß nicht die Vorbildung, sondern die Begabung ausschlaggebend ist; man hat gefunden, daß der besser Vorgebildete eo ipso ein natürliches Vorrecht besitzt und deshalb früher

[2]) Es wäre wirklich an der Zeit, dieses Examen der allgemeinen Bildung, das dem Gymnasium, überhaupt der Mittelschule, ein vollständiges testimonium paupertatis ausstellt, abzuschaffen.

Digitized by Google

fertig wird. Einige Lehrer der Chemie — es sind dies hauptsächlich die Vertreter der Gymnasialbildung — stehen sogar auf dem Standpunkt, daß der junge Student, der zur Hochschule kommt, um dort Chemie zu studieren, am besten alles das, was er in diesem Fach weiß, vergißt und ganz von vorn anfängt. Einmütig ist man also dagegen, Privilegien zugunsten bestimmter Schulgattungen zu schaffen. Keine Schule soll ein besonderes Vorrecht vor der anderen haben. Das einzige, was wir zuzugestehen bereit sind, und was auch meist heute schon überall durchgeführt ist, besteht darin, daß die Abiturienten der Realanstalten vor denjenigen der Gymnasien das Recht haben, sofort mit den Laboratoriumsarbeiten zu beginnen, ehe sie das Kolleg über allgemeine Chemie gehört haben. Die Schule soll nur das Interesse an unserer Wissenschaft wecken, das Beobachten und Sehen lehren bzw. zu lernen ermöglichen und nur das von unserem Fach bieten, was für die allgemeine Bildung notwendig ist. Diejenigen, die dann, wie der Chemiker, der Apotheker, der Mediziner, der Ingenieur, der Naturwissenschaftler, der Lehrer, die Chemie in ihrem ganzen Umfange kennen und sie an der Universität betreiben müssen, sollen sich ihr gründlich widmen und von Anfang an das Studium neu beginnen.

Was nun endlich das Staatsexamen anbetrifft, das der Schulamtskandidat zum Beweise genügender Kenntnisse in der Chemie abzulegen hat, so haben wir zum Teil schon unsere Ansicht kundgegeben. In bezug auf die Prüfungsgegenstände für das Staatsexamen selbst sind wir der Meinung, daß die Chemie wieder wie früher als selbständiges Prüfungsfach neben der Mineralogie fungieren muß, wie dies bei der Mathematik und Physik und selbst bei der Geographie der Fall ist. Es muß als ein großer Mißstand bezeichnet werden, wenn, wie es in Baden nach uns gewordenen Mitteilungen geschieht, der Mineraloge, der doch nur in den seltensten Fällen die erforderlichen Kenntnisse in der allgemeinen und vor allem nicht in der organischen und technischen Chemie besitzt, als alleiniger Examinator für Chemie und Mineralogie auftritt, und wenn der Chemiker, von dem man allenfalls noch bestimmte Kenntnisse in der Mineralogie voraussetzen kann, gleichzeitig in Geologie prüfen soll, von der er selten etwas weiß. Im übrigen bedürfen die Prüfungsvorschriften, soweit sie Kenntnisse in theoretischer Beziehung fordern, kaum einer Erweiterung, es sei denn, daß man unseren Wünschen entsprechend die Grundlagen der physikalischen Chemie ausdrücklich fordert, die ja, wie wir hören, von den meisten Examinatoren sowieso schon verlangt werden. Dagegen sind wir unbedingt für eine Beschränkung in qualitativer und quantitativer Analyse. An Stelle der „Fertigkeit" in der qualitativen Analyse würde unseres Erachtens die jetzt schon bei der quantitativen Analyse geforderte „genügende Übung" oder, deutlicher ausgedrückt, einige Übung, auch für die qualitative Analyse ausreichen. Die praktischen Kenntnisse in der organischen Analyse sollten dagegen unbedingt gestrichen werden. Statt dessen würden wir Experimentierübungen und die Herstellung von Präparaten verlangen. In unseren Fragebogen ist auf Wunsch eines Kommissionsmitgliedes auch die Frage aufgenommen worden, ob denjenigen Mathematikern und Physikern, die Chemie mit als Fakultas zu erwerben wünschen, besondere Erleichterungen bezüglich des chemischen Praktikums gewährt werden können. Die Antwort lautet fast einmütig: Nein. Vereinzelt ist man bereit, Mathematikern und Physikern die Analyse und die Kenntnisse in der organischen Chemie, selbst alle praktischen Übungen zu erlassen, dafür aber physikalisch-chemische Übungen zu fordern. Die meisten sind aber der Ansicht, daß die Forderungen für alle Chemielehrer dieselben sein müssen.

Endlich das eigentliche Examen selbst sollte so einfach wie möglich gestaltet werden. Die Ausführung praktischer Examensarbeiten, das haben wir oben schon betont, halten wir für nicht erforderlich. Analysen brauchen nicht gemacht zu werden, weil wir Fertigkeit darin vom Lehrer nicht verlangen wollen. Experimentierübungen, auf die wir großen Wert legen, könnte man im Examen vorführen lassen, wenn man dem Kandidaten eine Probevorlesung mit Experimenten auferlegt, was aber in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden sein wird. Kann derselbe den Beweis dafür erbringen, daß er, wie es wünschenswert ist, ein oder zwei Semester lang den Vorbereitungen für die Vorlesungen beigewohnt hat, so sollte dies genügen. Aber selbst das Zeugnis eines Hochschullehrers darüber, daß der Kandidat in dem Praktikum einige Fertigkeit in den Experimentierübungen bewiesen hat, wäre unseres Erachtens schon als ausreichend anzusehen. In gleichem Maße gilt dies für die physikalischen Übungen, die ja ausschließlich als Vorbereitung für die chemischen Übungen zu betrachten sind. Physikalisch-chemische Übungen wollen wir überhaupt nicht verlangen, diese kommen daher im Examen selbst gar nicht in Betracht. In allen diesen Punkten sind die von uns befragten Professoren mit uns derselben Meinung. Das Examen für die Lehramtskandidaten müßte sich also auf die Prüfung in theoretischer Chemie und event. im Experimentieren beschränken.

Soll diese sich nun in einen schriftlichen und in einen mündlichen Teil gliedern, oder ist auch hier das mündliche Examen allein ausreichend? Eine große Zahl der Akademiker ist gegen die schriftliche Bearbeitung eines theoretischen Themas und der Meinung, daß alle derartigen schriftlichen Hausarbeiten oder gar Literaturarbeiten in Chemie auf das Abschreiben aus Büchern oder auf Stilübungen hinauslaufen, die mit dem Abschluß des Abiturientenexamens ihre Erledigung gefunden haben. Durch eine Klausurarbeit kann man allerdings ausfindig machen, ob und wie weit der Kandidat ein bestimmtes Gebiet umfassend beherrscht, zumal wenn man ihm aufgibt, das Thema in Form einer Schülervorlesung zu behandeln. Wenn man hier dem Urteil der Majorität der Examinatoren ein entscheidendes Gewicht beimißt, so dürfen wir nicht verschweigen, daß sich 12 derselben für und nur 6 gegen eine schriftliche Arbeit ausgesprochen haben.

Obgleich es uns von vornherein klar war, daß eine selbständige wissenschaftliche Arbeit, sogenannte Forscherarbeit, von dem Schulamtskandidaten nicht gefordert werden kann, da Forschen und

Digitized by Google

Lehren zwei verschiedene Dinge sind, so haben wir doch diese Frage in unsere Enquetebogen mit aufgenommen. Wie zu erwarten war, sind denn auch diejenigen Akademiker, welche vom Lehramtskandidaten umfassende Kenntnisse verlangen, für eine solche Arbeit im Umfange der heutigen Doktordissertationen. Andere gehen nicht so weit und wünschen nur eine kleine Analogiearbeit einfachster Art oder eine Literaturarbeit, welche den Kandidaten ein Semester lang, etwa halbtägig, beschäftigen würde. Wieder andere halten eine Arbeit nach Art der Diplomarbeit für erwünscht, damit die Lehrer wenigstens die Methodik des chemischen Forschens kennen oder ahnen lernen. Die überwiegende Mehrzahl der Befragten jedoch hält derartige Experimentalarbeiten für unbillig und den anderen Fächern gegenüber, die der Lehramtskandidat noch kennen soll, für zu weitgehend. Viele große Forscher sind schlechte Lehrer gewesen. Der Lehrer an der Schule ist nicht zum Forschen, sondern in erster Linie zum Lehren da. Deshalb dürfen wir eine solche wissenschaftliche Arbeit nicht vorschreiben. Trotzdem empfehlen wir demjenigen, der sich dem Lehrberuf widmen will, neben dem Staatsexamen als freiwillige Leistung die Promotion. Das Gebiet, in dem der Doktorand promovieren will, ist dann selbstverständlich seiner Wahl überlassen. Er sucht sich dies nach Neigung und Veranlagung aus und fertigt entweder eine zoologische, botanische, mineralogische, geologische oder chemische Arbeit an. Die bei den philosophischen oder naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultäten für das Doktorexamen geforderten Nebenfächer werden dem Lehramtskandidaten nicht die geringste Schwierigkeit bereiten. Abgesehen von der besseren gesellschaftlichen Stellung, welche der Doktortitel dem Lehrer verschafft, gewährleistet das Doktorexamen wenigstens die wissenschaftliche Beherrschung eines der naturwissenschaftlichen Fächer. Auch wird der Lehrer dadurch veranlaßt werden, sich in seinen Mußestunden diesem Spezialfach ausgiebiger zu widmen und den Fortschritten der Wissenschaft zu folgen.

Auf dem Laufenden bleiben, nicht nur in dem Spezialfach, sondern in allen anderen Fächern, in denen der Lehrer Unterricht in den höheren Klassen mit Erfolg erteilen will, ist allerdings für ihn dringendes Erfordernis und gilt zumal für die Chemie, wo sich täglich Fortschritt an Fortschritt reiht. Eifriges Privatstudium, wie es wohl die Mehrzahl unserer Lehrer an den höheren Schulen betreibt, kann genügen. Besser aber, der Staat stellt die Lehrer der Naturwissenschaften den Sprachlehrern gleich, die er, wie es bei den neueren Philologen vielfach üblich ist, zur gründlichen Erlernung und zum Gebrauch der französischen und englischen Sprache ins Ausland beurlaubt. Während hierzu meist ein ganzes Jahr notwendig ist, und trotzdem von Zeit zu Zeit eine Repetition gefordert werden muß, würde für die Lehrer der Naturwissenschaften, speziell der Chemie, ein Semester vollauf genügen. Schon ein achtwöchentlicher Urlaub innerhalb der Schulzeit und des akademischen Semesters ist ausreichend. Wo selbst dies nicht möglich ist, werden wissens- und bildungsdurstige Lehrer gern von Zeit zu Zeit ihre Ferien opfern, um sich an den Fortbildungskursen zu beteiligen, wie solche an manchen Universitäten regelmäßig abgehalten werden. Derartige Kurse in Chemie dürfen aber selbstverständlich keine Repetitorien in der anorganischen, organischen oder gar analytischen Chemie sein. Im wesentlichen haben sie die neuesten Fortschritte auf bestimmten Gebieten vorzuführen und zu demonstrieren. So sind für die neuesten Theorien in der physikalischen Chemie derartige Kurse mit großem Erfolg in Leipzig und an anderen Hochschulen abgehalten worden. Wenigstens die betreffenden Professoren äußern sich recht befriedigt über derartige Ferienkurse. Man kann aber auch noch weiter gehen und speziell die von uns für wichtig erklärten Experimentierübungen, bei denen ja auch immerzu Fortschritte gemacht werden, in Gestalt von praktischen Ferienübungen einrichten.

Wir hatten in bezug hierauf in unseren Bogen die Frage aufgenommen: Finden am dortigen Institut Ferienkurse in Chemie statt und auf welchen Gebieten? Was halten sie von denselben, bzw. auf welche Kapitel theoretischer und praktischer Art sollen sich diese erstrecken?

Anscheinend haben wir uns hierbei nicht klar genug ausgedrückt. Viele haben wenigstens, wie dies begreiflich ist, gemeint, wir dächten dabei an Ferienkurse für Studierende. Alle, die dies angenommen, haben sich mit Nachdruck gegen solche Kurse ausgesprochen. Die Ferien seien, was wir durchaus anerkennen, zur Erholung da und für die Dozenten und Assistenten der chemischen Laboratorien durchaus nötig. Die Studenten hätten im Semester genügend Zeit zur praktischen Betätigung, und soweit sie der Erholung nicht bedürfen, sollten sie Selbststudien treiben, um das Gelernte zu befestigen. Diejenigen Studenten, welche nach Ferienkursen verlangten, seien Bummler, die in den Semestern ihre Pflicht versäumt und dies nun in den Ferien nachholen wollten, was nicht unterstützt werden dürfe. Dazu müßten die Laboratorien in den Ferien gründlich gereinigt und in denselben solche Reparaturen gemacht werden, die man während des täglichen Betriebs im Semester nicht ausführen könne.

Nun, wir sind von diesen Herren gründlich mißverstanden worden. Wir haben gar nicht an die Ferienkurse für Studenten, sondern an die Fortbildungskurse für Lehrer gedacht. Wir wünschen auch, daß die Professoren und Abteilungsvorstände die Ferien zur Erholung und eventuell zum Studium benutzen. Aber Kurse für die in der Praxis stehenden Lehrer, in denen über die Fortschritte der Wissenschaft und Technik unter Vorführung der neuesten Experimente vorgetragen wird, halten wir, trotz der großen Umstände und Kosten, die sie verursachen, für sehr empfehlenswert. Sie sind zumal in Zeiten, wo neue Anschauungen in der Wissenschaft zur allgemeinen Geltung kommen, sehr erwünscht. Sie bilden außerdem einen guten Kontakt zwischen Hochschule und Schule. Wir haben es ja dahingestellt sein lassen, ob sie innerhalb des Semesters oder in den Ferien stattfinden. Am besten wäre es natürlich, wenn die Lehrer der Naturwissenschaften behufs Teilnahme an solchen Kursen und Übungen und zwecks Weiterbildung in den neueren Gebieten der theoretischen Chemie besonders beurlaubt würden. Hierbei können auch

Digitized by Google

Spezialgebiete, wie die Chemie der Landwirtschaft, der Bodenkunde, der Gärungskunde, die hygienische Chemie usw. zur Behandlung kommen. Es können dabei außer Vorträgen auch Übungen, zumal Vorlesungsübungen, gehalten werden. Sollen sie aber während der Schulzeit und während des Semesters stattfinden, so müssen für den Schuldienst Ersatzkräfte beschafft werden, was bei dem Mangel an Lehrern kaum durchführbar ist. Selbst wenn nun auch derartige Kurse in die Ferienzeit verlegt werden müßten, so sind sie doch überall da, wo geeignete Einrichtungen dafür vorhanden, wo Dozenten sich zu diesem Zweck bereit finden, und der Staat und die Gemeinden die erforderlichen Geldmittel bewilligen mit Freuden zu begrüßen. Wir halten es sogar für eine Pflicht, die Lehrer in dieser Weise in ihrem so schwierigen Berufe zu unterstützen und ihnen das Verfolgen der Fortschritte auf den Gebieten der Naturwissenschaften zu erleichtern. Ihre berufliche Tätigkeit nimmt sie ja ohnehin schon reichlich in Anspruch. Ihnen fällt nicht nur die Aufgabe zu, ihren Schülern im täglichen Unterricht Wissen und Können beizubringen, sie haben nicht nur, wie jeder andere Lehrer, die Aufgabe, den Charakter des jugendlichen Schülers zu bilden, sie haben auch noch die viel Zeit erfordernden Vorbereitungen für die Experimente zu treffen und außerdem mit ihren Schülern technologische Exkursionen zu machen, die wiederum Zeit für ihre Vorbereitung und Ausführung verlangen. Es ist ja klar, daß die Schüler nur dann den richtigen Erfolg und Genuß von diesen so wichtigen Exkursionen haben werden, wenn der Lehrer nicht nur Technologie versteht und sich aus einem guten Lehrbuch über die betreffenden Industrien zu informieren, sondern sich auch die Zeit genommen hat, die Fabriken vorher zu besuchen und die Schüler in der geeigneten Weise vorzubereiten. Dann aber sind solche Exkursionen, da sie das Interesse der Schüler wecken, denselben die volkswirtschaftliche Bedeutung der Technik vor Augen führen und die erforderliche Achtung vor der Industrie und der industriellen Tätigkeit hervorrufen, von großer Bedeutung. Gleichzeitig geben sie, und das gilt sowohl für die technologischen, wie für die botanischen, geologischen und zoologischen Exkursionen, dem Lehrer Gelegenheit, bei diesen Spaziergängen durch Wald und Flur den Schüler in seinem Charakter und in seiner ganzen Eigenart kennen zu lernen, und sich auch bei diesem Anlaß noch pädagogisch zu betätigen.

Wir sehen also, wohin wir bei unserer Betrachtung blicken, überall ist das Gebiet, das der Lehrer zu umfassen und zu beherrschen hat, außerordentlich groß und weit. Wir können daher nicht verlangen, daß der Lehrer alle Fächer, in denen er seine Schüler zu unterrichten hat, bemeistert. Wir können nur fordern, daß er sich das wesentliche aus all diesen Gebieten angeeignet hat und bei allen, an ihn herantretenden Fragen sich in diesen Gebieten zurechtzufinden weiß. Eine tiefere Kenntnis der Details in den einzelnen Wissenschaften kann, wie gesagt, von dem Lehrer nicht verlangt werden und ist auch für die Zwecke des Unterrichts überflüssig. Es ist also einleuchtend, daß wir aus rein praktischen Gründen über ein bestimmtes Maß von Forderungen nicht hinauskommen. Es heißt auch für uns, die wir es übernommen haben, die Grenzen festzulegen, bis zu denen das Studium der Chemie für den Lehrer reichen soll: „In der Beschränkung zeigt sich erst der Meister".

Elberfeld, im Mai 1906.

Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe.

Von Fabrikdirektor Dr. Sigmund Littmann.

(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

Selen ist in den meisten Schwefelkiessorten mehr oder weniger vorhanden; es dürfte daher wenige Schwefelsäurefabriken geben, deren Säuren — zu mindestens Betriebssäuren — als absolut selenfrei bezeichnet werden könnten.

Gestützt auf vieljährige Erfahrungen und Beobachtungen in einem Betriebe mit selenhaltigem Kiese, glaube ich nachstehend einige interessante Beiträge zur Kenntnis dieses seltenen und ungenügend erforschten Elementes zu bieten, hauptsächlich mit Bezug auf sein speziell mit der Schwefelsäurefabrikation verknüpftes Verhalten.

Das Selen ist stets als hartnäckiger und unangenehmer Begleiter aufzufassen; in vielen Beziehungen noch mehr als Arsen. Es verursacht oft temporäre und bleibende Mißfärbungen und beeinflußt nicht selten die Schwefelsäure nachteilig für einige Zwecke[1]). Vielfach werden aber auch ähnliche Mißfärbungen *fälschlich* dem Selen zugeschrieben.

Es ist allgemein bekannt, daß Se durch Salpetersäure *nur* zu Selendioxyd, SeO_2, oxydiert wird und daß die Lösungen des Oxyds durch schweflige Säure zu elementarem Selen reduziert werden. Es *scheint* also, und ist meines Wissens bis jetzt auch nicht eingehender beleuchtet worden, daß durch diese Reaktionen das chemische Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe zur Genüge charakterisiert wäre. Doch gar so einfach ist die Sache nicht: man findet oft selenige Säure, wo man mit Bestimmtheit nur Se erwartet hätte, und umgekehrt; das Selen selbst erscheint uns hierbei chemisch und physikalisch in den mannigfaltigsten Formen.

Ich will von einer näheren Beschreibung der verschiedenen allotropen Modifikationen absehen, als nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehörig, und nur in Kürze vorausschicken, mit welchen Formen und Verbindungen wir es in unserem Falle zu tun haben werden. Außer der *selenigen Säure*, ist es vor allem das *rote* Selen, welches wir überall antreffen, da es sich aus ersterer anläßlich aller Fällungen — Reduktion durch SO_2 — bei mäßiger Wärme bildet und zwar als voluminöser, gallertiger Niederschlag, falls beträchtliche Mengen vorhanden sind, sonst als feines ziegel-scharlachrotes Pulver. Bei Temperaturen über 80—90° geht dasselbe in die *grauschwarze*, metallische, Modifikation über, mit Ausnahme eines geringen braungefärbten Anteiles (etwa 0,03%), welcher in Lösung bleibt, und dessen Wesen ich trotz zahlreicher Studien nicht vollständig aufklären konnte;

[1]) *Lunge*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1903, 687.

Digitized by Google

es wird uns ferner das kolloidale Selen beschäftigen, noch mehr aber der Zustand, in welchem sich dasselbe vor seiner durch freies Auge erkennbaren, roten Färbung oder Ausscheidung befindet, und schließlich die grüngefärbte Lösung des Selens in konz. Schwefelsäuren.

Selensäure, H_2SeO_4, welche nur durch stärkste Oxydationsmittel entsteht, findet sich im Kammerbetriebe unter normalen Verhältnissen nicht; ich konnte sie kaum in minimalsten Spuren auffinden. Sämtliche Forscher stimmen darin überein, daß Se durch Salpetersäure nur zu SeO_2 oxydiert wird. Die von F. Winteler[2]) in einer jüngeren Abhandlung angegebene Reaktion $SeO_2 + HNO_3 = SeO_3 + HNO_2$ dürfte somit nur auf einem willkürlichen Analogieschluß beruhen. Ich gehe nun zum experimentellen Teil über.

Im Kiesofen erfolgt durch die zugeführte Luft anfangs eine Oxydation des an S, As, Cu, Pb usw. gebundenen Selens zu SeO_2; der überwältigende Überschuß an gleichzeitig entstehender schwefliger Säure müßte jedoch momentan eine Reduktion im Sinne der einfachen Gleichung $SeO_2 + 2SO_2 = 2SO_3 + Se$ bewirken, d. h. bei vollständiger Sauerstoffübertragung müßte sämtliches Selen als solches, dampfförmig, in den heißen Ofengasen vorhanden sein. Ganz abgesehen von den hier infolge hoher Temperaturen obwaltenden intermediären Dissoziationszuständen müßte man also im abgekühlten Ofengase das elementare Selen in seiner grauschwarzen oder wenigstens dunkelkirschrot gefärbten Form vorfinden, da es ja Temperaturen von mindestens 100° jedenfalls passiert hat. Dies war nun bei meinen zahlreichen, mit heißen Flugstaubkammergasen vorgenommenen Untersuchungen niemals der Fall. Ich konnte im Gegenteil konstatieren, daß bei diesen Versuchen in den gut gekühlten Vorlagen das Selen, durch die gleichzeitig mitgesaugte SO_2, in lichtester Nuance und nicht gleich in den ersten Vorlagen zur Abscheidung kommt, d. h. es bildet sich erst in den Vorlagen aus einer Selenverbindung, die selbst bei ganz niedrigen Temperaturen und Anwesenheit von SO_2 kurze Zeit im gasförmigen Zustande existieren kann. Die vielen quantitativen Bestimmungen — auch im Vergleiche mit den im Gesamtbetriebe auffindbaren Selenmengen — bewiesen mir ferner, daß es sich hierbei nicht etwa um einen geringen Anteil handeln konnte, sondern nahezu um die ganze Menge verbrannten Selens. Es wäre nämlich möglich, daß sich das weniger auffällige grauschwarze Selen selbst bei namhafterem Gehalte des Kieses leicht der Beobachtung überhaupt entzogen hätte. Entgegen einigen Forschern[3]) konnte ich ferner in dem aus den Kiesofen- und angrenzenden Staubkammern entnommenem Flugstaube Selen oder SeO_2 nicht einmal in Spuren nachweisen; Tellur hingegen als solches und in Form von Tellurmonoxyd, TeO, war daselbst in ganz minimalen Mengen aufzufinden. Nichtsdestoweniger halte ich es für möglich, daß anderen Ortes, bei etwa speziell kühl gehaltener Flugstaubkammer, ein ganz geringer Anteil des Selens (sowohl aus direkten als sekundären Vorgängen entstanden) schon in diesem Apparate zur Abscheidung kommen kann. — Erwähnen will ich gleich hier, daß man besonders bei selenärmeren Kiesen, deren Selengehalt quantitativ am besten durch Absaugen eines größeren, abgemessenen Volumens heißer Röstgase (mehrere Tausend cbm, mit bekanntem Gehalt an SO_2) bestimmen kann, indem man sie durch mehrere gut gekühlte Waschflaschen leitet, welche mit in verd. Salzsäure getränkter Glaswolle gefüllt sind. Das mitgesaugte SO_2 scheidet das Selen in lichtroter Form aus; es sind, nach einem Vorversuche, so viele Vorlagen zu nehmen, daß die letzte oder noch vorletzte derselben farblos bleibt. Nach Vereinigung der Inhalte sämtlicher Vorlagen wird das Selen durch HNO_3 zu H_2SeO_3 oxydiert und dann nach irgend einer Methode bestimmt; aus dem abgemessenen Gasvolumen mit bekanntem SO_2-Gehalte kann auf die entsprechende Kiesmenge zurückgerechnet werden. Der Selengehalt variiert natürlich je nach der Kiessorte. Im vorliegenden Falle handelt es sich um einen durchschnittlichen Gehalt des Kieses von 85 g per Tonne. Meinen Erfahrungen nach läßt sich das Selen schon bei einem Gehalte von 1 g per Tonne Kies mit Bestimmtheit nachweisen, während größere Mengen, von etwa 10 g per Tonne angefangen, bereits in allen Stadien des Kammerbetriebes durch intensive, charakteristische Färbungen mit freiem Auge erkennbar sind und andererseits auch eine nutzbringende Darstellung von Selen gestatten.

In den abgekühlten Röstgasen konnte SeO_2 nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die den Gloverturm betretenden heißen Gase auch frei von SeO_2 sind; dennoch findet man in der Gloversäure außer elementarem Se immer SeO_2 in beträchtlich abwechselnder Menge je nach Konzentration und Denitrifikation. Im Gloverturm, muß also allenfalls eine Oxydation des Se stattfinden, was in der stark reduzierenden Zone des Turmes, bei ausgezeichneter Denitrierung, immerhin auffällig erscheint.

Jeder Praktiker dürfte wohl beobachtet haben — es finden sich hierüber auch mehrfach Angaben in der einschlägigen Literatur[4]) —, daß sich in seiner heißen Gloversäure ein dunkelroter Schlamm, teils auf der Säure schwimmend, teils als Bodensatz vorfindet, während in der abgekühlten Säure allmählich und unvollständig ein mehr oder weniger lichtroter, äußerst fein suspendierter Niederschlag (oft nur Färbung) zum Vorschein kommt; die bekannte blutrote Gloversäure. Diese rote Färbung kann zeitweilig, je nach Betrieb, ausbleiben, entsteht aber oft gerade — allerdings dann nur als Färbung —, wenn die Gloversäure nicht vollständig denitriert ist. Der dunkelrote Schlamm, ein besonders reichhaltiges Ausgangsmaterial zur Darstellung von Se, stammt allenfalls hauptsächlich aus den Ofengasen, deren elementares Selen durch die Säure mechanisch niedergeschlagen wurde, oder ist teilweise auch ein

[2]) Chem.-Ztg. 1905, Nr. 96.

[3]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie 1, 338 (1903).

[4]) Bornträger, Dingl. Journ. 241, 505. Kienlen, Lunges Handbuch usw. 1022.

im Turme selbst entstandenes Reduktionsprodukt. Welcher Herkunft nun immer er sei, er enthält stets nur einen kleinen Bruchteil des im Kiese verbrannten Gesamtselens, etwa 2—4%, und ist sicherlich nicht identisch mit jener Form, die uns erst nachträglich beim Erkalten der Säure als lichtrote Fällung erscheint. Da diese Form auch quantitativ einen beträchtlichen Teil ausmacht (bei vollständiger Ausfällung, je nach Betrieb, 10—15% des im Kiese verbrannten Selens), und die Gloversäure daneben noch immer bedeutende Mengen seleniger Säure enthält, habe ich behufs näheren Studiums dieser Verhältnisse zahlreiche quantitative Untersuchungen ausgeführt, von deren detaillierten, zahlenmäßigen Angabe ich absehen möchte, während ich nicht umhin kann, außer den Endergebnissen, auch auf die Untersuchungsweise selbst etwas näher einzugeben. — Ich benutzte zu wiederholten Malen die Gelegenheit, wo der Turm durch stärkere Zugabe von Kammersäure und Wasser während des Betriebes gewaschen wurde. Vorher wurde die Gloversäure, für kurze Zeit etwas stärker gehalten, so daß Säuren von 61,5—48° Bé. resultierten, die einzeln, bei jeweiliger Abnahme um etwa je 1° Bé., gesammelt und untersucht wurden. Das stärkste Säuremuster (61,5°) enthielt noch bedeutendere Mengen von nitrosen Resten (0,15% $NaNO_3$) und sämtliches Selen in Form von SeO_2, deren Menge unbedeutend größer war, als der SeO_2-Gehalt der ursprünglich dem Turme zugeführten Nitrose; die selenige Säure hatte somit den Turm unverändert passiert. Beim Erkalten wurde diese Säure tiefrot gefärbt; die Färbung verschwand jedoch beim Verdünnen wieder und rührte nicht von Selen her, wie später noch näher erörtert werden soll. In den übrigen Proben — insgesamt 8 zwischen 60—48° Bé. —, von denen die 2 stärksten (60 und 59° Bé.) noch schwach nitros waren, wurde sofort noch im heißen Originalzustande einzeln der Gesamtselengehalt nach Oxydation mit HNO_3 bestimmt; ein behufs Kontrolle genommenes aliquotes Durchschnittsmuster (mit dem Gehalte von 0,062% Se[5])) bestätigte die Richtigkeit der Einzelanalysen. Die Originalsäuren wurden nun erkalten gelassen; momentan zeigte sich keine Rotfärbung, aber nach und nach kam bei sämtlichen Proben ein roter Bodensatz zum Vorschein, dessen Selengehalt nach zweiwöchentlichem Stehen separat bestimmt wurde, gleichzeitig in einem aliquoten Teile der Säuren selbst wieder der Gesamtgehalt an säurelöslichem Selen und die Richtigkeit der einzelnen Bestimmungen ebenfalls durch ein entsprechendes Durchschnittsmuster kontrolliert (0,052% Se). Nun verdünnte ich die bereits abgesetzten Säuren gleichmäßig auf 30° Bé. und ließ sie mehrere Wochen lang stehen, ebenso ein aliquotes Durchschnittsmuster. Hierbei ergab sich folgendes: die zwei stärksten Säuren (60—59° Bé.) zeigten selbst nach wochenlangem Stehen im verd. Zustande keinen Bodensatz, ebensowenig kam derselbe beim Durchschnittsmuster zum Vorschein (selbst auf Zusatz von HCl nicht), während die übrigen 6 Einzelproben (58—48° Bé.) aus je schwächeren Säuren sie herrührten, eine um so stärkere ziegelrote Fällung aufwiesen; diese wurde ebenfalls bestimmt und zwar aus der Differenz, die sich aus einer neuerlichen Untersuchung der abgesetzten verd. Säuren — durchwegs noch stark SeO_2 haltig — im Vergleiche mit den unverdünnten Proben ergab. Der Bodensatz war um so größer, je verdünnter die ursprüngliche Gloversäure war, und stammte jedenfalls von einer Selenform, die wir nicht als SeO_2 ansprechen können, da diese schon durch Verdünnung allein zum Zerfall gelangt ist. Ich will diese Form, solange das Se noch nicht zur Ausscheidung kommt, der Kürze halber vorläufig als „gebundenes" Selen bezeichnen. Diejenigen Muster, welche beim Verdünnen keinen roten Bodensatz lieferten, also die stärksten und noch schwach nitrosen, sowie das Durchschnittsmuster enthielten sämtliches Selen in Form vom SeO_2. Bei dem Durchschnittsmuster genügten demnach unstreitig die äußerst minimalen nitrosen Reste der 60 und 59er Säure, um bei der hydrolytischen Zersetzung eine Entstehung von gebundenem Selen gänzlich zu verhüten, da es auch in den anderen 6 zugemischten Proben quantitativ zu SeO_2 oxydiert wurde. In diesem Durchschnittsmuster konnte weder durch weitgehendere Verdünnung, noch auf Zusatz von Salzsäure Selen ausgefällt werden; es enthielt genau soviel SeO_2 als vor der Verdünnung (0,052% Se). Der Gehalt der schwächsten (48° Bé.) und absolut nitrosefreien Gloversäure an SeO_2 betrug zum Schlusse noch immer 0,0369% SeO_2)(0,0263% Se). Aus den qualitativen Erscheinungen und quantitativen Bestimmungen ergab sich also, daß eine ungenügend denitrierte Gloversäure sämtliches Se als SeO_2 enthält und in solcher Menge als die dem Glover zugeführte Nitrose, auf welche somit die SO_2 nicht einwirkt. Die Reduktion durch letztere ist aber selbst bei völlig denitrierter und außergewöhnlich verd. Gloversäure unvollständig, da sich in derselben immer noch beträchtliche Reste von SeO_2 vorfinden und daneben um so mehr gebundenes Selen, je verdünnter die Säure gehalten wurde. Das gebundene Selen, jedenfalls auch durch Einwirkung von SO_2 auf SeO_2 entstanden, kommt bei weiterer Verdünnung als rotes Se zur Ausscheidung; doch wird dies durch Anwesenheit geringster Reste von Nitrosylschwefelsäure verhindert, besonders wenn es zur hydrolytischen Zersetzung derselben kommt, es entsteht also diesfalls überhaupt kein gebundenes Selen, und es kann demzufolge unter gewissen Umständen im Gloverturm selbst auch Neubildung von SeO_2 erfolgen. — Das gebundene Selen ist einesteils durch sehr leichte Reduktion (Zerfall bei Verdünnung oder auf Zusatz von HCl) andererseits durch sehr leichte Oxydation charakterisiert. Ich führe z. B. noch an, daß man das Rotwerden einer Gloversäure preventive dadurch verhindern kann, daß man durch sie einen kräftigen Luftstrom bläst. Wurden jene Gloversäuren, in denen bei Verdünnung sonst Zerfall des gebundenen Selens erfolgte, sofort nach der Verdünnung mit einem ganz schwachen NO-Strome

[5]) Wo keine näheren Angaben vorhanden, erfolgte die Berechnung stets auf elementares Se und einheitshalber immer auf Schwefelsäure von 50° Bé.

Digitized by Google

behandelt, so erfolgt selbst auf Zusatz von HCl überhaupt keine Se-Ausscheidung mehr. Ich komme auf dieses Thema noch ausführlicher zurück.

Bei Aufgabe von durch Selen blutrot gefärbter Gloversäure auf den Gay-Lussacturm finden wir, daß sie nach dem Passieren des Turmes entfärbt ist. Die Analyse zeigt uns, daß bei absolut gleichbleibendem Gesamtselengehalte die nitrose Säure ausschließlich SeO_2 enthält. Anläßlich der Bildung von Nitrosylschwefelsäure wird also sämtliches Selen — sowohl das gebundene, als auch das bereits ausgeschiedene — zu SeO_2 oxydiert. Die Oxydation erfolgt, wie ich konstatieren kann, leicht und schnell. Z. B. in einem Gay-Lussacturm dem nachgewiesener Massen kaum mehr nennenswerte Absorption nitroser Gase zufällt. In unserem Falle handelt es sich beispielsweise um einen dritten Gay-Lussac, welchen sämtliche Originalgloversäure passiert, die dann nochmals auf die ersten zwei, für Absorption an und für sich vollkommen genügenden Türme aufgegeben wird.

Im Glover werden, wie dies bereits erwähnt, bestenfalls 20% des Gesamtselens zurückgehalten, der weitaus größte Teil desselben gelangt somit in die Kammern. Untersucht man nun die den Glover verlassenden nitrosen Gase, so findet man in den Eintrittsrohren zu den Kammern beträchtliche Mengen dunkelrotbraunen Selens, daneben gebundenes Selen, aber keine Spur von seleniger Säure, besonders wenn man von den anfangs aus dem Gloverturme mechanisch mitgerissenen Partien absieht. Ich hatte Gelegenheit, bei einem über 30 m langen, behufs zweckmäßiger Gasverteilung über der Hauptkammer angebrachten Eintrittsrohre vollständige Abwesenheit von seleniger Säure in den daselbst gesammelten Säureproben zu konstatieren und dies selbst bei gesteigerter Salpeterzirkulation. Die Säuremuster waren etwas verdünnter, als man sie bei Glover- oder auch Kammersäuren antrifft — etwa 48° Bé. — und allerdings auch schwach SO_2-haltig. Wenn wir es in diesem Teile des Systemes auch schon meistens mit Temperaturen zu tun haben, bei denen SeO_2 nicht mehr flüchtig ist, muß uns dennoch das gänzliche Fehlen derselben überraschen; fanden wir sie doch bei unseren Versuchen mit verschieden starken Gloversäuren, selbst bei außergewöhnlicher Verdünnung und sogar nach Durchstreichen einer viel mehr reduzierenden Region, als dies in dem durchwegs schon mit nitrosen Gasen geschwängertem Eintrittsrohr der Fall ist. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als in den die Kammern betretenden Gasen, resp. in den daselbst gesammelten Säureproben wieder starke SeO_2-Reaktion auftritt, ja meistens ist hier überhaupt nur SeO_2 enthalten, wie nachstehend näher erörtert werden soll. Knapp nach Eintritt in die Kammern — etwa bis 30 cm von der vorderen Stirnwand entfernt — findet man in der Verlängerung des Eintrittsrohres nur Se, ebenso unterhalb des Eintrittsrohres; oberhalb desselben dagegen, schon in nächster Nähe der Stirnwand, sind neben Se beträchtliche Mengen SeO_2 auffindbar, in einiger Entfernung aber nur SeO_2, die sich denn auch überall in den Kammern vorfindet, wo noch namhaftere Schwefelsäurebildung erfolgt. Im Verlaufe des ganzen Kammerbetriebes ist somit mehr oder weniger Bildung von SeO_2 vorhanden, mit Ausnahme des sogenannten Eintrittszustands, d. h. in dem Eintrittsrohr vom Glover zu den Kammern, sowie in deren vordersten Teil und daselbst besonders in den unteren Partien. Es ist schon lange bekannt, daß man elementares Se in größeren Mengen gerade im Bleischlamme der Vorkammern oder der Eintrittsseite der Hauptkammern antrifft, weniger bekannt dürfte jedoch sein — ich finde dies in der einschlägigen Literatur nirgends zum Ausdrucke gebracht —, daß bei gewöhnlicher Arbeitsweise der weitaus größte Teil des die Kammern betretenden Selens in denselben nicht als solches bestehen bleibt, sondern zu SeO_2 oxydiert wird und sowohl im Nebel als auch in den Bodensäuren größtenteils auch unzersetzt fortbesteht, falls infolge abnormaler Arbeitsweise keine entgegengesetzte Veranlassung vorherrscht.

Ich habe die diesbezüglich in den Kammern obwaltenden Verhältnisse unter schwierigsten Umständen und an Hunderten von Analysen ausführlich studiert, auch aus Gründen anderer Art. Da die zahlenmäßigen Belege mehr lokales Interesse haben und infolge der kleinen Zahlen (0,0067 bis 0,0273% Se), um die es sich meistens handelt, auch nur relative Schlußfolgerungen gestatten, will ich mich mehr auf prinzipielle Angaben beschränken. Ich mußte notgedrungen den Weg einschlagen, daß ich an verschiedenen Orten im Innern der Hauptkammern, die aus dem Nebel niedergeschlagene Säure in Glasgefäßen auffing und dann qualitativ und quantitativ untersuchte. Wenn man nun auf diese Weise — in bereits fertig gebildeter Säure — auch kein klares Bild über die wirklichen Vorgänge im Innern der Kammer erhält, so wäre dies bei Gasanalysen noch weniger möglich, da sie in unserem Falle überhaupt zu keinem Resultate geführt hätten. Außer diesen Säuremustern wurden die Boden- und Tropfsäure untersucht. — Ich hatte zwei Serien von Untersuchungen vorgenommen, die erste bei gewöhnlicher Gaszuleitung, d. h. das den Glover verlassende Gasgemisch betritt die Kammer seitlich an einer Stelle, die zweite bei Anwendung des bereits erwähnten 30 m langen Eintrittsrohres, welches durch 6 an der Kammerdecke angebrachte Stutzen das Eintrittsgas der ganzen Kammerlänge nach verteilte, wodurch Verhältnisse geschaffen wurden, welche dem Intensivverfahren sehr nahe gerückt waren. Selbstverständlich war für gleichbleibende Betriebsverhältnisse während der vergleichenden Versuche peinlichst gesorgt. — Es zeigte sich folgendes Ergebnis: Bei einfacher Gaszuleitung konnte mit Ausnahme von dem bereits erwähnten Eintrittszustand — etwa bis 3 m von der Stirnwand — in den aus Säurenebeln stammenden Proben bis ans Ende der Kammern und in allen Höhen ausschließlich nur selenige Säure nachgewiesen werden; der Gehalt der Proben an nitrosen Verbindungen variierte stark, überstieg aber den bei normaler Kammerarbeit zulässigen nicht; Proben aus verschiedenen Vertikalrichtungen zeigten, daß in ein und derselben Vertikallinie der Gehalt an SeO_2 oben etwas größer ist als in der Mitte oder nahe zur Bodensäure.

Digitized by Google

Vom Eintritt gegen den Austritt zu war eine Abnahme an SeO_2 — ziemlich gleichmäßig — zu konstatieren, was übrigens selbstverständlich ist. Im Eintrittszustand war oberhalb des Eintrittsrohres ebenfalls nur SeO_2 vorhanden, während die Proben aus den unteren Partien nahe zur vordern Stirnwand starken Se-Gehalt, in Form eines dunkelroten Absatzes, in weiterer Entfernung bis auf etwa 4 m daneben auch SeO_2 aufwiesen. In der farblosen Bodensäure selbst — ganz abgesehen vom Bleischlamme — fand ich nun überall SeO_2, ebenso in den Tropfsäuren, welch letztere jedoch nach längerem Stehen schwache Rotfärbung, also auch Vorhandensein von gebundenem Selen aufwiesen; allenfalls spielt hier auch die reduzierende Wirkung der Bleiwände eine Rolle.

Bei der geteilten Gaszuführung — ich will dies gleich als Arbeiten mit gestörter Nitrosylschwefelsäurebildung bezeichnen — waren die Eintrittszustände den vorher geschilderten analog, aber es gab eigentlich beinahe der ganzen Kammerlänge nach nur einen Eintrittszustand, denn SeO_2 allein war nur oben vorhanden; von etwa der halben Kammerhöhe angefangen gegen den Boden zu hingegen hatte sie wesentlich abgenommen und der rotgefärbte Bodensatz in den Sammelgefäßen bewies schon allein zur Genüge, daß hier überall starke Reduktion zu Se stattfand. Die Säuremuster, durchwegs bedeutend nitrosefreier als bei der vorherigen Versuchsreihe, waren meistens auch rot und braun gefärbt; diese Färbung erwies sich nicht als von Selen herstammend (siehe das bei 61,5° Bé. Gloversäure Gesagte und auch später), während die Bodensäure schon im Verlaufe des ersten Versuches — jeder dauerte 60 Stunden — überall rotgefärbt erschien und nach dem Versuche nur nahezu die Hälfte an SeO_2 erhielt als vorher.

Das Rotwerden der Bodensäure in den Hauptkammern durch ausgeschiedenes Selen bei Salpeterarmut ist ja bekannt und zeitweise sicherlich von jedem, selenhaltigen Kies verarbeitenden Praktiker mit Unbehagen beobachtet worden. Mir selbst diente in früheren Jahren öfters das Rotwerden der Kammersäure als untrügliches Warnungszeichen für herannahenden Salpetermangel, dem ehestens abgeholfen werden mußte; seit Jahresfrist hingegen arbeite ich, bei verteilter Gaszufuhr, in der Hauptkammer absichtlich mit roter Bodensäure, da hierbei nicht nur geradezu Salpetere rsparnis, sondern viele andere Vorteile eintreten, auf die ich teilweise auch in dieser Abhandlung noch eingehen werde. Erwähnt sei noch, daß die rote Bodensäure bei gewöhnlicher Arbeitsweise, falls sie tatsächlich eine Folge von Salpeterarmut ist, nach kurzer Zeit bei entsprechend erhöhter Salpeterzufuhr wieder farblos wird, d. h. das bereits ausgeschiedene Se wird anläßlich der mehr hydrolytischen Zersetzung von Nitroseresten in der Bodensäure wieder zu SeO_2 oxydiert. — Das ausgeschiedene Selen gelangt nach und nach in den Bleikammerschlamm, welcher somit je nach Gehalt des Kieses und je nach der Arbeitsweise, selbst in einem und demselben Betriebe, sehr verschiedene Mengen Se enthalten kann. Der an Se reichste Schlamm wird, wie bekannt und auch hier klargelegt, im vorderen Teile der Kammern vorgefunden.

In den Hinterkammern ist, meiner Erfahrung gemäß, weder in den schwachen Säurenebeln, noch im Schlamme Se als solches zu finden, sondern, soweit überhaupt noch namhaftere Reaktion auftritt, nur SeO_2, ebenso in der Bodensäure — es müßte denn zu gar argem Salpetermangel gekommen sein.

Ergänzungshalber will ich nun das fernere Verhalten des Se anläßlich der Konzentration von Kammersäure besprechen. Letztere enthält, wie wir gesehen haben, stets SeO_2 und Se (teils suspendiert, teils in gebundener Form); je nach Arbeitsweise in den Kammern in verschiedenem Verhältnisse. Beide Formen machen sich nun bei der Konzentration unangenehm bemerkbar, resp. sind nur schwer zu entfernen. Durch Reduktionsmittel, wie sie auch zur Zerstörung von Nitroseresten üblich sind (gut bewährt sich beispielsweise Holzkohle, welche in den Pfannen Ausscheidung und gleichzeitiges Zurückhalten des Se bewirkt), läßt sich wohl der Gehalt an SeO_2 und auch an gebundenem Se von Pfanne zu Pfanne etwas verringern, doch geht andererseits bei den höheren Konzentrationsgraden das ausgeschiedene Se, dessen wirksame Filtration hier schwer möglich, wieder in Lösung, so daß man schließlich in der konz. Säure kaum weniger Gesamtselen findet, als in der ursprünglichen Kammersäure zugeführt wurde. Das Se verflüchtigt sich nämlich trotz der hohen Temperaturen der letzten Pfannen (150—160°) in diesen gar nicht; es erfolgt erst bei ungefähr 170°, also bereits im ersten der eigentlichen Konzentrationsapparate eine schwache Sublimation; daselbst beginnt nun andererseits die Lösung des Se in der nunmehr schon ziemlich starken Schwefelsäure, wobei vorerst die grün färbende Verbindung $SeSO_3$ entsteht, welche schließlich, wenn man die Konzentration über 96,5% Monohydrat treibt, größtenteils unter SO_2-Entwicklung wieder in SeO_2 übergeht, ohne daß anläßlich dieser Umwandlungen namhaftere Mengen des Selens ausgetrieben werden könnten. Es erklärt sich hieraus, daß bei Konzentration selenhaltiger Kammersäure die gewöhnliche technische 66er grüngefärbt, die höher konzentrierte aber farblos ist; erstere enthält vorwiegend $SeSO_3$, letztere meistens nur mehr SeO_2. Die Grünfärbung einer konz. Säure ist noch bei einem Gehalte von 0,001% Se gut bemerkbar und auch bei Verdünnung das sich ausscheidende rote Se bei diesem Gehalte noch mit freiem Auge zu erkennen. — Trotz zahlreicher Nachfragen konnte ich nicht ermitteln, welche von den beiden Selenverbindungen ($SeSO_3$ oder SeO_2) bei der Verwendung der konz. Säure schädlicher ist; für den Schwefelsäurefabrikanten ist jedenfalls das launenhafte grüne Se viel unangenehmer, als die SeO_2, da ersteres als solches, noch mehr aber bei seiner Ausscheidung starke Mißfärbungen verursacht; es genügt oft eine lokale Verdünnung — sei es durch oberflächliche Wasseranziehung oder falls beispielsweise in einem nicht ganz trockenen Gefäße die ersten Partien zugegossener Schwefelsäure verdünnt werden —, um das ganze Quantum

Digitized by Google

Säure durch suspendiertes Se **ständig** blutrot zu färben, da das einmal ausgeschiedene Se erst bei höherer Temperatur wieder gelöst werden könnte. — In **konz.** Schwefelsäure beginnt die Lösung des Selens — Grünfärbung durch entstehendes $SeSO_3$ — erst bei ungefähr 65°, unter schwacher SO_2-Entwicklung, wobei gleichzeitig immer auch schon etwas SeO_2 gebildet wird, bei etwa 140° ist die Lösung beendigt; namhaftere Oxydation zu SeO_2 und stärkere SO_2-Entwicklung beginnt bei ca. 210°; sie ist bei Temperaturen von 260—280°, nachdem vorher plötzlich starke Temperaturerhöhung erfolgt, vollständig, d. h. alles Se ist in SeO_2 übergeführt und die Säure **entfärbt**.

Die soeben geschilderten Verhältnisse lassen sich **oft** in sehr guter Weise auch durch die beim Konzentrieren **überdestillierenden** Säuren kontrollieren. Wird auf 97 procentige Säure gearbeitet und hierzu beispielsweise eine Anlage mit 3 Konzentrationskesseln verwendet, so finden wir beim Eintrittskessel in der Destillatsäure gar kein Selen (wohl aber als schwachen grauen Beschlag im Innern des kühler gehaltenen Destillations**helms**), ebensowenig enthält das stärkste Destillat des Austrittskessels Se oder selenige Säure, hingegen zeigt die Destillatsäure des **mittleren** Apparates beim Stehen mehr oder weniger rote Fällung, sicherlich ebenfalls vom gebundenen Se herstammend. Während der sukzessiven Oxydation hat sich also anfänglich, solange die schwache Säure überhaupt noch kein Lösungsvermögen für Se hatte, Se als solches sublimiert; hierauf begann die Lösung (Grünfärbung) und gleichzeitig Oxydation des Se unter teilweisem Entweichen einer **gasförmigen** Selenverbindung, die im verdichteten Destillat erst nachträglich ausfiel, während bei Beendigung der Konzentration sämtliches Se in SeO_2 übergeführt war und als solches nicht mehr überdestillierte. (Bei sehr hohem Konzentrationsgrade könnte wohl auch etwas selenige Säure unzersetzt überdestillieren.)

Selensäure, H_2SeO_4, welche für vergoldete Platinapparate sehr gefährlich werden könnte (**Lenherr**[6]), bildet sich hierbei nicht. Laboratoriumsversuche zeigten mir, daß Se oder dessen niedrige Oxyde, in konz. Säure gelöst, weder Gold, noch Platin merklich angreifen; trotzdem kann ich auf Grund praktischer Erfahrung nicht umhin, einen Teil der in Praxi konstatierten **Platinabnutzung** auf den Selengehalt der Säure zurückzuführen; die Abnutzung hat sich beispielsweise im letzten Jahre auf $^1/_3$ reduziert, seitdem, als Folge der bereits erwähnten Gasverteilung, nahezu selenfreie Kammersäure zur Konzentration gelangt; letztere enthielt allerdings auch viel geringere Spuren von Nitrosylschwefelsäure als vorher, doch wurde einer möglichst vollständigen Zerstörung derselben vor Eintritt in den Platinapparat **stets** größte Aufmerksamkeit gewidmet.

Konz. Schwefelsäure verliert ihr Lösungsvermögen für Se, falls sie vorsichtig und unter **Abkühlung** verdünnt wird, bei einem Gehalte von 84,5% Monohydrat; es ist in dieser Beziehung somit das **Doppelhydrat**, $H_2SO_4 . H_2O$, als Grenze aufzufassen. R. **Webers**[7]) Angaben decken sich nicht ganz mit meinen Untersuchungen, wohl deswegen, weil bei mäßiger Temperaturerhöhung der Zerfall schon bei etwas höherer Konzentration der Säure beginnt.

Die Streitfrage zwischen den älteren Forschern **Magnus**[8]) und **Fischer**[9]), ob es sich um eine einfache Lösung oder gleichzeitige Oxydation des Selens anläßlich Behandlung mit Vitriolöl handelt, hatte **Weber** durch die Verbindung $SeSO_3$ erklärt, eine Erklärung die in dieser einfachen Form nicht ausreichend ist.

(Schluß folgt.)

6) J. Am. Chem. Soc. **24**, 354 (1902).

7) **Poggendorffs** Ann. **156**, 531 und J. prakt. Chem. [2] **25**, 218.

8) **Poggendorffs** Ann. **10**, 491 u. **14**, 328.

9) **Poggendorffs** Ann. **12**, 153 u. **67**, 411.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905.

Von Dr. W. **Fahrion**.

(Schluß von S. 993.)

Fettoxydation, Firnischemie.

Ein in einer Lampe zurückgebliebener Rest **Rüböl**[94]) hatte sich im Lauf mehrerer Jahre stark oxydiert. Die Veränderungen bestanden in einer beträchtlichen Erhöhung der Dichte und der Viskosität, in einer Erniedrigung der Jodzahl und des Flammpunkts. Dagegen betrug der Gehalt an freien Fettsäuren nur 2,8%. Das oxydierte Öl war in Petroläther schwerer, in Alkohol leichter löslich als frisches Öl. — **Sherman** und **Falk**[95]) haben ihre Untersuchungen über den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die analytischen Konstanten fetter Öle fortgesetzt. Sie vertreten die Ansicht, daß analog wie bei der Jodzahlbestimmung 2 Jodatome, bei der atmosphärischen Oxydation 2 OH-Gruppen von jeder Doppelbindung addiert werden (*Wo soll denn der H herkommen? D. Ref.*) Entsprechend dem Verhältnis OH: J geht einer Erhöhung des spez. Gew. um 0,001 eine Abnahme der Jodzahl um 0,8 parallel. Der Brechungsindex wächst mit dem spez. Gew., aber nicht in gleichem Maße. Wenn ein Öl eine niedrige Jodzahl, ein niedriges spezifisches Brechungsvermögen bei hoher Refraktionszahl und ein hohes spez. Gew. zeigt, so kann man annehmen, daß ein oxydiertes Öl vorliegt. — **Procter** und **Holmes**[96]) haben interessante Versuche über die Oxydation von Ölen (Trane, Leinöl, Rüböl, Baumwollsamenöl, Olivenöl, Rizinusöl, Oleïn, Schmalzöl) angestellt, indem sie bei 100° Luft in dieselben einbliesen und von Zeit zu Zeit Proben untersuchten. Der Oxydationsprozeß ist kompliziert. Bei einigen Tranen blieb die Jodzahl mehrere Stunden konstant, während Dichte und Refraktionszahl schon zunahmen. Demnach müßte der O zunächst einfach gelöst oder in anderer Form vom Öl zurückgehalten

94) Chem. Revue **12**, 220 (1905).

95) J. Am. Chem. Soc. **27**, 605 (1905).; vgl. den Bericht für 1903.

96) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1287 (1905); nach gütigst eingesandtem Separatabdruck.

werden, ehe die Doppelbindungen überhaupt in Reaktion treten. In anderen Fällen, z. B. beim Rizinusöl, trat in den ersten Stunden überhaupt keine Reaktion ein, während sie nachher sehr lebhaft wurde. Ferner ist die Erhöhung der Dichte und Refraktion nicht immer proportional der Erniedrigung der Jodzahl. (*Sehr zu bedauern ist, daß Procter und Holmes nicht auch den Gehalt an petrolätherunlöslichen Oxysäuren bestimmt, bzw. sein Ansteigen verfolgt haben. D. Ref.*) — Richardson und Hanson[97]) haben einen Apparat konstruiert, in welchem Öle bei bestimmten Temperaturen der Einwirkung eines ebenso heißen Luftstroms ausgesetzt werden. Die größten Veränderungen zeigt das Leinöl; Viskosität und Refraktion steigen in demselben Verhältnis, auch der Schmelzpunkt der Fettsäuren steigt, die Jodzahl fällt beträchtlich. Zum Schluß entstehen harte, in Äther unlösliche Substanzen. (*Linoxyn! D. Ref.*) Baumwollsamen- und Olivenöl zeigten, wenn auch sehr abgeschwächt, ähnliche Erscheinungen. Die Verff. glauben, daß die Veränderungen in erster Linie durch Polymerisation, erst in zweiter durch Oxydation veranlaßt werden. — Zum Nachweis von geblasenen fetten Ölen in Mischungen mit Mineralöl benutzt J. Marcusson[98]) folgendes. Die in üblicher Weise abgeschiedenen Fettsäuren sind in Petroläther teilweise unlöslich und geben eine Reichert-Meißlzahl. Die Viskosität des abgeschiedenen Mineralöls ist beträchtlich geringer als diejenige des Gemisches. Zur Unterscheidung von geblasenem Rüb- und Baumwollsamenöl kann der Umstand dienen, daß die Fettsäuren des ersteren viel weniger feste Abscheidungen und ätherunlösliche Bleiseifen liefern als diejenigen des letzteren. — Molinari und Soncini[99]) haben gefunden, daß beim Einleiten von Ozon in Öle für jede Doppelbindung 1 Mol. Ozon addiert wird. Sie hoffen, auf Grund dieses Befunds eine neue Konstante, die der Jodzahl analoge Ozonzahl, einführen und umgekehrt ungesättigte Öle zur quantitativen Bestimmung des Ozons in Gasgemischen benutzen zu können. (*Beide Hoffnungen dürften sich als trügerisch erweisen, weil die Öle außer Ozon auch gewöhnlichen Sauerstoff absorbieren, und weil die Absorption — voraussichtlich auch beim Ozon — niemals bis zum völligen Verschwinden der Jodzahl geht. D. Ref.*)

Zum Kapitel Fettoxydation gehört auch das Problem der Ranzigkeit. J. Klimont[100]) hielt darüber einen sehr lehrreichen Vortrag, aus welchem folgendes erwähnt sei. Die Substanzen, welche den ranzigen Geschmack veranlassen, können nur Alkohole, Äther, Aldehyde, Säuren oder Ester sein. Für ihre Bildung kommt nur in Betracht die hydrolytische Spaltung der Ester, der Abbau und die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren. Zur Aldehyd- und Säurebildung kann unter Umständen auch das abgespaltene Glycerin beitragen, doch dürfte es für den Ranzigkeitsprozeß kaum von großer Bedeutung sein. Die hydrolytische Spaltung der Ester und der Abbau der ungesättigten Fettsäuren können neben einander verlaufen, sie müssen es aber nicht. Die erstere wird hauptsächlich durch Enzyme oder Eiweißkörper verursacht, wo solche fehlen, geht sie nur langsam vor sich. Besonders bei Fetten, welche die Glyceride niedrig molekularer Fettsäuren enthalten, kann der Spaltungsprozeß allein Ranzigkeit veranlassen. Die Aldehydreaktion (mit m-Phenylendiamin) allein ist noch kein Beweis für die Ranzigkeit, sie zeigt nur an, daß der Abbauprozeß begonnen hat. Umgekehrt kann z. B. Kokosfett ranzig sein, ohne daß es die Aldehydreaktion gibt. Beim Butterfett ist ein Herbeiführen der Ranzigkeit lediglich durch die stickstoffhaltigen Bestandteile nicht ausgeschlossen. Der Ranzigkeitsprozeß wird begünstigt durch die Gegenwart von Wasser und Bakterien, welch letztere zumeist stickstoffhaltige Nährstoffe (Eiweiß, Schleim usw.) vorfinden, ferner durch die Einwirkung des Lichts. Wenn das Kokosfett leichter ranzig wird als das Olivenöl, trotzdem es weniger Triolein enthält, so ist das wahrscheinlich so zu erklären, daß bei ersterem das Triolein sich über die ganze Masse des Fettes verteilt, so daß es dem Luftsauerstoff mehr Angriffspunkte bietet, als wenn es in großer Menge vorhanden wäre. Trotzdem werden im allgemeinen die Fette um so leichter ranzig werden, je mehr sie ungesättigte Fettsäuren enthalten. Wenn dies manchmal nicht empfunden wird, so kann dies daran liegen, daß es für die Geruchsempfindung eine Grenze gibt. Wenn trocknende Öle nicht ranzig werden, so liegt dies daran, daß der Oxydationsprozeß überwiegt. Kakaofett widersteht vielleicht deshalb dem Abbauprozeß stark, weil das Ölsäureradikal an der mittleren OH-Gruppe des gemischten Glycerids sitzt und durch die äußeren gesättigten Fettsäureradikale geschützt wird. — Auch M. Winckel[101]) äußerte sich wiederholt über den Ranzigkeitsprozeß, ohne wesentlich Neues beizubringen. Für die Hauptsache hält er die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Ölsäure, bei der Butter kommen noch spezielle Ursachen in Betracht. Die Aldehyde, welche die Kreissche Reaktion bedingen, stammen nicht aus dem Glycerin, sondern aus der Ölsäure. Ihr Auftreten fällt aber mit dem Eintreten der Ranzigkeit nicht zusammen, die Reaktion versagt bei ranziger Butter und ranzigem Kokosfett, tritt dagegen bei belichteten, aber noch nicht ranzigen Ölen auf. Man verläßt sich daher besser auf die Sinnenprüfung.

Nach L. E. Andés[102]) kann das Leinöl ohne Schädigung Kältegraden bis 25° ausgesetzt werden. — Wie das Holzöl kann auch Leinöl unter Umständen giftig wirken[103]). Entweder enthalten die Samen auch solche des Taumellolchs oder ein Glykosid, das Blausäure abspaltet. C. Niegemann[104]) hat sich wiederum mit dem „Leinölschleim" beschäftigt. Er hält zwar die Angaben von Thompson (vgl. den Bericht

[97]) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 315 (1905).

[98]) Mitt. d. Kgl. Mat. Prüf.-Amt **23**, 45 (1905).

[99]) Ref. Chem.-Ztg. **29**, 715 (1905); diese Z. **18**, 1983 (1905).

[100]) Ref. Chem. Revue **12**, 160 (1905).

[101]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 90 (1905); Apothekerztg. **20**, 690 (1905); Chem.-Ztg. **29**, 853 (1905).

[102]) Chem. Revue **12**, 79 (1905).

[103]) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 199 (1905).

[104]) Chem.-Ztg. **29**, 466, 898 (1905); D. R. P. 163 056.

Digitized by Google

für 1903) für richtig, sofern sie sich auf die petrolätherunlösliche Substanz beziehen. Er findet aber, daß gegen 80% der „Schleimstoffe" in Petroläther löslich sind, und daß man beim Extrahieren von Leinsamenmehl mit Petroläther ein Öl gewinnt, das bis zu 1/3 Schleim- oder Eiweißkörper enthält. Bei der Prüfung auf diese Körper empfiehlt er, nach dem Erhitzen einige Tage stehen zu lassen, weil der Niederschlag manchmal erst später erscheint. Zur technischen Entschleimung läßt er die Öle gefrieren und filtriert sie unterhalb 0°. Er schlägt vor, auch zur Firnisbereitung nur „Lackleinöl" zu verwenden. (*Schon Weger hat darauf hingewiesen, daß der Schleimniederschlag zwar nach viel aussieht, daß aber tatsächlich seine Menge nur eine geringe ist, indem er auch Öl mit niederreißt. Des weiteren hat Fendler mit Recht betont, daß man einen in Petroläther löslichen Eiweißkörper bis heute nicht kennt. D. Ref.*) — Als Ersatzmittel für Leinöl empfiehlt J. Pietrusky[105]) gereinigten Menhadentran, M. Smith[106]) eine Auflösung von mit H_2SO_4 behandeltem Kolophonium in Mineralöl, W. Gomilewski[107]) empfiehlt den Anbau der Lallemantia, einer sehr anspruchslosen und wenig empfindlichen Pflanze, deren Samen gegen 60% eines stark trocknenden Öls liefern. (*Benedikt-Ulzer gibt für das Lallemantiaöl die Jodzahl* 162,1 *an. D. Ref.*) — Aus einem Artikel über das chinesische Holzöl[108]) sei erwähnt, daß es das Leinöl niemals ganz ersetzen, sondern ihm nur beigemischt werden kann. Zur Beseitigung des schlechten Geruchs hat sich nur das Durchleiten von Luft bei 50° bewährt. Will man dem Holzöl Sikkative einverleiben, so darf es nicht über 180° erhitzt werden, weil es sonst gallertartig erstarrt. Nach W. Traine[109]) läßt sich übrigens dieser Übelstand vermeiden durch Zusatz einer geringen Menge Kalk, Alkali oder Alkalicarbonat.

Treumann[110]) hat eine Reihe von Grundsätzen für die Begutachtung von Leinölfirnissen aufgestellt. L. v. Schmoelling[111]) teilt mit, welche Anforderungen das russische Marineministerium an Leinölfirnisse stellt, und wie letztere untersucht werden. W. Lippert[112]) findet, im Gegensatz zu einer Angabe von Benedikt-Ulzer, die Reaktion Storch-Morawski zum Nachweis von Harz und Harzöl im Leinölfirnis geeignet. Es entstehen rote bis blaue Färbungen. Auch bei Gegenwart von Tran entsteht eine Rotfärbung. Trane sind als Leinölsurrogat durchaus zu verwerfen, weil sie beim Versetzen mit Sikkativen starke Niederschläge geben, und weil sie die Anstriche trübe und sehr lange klebrig machen. Beim Trocknen der Firnisse sollten die atmosphärischen Verhältnisse mehr berücksichtigt werden. Versuche ergaben, daß Leinöl und Hanföl (ohne Sikkativ) an trockener Luft rascher trocknen als an feuchter. — A. Tixier[113]) hat Versuche über die Lackfabrikation angestellt und dabei auch seine Ansichten über die Veränderungen des Leinöls beim Erhitzen mit und ohne Luftzutritt mitgeteilt. Im letzteren Falle erleidet das Leinöl selbst bei 300° keinen Gewichtsverlust, Säure- und Verseifungszahl ändern sich nur wenig, dagegen steigen das spez. Gew. und die Konsistenz. Tixier vergleicht den Prozeß einer Aldolkondensation. (*Dagegen ist einzuwenden, daß das Leinöl keine Aldehydgruppen enthält, und daß auch die Carboxylgruppen durch Glycerinradikale abgesättigt sind. Viel näher liegt daher die Annahme einer Polymerisation auf Grund der doppelt gebundenen C-Atome. D. Ref.*) Beim Erhitzen des Leinöls unter Luftzutritt, eventuell nach Zusatz von Trockenmitteln, steigen außer der Dichte und der Konsistenz auch die Säure- und Verseifungszahl. Es entstehen saure, in Alkohol leicht lösliche und neutrale, in Alkohol schwer lösliche Substanzen, außerdem H_2O, CO_2 und Ketone. In der Praxis gehen beide Prozesse nebeneinander her, doch ist das Kondensationslinoxyn von dem Oxydationslinoxyn verschieden, ersteres verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen leicht, letzteres nicht. (*Auf den Unterschied zwischen polymerisiertem und oxydiertem Leinöl habe ich schon vor Jahren*[114]) *hingewiesen. D. Ref.*) Die Kopale nehmen das veränderte Leinöl direkt proportional seinem Oxydationsgrad, umgekehrt proportional seinem Kondensationsgrad auf.

Zur Prüfung löslicher Trockenmittel wird ein Verfahren empfohlen[115]), welches den Verhältnissen der Technik tunlichst nachgebildet ist. Das Sikkativ wird in Leinöl gelöst und alsdann Luft eingeleitet, bis ein spez. Gew. von 0,943—0,945 erreicht ist. Das Sikkativ ist das beste, von dem die geringste Menge zur Erzielung der gewünschten Trockenkraft genügt. Auch L. E. Andés[116]) meint, daß bei Beurteilung der modernen Sikkative nur die praktische Prüfung maßgebend ist. Ein gutes Sikkativ soll einen klaren, möglichst farblosen, sich nicht verdickenden Firnis ohne Niederschlag liefern, welcher in höchstens 15 Stunden trocknet. — Anstatt die Trockendauer eines Anstrichs mit dem Finger zu prüfen, will E. Bandow[117]) hierzu kleine Papierstreifen benutzen, welche in Zeiträumen von 1/2 Stunde aufgelegt werden. Wenn sie sich abheben lassen, ohne daß Teilchen des Anstrichs daran haften bleiben, ist letzterer trocken. Zur Prüfung auf Elastizität werden Streifen von Zeichenpapier 2—3 mal mit dem betreffenden Anstrich bestrichen und jedesmal gut getrocknet. Dann knifft man die Streifen je 2 mal rückwärts und vorwärts, bedeckt sie mit einer Glasplatte und beschwert diese 24 Stunden lang mit einem Zweikilogewicht. Die Knifftstellen dürfen hierauf keine Risse zeigen. — C. P. Dudley[118]) will Firnisanstriche auf ihre Wasserdurchlässigkeit dadurch prüfen, daß er auf einer reinen

105) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 438 (1905).
106) Ref. Chem. Revue **12**, 142 (1905).
107) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 212 (1905).
108) Chem. Revue **12**, 87 (1905).
109) D. R. P. 161 941.
110) Z. öff. Chem. **11**, 451 (1905).
111) Chem.-Ztg. **29**, 56 (1905).
112) Chem. Revue **12**, 4 (1905); diese Z. **18**, 94 (1905).
113) Chem. Centralbl. 1905, II, 722.
114) Diese Z. **5**, 171 (1892).
115) Chem. Revue **12**, 86 (1905).
116) Chem. Revue **12**, 261 (1905).
117) Chem.-Ztg. **29**, 990 (1905).
118) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 218 (1905).

Digitized by Google

Glasplatte eine Lösung von Dextrin in wässerigem Alkohol verdunsten läßt und den zurückbleibenden Fleck mehrmals mit dem Firnis überstreicht, so daß letzterer nach dem Auftrocknen über den Fleck hinausreicht. Hierauf wird die Glasplatte 12 Stunden in Wasser gelegt. Wenn letzteres von der Firnisschicht durchgelassen wird, so bilden sich in der Dextrinschicht dunkle, auf der Rückseite der Glasplatte erkennbare Stellen. Leinöl allein gab stets einen durchlässigen Anstrich, was Dudley auf das Entweichen von CO_2 während des Trockenprozesses zurückführt. Er hält für die besten Anstriche diejenigen, die beim Auftrocknen keine chemischen Veränderungen erleiden. (*Derartige ideale Anstriche dürften kaum existieren. D. Ref.*) — Bei der Prüfung des Linoleums hat nach H. Ingle[119]) die chemische Untersuchung wenig Wert, wichtig ist dagegen die Aufnahmefähigkeit für Wasser.

Fettspaltung.

J. Lewkowitsch[120]) führt als einen neuen Beweis für seine Theorie der stufenweisen Verseifung eine Arbeit von H. Mastbaum[121]) an, welcher in Olivenölen aus längere Zeit aufbewahrten Früchte ein starkes Ansteigen der Säure- und der Acetylzahl konstatierte. Da die Jodzahl konstant blieb, so kann die Erhöhung der Acetylzahl lediglich durch Di- und Monoglyceride veranlaßt sein. — Auch R. Kremann[122]) glaubt, daß die Verseifung mehrwertiger Ester stufenweise verläuft. Er hat Versuche über die Spaltung von Benzoesäureäthyl- und Essigsäureamylester mit wässeriger und alkoholischer Natronlauge angestellt und kommt zu dem Resultat, daß ganz allgemein die Ester mehrwertiger oder hochmolekularer einwertiger Alkohole durch die Lösung eines Alkohols mit niedrigerem Molekulargewicht in die stärker dissoziierten Ester des letzteren sich umwandeln unter dem Einfluß von NaOH als Katalysator. — Über die biologische Fettzersetzung macht O. Rahn[123]) folgende Angaben. Es sind nur wenige Bakterien bekannt, welche Fett verzehren können, bei Schimmelpilzen ist diese Eigenschaft häufiger. Stickstoffhaltige Nährstoffe müssen stets vorhanden sein, in einigen Fällen genügt NH_3. Das Glycerin wird immer zuerst aufgezehrt: die Säurezahl steigt. Ferner werden merkwürdigerweise alle Fette ohne Ausnahme gleichmäßig verzehrt, nur die Schimmelpilze zeigen eine Vorliebe für die niedrigeren Fettsäuren. Die Oxydation der Fettsäuren scheint eine vollständige zu sein, nur bei der Ölsäure entsteht als sekundäres Produkt Buttersäure, welche aber auch aus dem Glycerin oder aus Peptonen stammen kann. Eine anaerobe biologische Fettzersetzung findet niemals statt.

Um bei der technischen Fettspaltung stets helle Fettsäuren zu erhalten, empfiehlt sich nach C. Stiepel[124]) die vorherige Entfernung der Eiweißkörper durch Natronlauge oder Hefe und der Eisensalze durch Bleicherde. — Gegenüber den modernen Fettspaltungsverfahren tritt B. Lach[125]) für das bewährte Autoklavenverfahren in Verbindung mit der Fettsäuredestillation ein. — S. W.[126]) empfiehlt das Twitchellsche Verfahren auch für kleinere Betriebe und errechnet 4 Mark Mehrnutzen für 100 kg Ansatz. Die Fette sind mit H_2SO_4 vorzureinigen. — P. Krebitz[127]) äußerte sich nunmehr auch selbst über sein neues Spaltverfahren. Die Hauptschwierigkeit ist das Auswaschen des Kalkniederschlags, welcher immer Seife mit reißt, mit heißem Wasser bzw. verd. Sodalösung. Diese Schwierigkeit tritt besonders dann auf, wenn der Kalk MgO, und die Fette viel Leim- oder Eiweißkörper enthalten. Bei Baumwollsamenöl und Knochenfett empfiehlt sich eine Vorbehandlung mit Kalk oder Lauge, die Seife fällt alsdann viel heller aus. Eine richtig hergestellte Seife enthält höchstens 0,1% CaO, die als Zwischenprodukt erhaltene Kalkseife höchstens 0,25% Glycerin. Das gefällte $CaCO_3$ wird am besten als Düngemittel verwendet, es ist aber vorher genau zu analysieren. (*Dabei ist aber ein „Auskochen" mit Normalsalzsäure nicht zu empfehlen. Für angehende Erfinder ist die Schilderung der Schwierigkeiten, mit welchen Krebitz zu kämpfen hatte, sehr instruktiv und der Rat, mit einer Neuheit erst nach vollständiger Durcharbeitung hervorzutreten, sehr beherzigenswert. D. Ref.*) — E. Hoyer[128]) machte weitere Mitteilungen über die fermentative Fettspaltung. Anstatt Rizinussamen wird neuerdings ein Extrakt aus denselben mit wesentlich höherem Fermentgehalt verwendet. Die „Mittelschicht" wird dadurch verringert und kann eventl. zusammen mit der Fettsäure auf Seife verarbeitet werden. Fette, welche viel Eiweiß oder Schleim enthalten, werden zweckmäßig vor der Spaltung durch Erwärmen mit 1% konz. H_2SO_4 oder Natronlauge „geläutert". Als „Aktivator" setzt man 0,15—0,20% des Ansatzes an $MnSO_4$ zu. Die Ansatztemperatur darf nicht über 42° betragen, weil durch den Spaltprozeß eine Erwärmung um 2—3° stattfindet, und weil das Ferment durch Wasser von 44° und darüber zerstört wird. Aus diesem Grunde läßt sich Hammeltalg (Schmelzpunkt 44°) für sich allein überhaupt nicht spalten. Das Mischen geschieht durch Einblasen von Luft, die Trennung der Schichten nach vollendeter Spaltung durch H_2SO_4. — E. Lombard[129]) und M. Nicloux[130]) behaupten, daß die fermentative Fettspaltung auch in neutraler Lösung gelingt Ersterer verwendet an Stelle von Essigsäure Essigester, letzterer außer seinem Cytoplasma[20]) $CaSO_4$ oder $MgSO_4$. — Während nach Connstein, Hoyer und Wartenberg

---

119) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1197 (1904); diese Z. **18**, 1107 (1905).

120) Nach gütigst eingesandtem Separatabdruck aus Meyers Jahrbuch der Chemie für 1904.

121) Chem. Revue **11**, 66, (1904).

122) Wiener Monatshefte **26**, 315, 783 (1905).

123) Chem. Centralbl. 1905, II, 911.

124) Seifenfabrikant **25**, 526 (1905); diese Z. **18**, 1984 (1905).

125) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 126 (1905).

126) Seifenfabrikant **25**, 1241 (1905).

127) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 893 (1905).

128) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 509 (1905); diese Z. **18**, 1984 (1905).

129) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 475 (1905).

130) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 398 (1905).

(vgl. den Bericht für 1902) gekeimter Rizinussamen nicht stärker fettspaltend wirkt als Preßkuchen, stellten Dunlap und Seymour[131]) fest, daß Leinsamen und Erdnüsse, welche an sich kaum fettspaltend wirken, bei der Keimung Lipasen bilden. Allerdings sind die letzteren sowohl unter sich als von denjenigen des Rizinussamens verschieden. — K. Braun[132]) impfte Kaninchen mit einem Auszug aus Abrussamen und erhielt so einen Antikörper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur das Fettspaltungsvermögen obiger Samen vermindert. — Fettspaltende Fermente wurden isoliert aus dem Fliegenpilz[133]), aus der Pankreasdrüse[134]), aus der Magenschleimhaut[135]). Im Einklang hiermit konstatierte A. Zinsser[136]), daß im Magen über 25% einer eingeführten Fettemulsion gespalten werden.

Seifen.

Gegenüber Behauptungen, daß der Seife eine desinfizierende Wirkung überhaupt nicht zukomme[20]), betont A. Rodet[137]), daß sie zweifellos antiseptisch wirkt. Schon in 1%iger Lösung tötet sie gewisse Pilze, in 5%iger und in warmer Lösung ist sie noch beträchtlich wirksamer. — Auf die interessanten Ausführungen F. Kraffts[138]) über die Zustände in Seifenlösungen sei verwiesen. — Über die Bestimmung der Fettsäuren in Seifen nach der altbekannten Methode: Abscheidung des Fettsäurekuchens durch Mineralsäure nach Zusatz gewogener Mengen Wachs oder Paraffin äußerten sich G. Krüger[139]), O. Steiner[140]), O. Geisel[141]). (*Die von letzterem angegebene Vorschrift dürfte für den praktischen Seifensieder die empfehlenswerteste sein. D. Ref.*) — Für genaue Untersuchungen genügt die Methode natürlich nicht, wie Steiner und P. Heermann[142]) hervorheben. Letzterer empfiehlt die Hehnersche Originalmethode, ersterer Ausschütteln der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung mit Äther. — K. Braun[143]) empfiehlt zum qualitativen Nachweis von freiem Alkali in Seifen eine alkoholische Lösung von $HgCl_2$ oder Phenolphtalein, zur quantitativen Bestimmung, gemeinschaftlich mit dem Wassergehalt, Trocknen im Schrank unter Abhaltung der Luftkohlensäure durch Natronkalk, Lösen in möglichst wenig Alkohol und Titrieren. — Zum Nachweis von Kalium neben Natrium in neutraler Lösung, kann nach E. P. Alvarez[144]) eine frisch bereitete 5%ige Lösung von Amidonaphtolnatriumsulfonat dienen, zum Nachweis von Soda (z. B. im Ätznatron und Bicarbonat) nach C. Reichardt[145]) pikrinsaures Natrium. — Zur Bestimmung von Kolophonium in Seifen hat R. E. Divine[146]) die bekannte Twitchellsche Methode in der Weise abgeändert, daß er die Veresterung der Fettsäuren durch alkoholische HCl in Verbindung mit $ZnCl_2$ vornimmt. — Über den Nachweis von Wasserglas in Seifen berichtete A. Hussein[147]), über Nachweis und Bestimmung des Kaseins H. Wolf[148]). — Die Seife für das russische Militär[149]) darf nicht mehr als 0,4% freies Alkali, 38% Wasser und 5% Beimischungen (Wasserglas, Kreide usw.), eine gute Textilseife soll nach F. A. Gérard[150]) mindestens 62% Fettsäuren und höchstens 0,6% Neutralfett bzw. 1,0% Unverseifbares enthalten. — Als eine wesentliche Verbilligung der Carbonatverseifung empfiehlt M. C. Ferrier[151]), an Stelle von Soda das feuchte Bicarbonat zu verwenden, wie es als Zwischenprodukt der Ammoniaksodafabrikation gewonnen wird. Die abgespaltene CO_2 wird wiedergewonnen. — C. Stiepel[152]) bespricht die Anwendung der Destillatfette für die Seifenfabrikation. Sie ist nur zu empfehlen bei Produkten, welche nicht mehr als 1% Wasser und Schmutz und 1% Unverseifbares enthalten. Dies trifft nur bei den Destillatfetten aus Knochenfetten, sowie aus städtischen Abwässern und Fäkalien zu. Im letzteren Falle stört aber ein unangenehmer Geruch, der auch den Seifen noch anhaftet. Dasselbe gilt von den Naphtencarbonsäuren[153]) (Anfall in Baku 30 000 t jährlich) und von den Fischfetten. Daß der Fischgeruch durch NH_3, Terpentinöl, Mirbanöl verdeckt werden könne, bestreitet G. L. Sandberg[154]). G. Lutz[155]) empfiehlt Reisöl, das fast gar kein Glycerin mehr enthält, zur Herstellung von Schmierseifen. — Nach K. Braun[156]) ist ein Überfetten der Seife nicht geeignet, die schädliche Wirkung freien Alkalis auf die Haut zu verhindern, dagegen ein Zusatz von Eiweiß, Pflanzenschleim oder Gummi. — H. Lenicque[157]) verwendet für denselben Zweck Borsäure, welche das überschüssige Alkali durch Umwandlung in Borax unschädlich machen soll. — Hilde[158]) empfiehlt die Herstellung saurer Seifen in der Art, daß der fertigen Seife 8—10% Olein zugemischt werden. In Wasser muß die saure Seife vollkommen löslich sein. — Die reinigende Wirkung der Seife wird beträchtlich erhöht durch einen Zusatz von Asbest[159]), die desin-

131) J. Am. Chem. Soc. **27**, 935 (1905).
132) Chem.-Ztg. **29**, 34 (1905).
133) J. Zellner, Chem.-Ztg. **29**, 351 (1905).
134) A. Kanitz, Z. physiol. Chem. **47**, 482 (1905).
135) A. Fromme, Chem. Centralbl. 1905, II, 836.
136) Chem. Centralbl. 1905, II, 839.
137) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 168 (1905).
138) Diese Z. **18**, 857 (1905).
139) Chem.-Ztg. **29**, 516, 698 (1905).
140) Chem.-Ztg. **29**, 574 (1905).
141) Chem.-Ztg. **29**, 592 (1905).
142) Chem.-Ztg. **29**, 623 (1905).
143) Diese Z. **18**, 573 (1905).
144) Chem. News **92**, 146 (1905).
145) Pharm. Centralh. **46**, 53 (1905).
146) Chem. Centralbl. 1905, I, 1574.
147) Chem. Centralbl. 1905, II, 81.
148) Chem. Centralbl. 1905, I, 1746.
149) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 138 (1905).
150) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 488 (1905).
151) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 271 (1905).
152) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 357 (1905).
153) R. Wischin, Chem.-Ztg. **28**, 814 (1904).
154) Chem.-Ztg. **29**, 1234 (1905).
155) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 738 (1905).
156) Seifenfabrikant **25**, 998 (1905).
157) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 352 (1905).
158) Seifenfabrikant **25**, 1071 (1905).
159) D. R. P. 157 737.

Digitized by Google

fizierende durch einen solchen von Zinksuperoxyd[160]). Die Ursache des Nachdunkelns der Seifen ist nach C. Stiepel[161]) das Neutralfett, nach anderen das freie Alkali[162]), bzw. Mängel des Verseifungsprozesses. — Nach Ansicht G. Heilbronners[163]) ist die amerikanische Seifenindustrie gegenüber der europäischen um 30 bis 40 Jahre zurück.

Einzelne Fette und Öle.

Butter. Nach C. Fischer[164]) wird die holländische Butter immer noch stark gefälscht, aber so geschickt, daß die heutigen Untersuchungsmethoden nicht ausreichen. — Ähnliches berichten Juckenack und Pasternack[165]). Des öfteren fanden sie Borsäure, herrührend von einem Zusatz minderwertiger Kolonialbutter. Die durchschnittliche Reichert-Meißlzahl ist gegen früher wesentlich gestiegen, sie beträgt für reine holländische Butter 25—31, für gefälschte 22—25. Zum Nachweis von Kokosfett leistet das Polarisationsmikroskop gute Dienste. — Swaving[66]) machte Mitteilungen über die Art und Weise, wie in Holland die staatliche Butterkontrolle ausgeübt wird. — Die Chemiker der Rheinprovinz wünschen auch für Deutschland eine staatliche Kontrolle der Buttereinfuhr im Anschluß an die Fleischbeschau[167]). — Olig und Tillmans[168]) finden als obere Grenze für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren[20]) bei deutscher Butter 267,1, bei holländischer 271,6. — Nach M. Siegfeld[169]) läßt sich heute Kokosfett in der Butter mit Sicherheit nachweisen, Schweinefett dagegen nicht. Zwischen den sämtlichen Konstanten des Butterfettes besteht ein gewisser Zusammenhang, sie liefern nur eine Kontrolle richtigen Arbeitens. — P. Soltsien[170]) untersuchte eine Butter, welche über 10 Säuregrade (Säurezahl 5,6) aufwies, ohne verdorben zu sein. Als Maximum in verdorbener Butter wurden 44,1 Grade (Säurezahl 24,7) beobachtet, davon 4,7 mit Wasserdampf flüchtig. Dem Gehalt an freien flüchtigen Fettsäuren sollte größere Beachtung geschenkt werden. — O. v. Spindler[171]) erhielt als Folge abnormer Fütterungsverhältnisse Milchproben mit bis zu 6,4% Fett zur Untersuchung. Analog fand K. Fischer[172]) für das Butterfett von Kühen, welche mit Erdnuß-, Lein- und Baumwollsaatmehl neben wenig Heu und Stroh gefüttert wurden, Reichert-Meißlzahlen von 16,8—19,3, Jodzahlen von 39,0 bis 44,4. Nachdem die betreffenden Kühe wochenlang auf der Weide gegangen waren, ergab die — im übrigen ganz normale — Butter als höchsten Wert für die Reichert-Meißlzahl 23,6, während bei anderen Kühen derselben Rasse als Minimum 26,1 gefunden wurde. Die Abnormität kann somit nicht allein durch das Futter bedingt sein. — C. Kippenberger[45]) empfiehlt einen Fettprüfer, speziell für Margarine und Butter. — Ranzig gewordene Butter wird nach G. Halphen[173]) in der Weise regeneriert, daß man sie im geschmolzenen Zustand zentrifugiert und dadurch alles Nichtfett entfernt. Das gereinigte Butterfett läßt man im Vakuum erkalten und mischt ihm alsdann wieder das erforderliche Quantum Milch zu. — Nach Engel[174]) zeigt das Fett der Frauenmilch gesetzmäßige Schwankungen der Jodzahl. — Die Konstanten der Kamelbutter weichen, wie J. Vamvakas[175]) zeigt, von denen der Kuhbutter teilweise stark ab.

Schweineschmalz. K. Farnsteiner[4]) rät, die seither angenommene obere und untere Grenze für die Jodzahl fallen zu lassen. Da ferner die Jodzahl parallel mit der Refraktionszahl steigt, so ist eine Bestimmung derselben nur bei abnormen Refraktometerzahlen notwendig. — A. Reinsch[176]) fand unter 1336 Proben amerikanischen Schweinefettes 206 mit einer Jodzahl über 64. — Nach Olig und Tillmans[177]) wird holländisches Schweineschmalz häufig mit verdorbenen Fetten verfälscht, welche durch Behandlung mit Soda von ihrem schlechten Geruch und Geschmack befreit wurden und infolge dessen eine geringe Menge Seife enthalten. Zum Nachweis der letzteren mischt man 60 g Fett mit 60 g Wasser und leitet in dieses Gemisch 1/2 Stunde lang Dampf ein. Nach dem Erkalten wird filtriert, das (trübe) Filtrat zweimal ausgeäthert, hierauf mit HCl angesäuert und noch zweimal ausgeäthert. Die beiden letzten Auszüge enthalten die als Seifen vorhandenen Fettsäuren, die wässerige Lösung hinterläßt beim Eindampfen NaCl. Ferner wird dem Schmalz zuweilen Paraffin zugesetzt, um die Phytosterinacetatprobe unmöglich zu machen. Dieser Zusatz äußert sich durch eine Erhöhung des Gehaltes an Unverseifbarem (vgl. Polenske[67]). — Zum Nachweis von Kokosfett im Schweinefett extrahiert L. Hoton[178]) dasselbe wiederholt mit Essigsäure (D. 1,055) und bestimmt im Verdunstungsrückstand, sowie im ungelöst gebliebenen Fett die Refraktionszahl. Die erstere Zahl ist bei reinem Schweinefett höher, beim Kokosfett und bei Gemischen niedriger. — Ein Ungenannter[179]) macht genaue Angaben über die Herstellung von Kunstschmalz aus steam lard, Stearinpreßlingen, Hammeltalg, Baumwollsamen- und Sesamöl.

Nach Lidoff[180]) läßt sich Rindertalg von Hammeltalg durch seine geringere Viskosität unterscheiden.

160) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 398 (1905).
161) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 477 (1905).
162) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 510 (1905).
163) Chem.-Ztg. **29**, 448 (1905).
164) Chem.-Ztg. **29**, 811 (1905).
165) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 87 (1905).
166) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 80 (1905).
167) Diese Z. **18**, 1003 (1905).
168) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 728 (1905).
169) Ref. diese Z. **18**, 1145 (1905).
170) Ref. Augsburger Seifens.-Ztg. **32**, 320 (1905).
171) Chem.-Ztg. **29**, 78 (1905).
172) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 335 (1905).
173) Ref. Chem. Revue **12**, 34 (1905).
174) Z. physiol. Chem. **47**, 353 (1905).
175) Chem. Centralbl. 1905, II, 1130.
176) Chem.-Ztg. **29**, 446 (1905).
177) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 595 (1905).
178) Chem. Centralbl. 1905, II, 1195.
179) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 799 (1905).
180) Ref. Chem.-Ztg. **29**, 319 (1905).

Digitized by Google

Kokosbutter soll in der russischen Armee als Nahrungsmittel eingeführt werden[181]). — P. Pollatschek[182]) äußerte sich über das Gelbfärben der Speisefette, speziell des Kokosfettes. Er ist der Ansicht, daß gelb gefärbte und maschinell geknetete Kokosbutter bei entsprechender Deklaration nicht zu beanstanden ist, daß aber Kokosfett mit einem Zusatz von Sahne, Salz, Eigelb usw. unter das Margarinegesetz fällt. — Auch das Baobaböl (Schmelzpunkt 34°) wird neuerdings als Pflanzenbutter empfohlen.

Natürliches Kakaopulver enthält nach den Untersuchungen von Juckenack und Griebel[183]) 25—35% Fett. Demgemäß nahm die freie Vereinigung der deutschen Nahrungsmittelchemiker auf ihrer vierten Jahresversammlung in Dresden den Beschluß an, daß Kakaopulver mindestens 25% Fett enthalten müsse, und daß durch eine Entfettung bis herab zu 15% eine Verminderung des Nährwerts eintrete. Letzteres wird von F. Schmidt[184]) und besonders lebhaft von der in Betracht kommenden Fabrik (Reichardt-Wandsbeck) bestritten. — Das spez. Gew. der Kakaobutter ist nach M. Rakusin[185]) 0,970, nicht 0,945—0,946, wie Hager angibt. — F. Strube[186]) konstatiert, daß beim langsamen Erkalten größerer Blöcke von Kakaobutter zuweilen eine Entmischung eintritt.

Die Jodzahl des Olivenöls schwankt nach K. Farnsteiner[4]) zwischen 79,5 und 88, doch wurden auch schon bei notorisch reinen Ölen Jodzahlen bis 94 beobachtet. — Wie Sulfuröle in Preßölen nachzuweisen sind, zeigt G. Halphen[187]). Die ersteren enthalten aus dem Extraktionsmittel (CS_2) stammende Schwefelverbindungen, welche unlösliche Silber-, aber lösliche Kupfersalze liefern.

Über die Fabrikation des Baumwollsamenöls und die Untersuchungsmethoden für Saat und Rohöl wurde ausführlich berichtet[188]).

Afrikanische Sesamöle zeigen nach Sprinkmeyer und Wagner[77]) höhere Jod- und Refraktionszahlen als indische und levantinische.

Nußöl wird in Frankreich vielfach als Speiseöl verwendet und teilweise sogar dem Olivenöl vorgezogen. Zur Prüfung auf Reinheit verseift Bellier[189]) 1 ccm mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge (16%), läßt 1/2 Stunde stehen, neutralisiert mit Essigsäure (25%) und kühlt auf 17—19° ab. Nußöl gibt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, alle anderen Öle sofort. — G. Halphen[190]) weist Leinöl im Nußöl mittels der Hexabromidprobe nach. Zur ätherischen Lösung des Öls fügt man eine Lösung von Br in CCl_4. Bei Gegenwart von Leinöl entsteht sofort ein Niederschlag, bei reinem Nußöl frühestens in 7 Minuten.

Als ein wertvolles Speiseöl, das fast vollständig resorbiert wird, ist nach den Untersuchungen von Korentschewski und Zimmermann[191]) das chinesische Bohnenöl[20]) zu betrachten. Die russischen Soldaten gewöhnten sich rasch daran. — Eine eingehende Studie über das Bucheckernöl publizierte G. Halphen[192]) — P. Fahlberg[193]) empfiehlt das fette Senföl sowohl für Speisezwecke, wie auch als Ersatz für Rüböl und Olivenöl in pharmazeutischen Präparaten und Schmiermitteln. — Im Rüböl lassen sich nach Tomarchio[194]) Verfälschungen mit Traubenkernöl durch die Acetylzahl nachweisen. Sie beträgt beim rohen Rüböl 6—7, bei dem mit H_2SO_4 gereinigten etwa 23, beim Traubenkernöl 144. — In der Tat enthalten die ungesättigten Fettsäuren des letzteren, wie Ulzer und Zumpfe[195]) finden, Rizinolsäure, doch bestehen sie zum größeren Teil aus Linolsäure. — In Amerika soll die Fabrikation von Reisöl in großem Maßstabe aufgenommen werden[196]). Wegen seines hohen Gehaltes an freien Fettsäuren kommt es aber nur für die Kerzen- und Seifenindustrie in Betracht[155]). — Zum Nachweis von Baumwollsamenöl im Rizinusöl kann nach C. H. Lythgoe[197]) die optische Aktivität des letzteren dienen. Die Ablenkung beträgt im 200 mm-Rohr + 23,4 bis + 26,1°.

Nach Thomson und Dunlop[58]) ist der Nachweis anderer Lebertrane im Dorschlebertran weder auf chemischem, noch auf physikalischem Wege möglich. Auch der Nachweis von Robben-, Walfisch-, Haitran usw. ist schwierig bzw. unmöglich. Nur der Braunfischtran (porpoise oil) kann wegen seiner niedrigen Jodzahl (88,3) in Mengen über 5% gefunden werden. Als Maximum für den Gehalt an Unverseifbarem wurden beim Dorschlebertran 1,38, beim Seehundtran 8,40, beim Haifischtran 15,28% gefunden. Interessant ist ferner noch die Beobachtung, daß das beim Stehen eines Dorschlebertrans in der Kälte abgeschiedene Stearin nahezu dieselbe Jod- und Refraktionszahl zeigte wie der unveränderte Tran, ein Beweis dafür, daß die Trane feste ungesättigte Fettsäuren enthalten. — Auch A. Turnbull[198]) arbeitete über den Dorschlebertran und seine Verfälschungsmittel. Außer Harzöl und Mineralöl kommt hauptsächlich Menhadentran (von einem dem Häring ähnlichen, an den Küsten Nordamerikas vorkommenden Fisch) in Betracht. Seine Konstanten weichen von denen des Dorschlebertrans nur wenig ab, nur die Maumenézahl ist beträchtlich höher. (*Da sie aber mit dem Oxydationsgrad steigt, so dürfte sie auch kein sicheres Unterscheidungsmerkmal abgeben. D. Ref.*) — Moreau und Bietrix[199]) finden, daß der

181) Chem.-Ztg. **29**, 164 (1905).
182) Chem. Revue **12**, 285 (1905).
183) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 41 (1905).
184) Z. öff. Chem. **11**, 291 (1905).
185) Chem.-Ztg. **29**, 139 (1905).
186) Z. öff. Chem. **11**, 216 (1905).
187) Ref. Chem. Revue **12**, 245 (1905).
188) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 418 (1905).
189) Chem. Centralbl. 1905, I, 965.
190) Chem. Centralbl. 1905, II, 81.
191) Chem.-Ztg. **29**, 777 (1905).
192) Chem. Revue **12**, 11 (1905).
193) Chem. Centralbl. 1905, I, 1478.
194) Ref. Chem.-Ztg. **29**, 715 (1905).
195) Ref. diese Z. **18**, 1983 (1905).
196) Diese Z. **18**, 1239 (1905).
197) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 802 (1905).
198) Collegium 1905, 175.
199) Chem. Centralbl. 1905, II, 1818.

Digitized by Google

Jodgehalt eines Lebertrans nicht geändert wird, wenn man letzteren durch Abkühlung von einem Teil der festen Glyceride befreit. — G. Fendler[200]) hat den Pottwaltran eingehend untersucht. Die gefundenen Konstanten weichen teilweise stark von früheren Angaben ab. Die flüssigen Fettsäuren lassen sich durch fraktionierende Vakuumdestillation (20 mm) nicht in gut charakterisierte Individuen zerlegen. (*Dasselbe habe ich für andere Trane konstatiert!*[201]) *D. Ref.*) Die Hofstädtersche Physetölsäure ($C_{16}H_{30}O_2$, Schmelzpunkt 30°) kommt wahrscheinlich nicht darin vor. Dagegen enthält der Pottwaltran, entgegen früheren Angaben, Glycerin (1,32%).

Fettsynthese.

A. Grün[202]) fand, daß das Glycerin bei der Veresterung mit H_2SO_4 (98,3%) stets das symmetrische Diglycerid, $C_3H_5(OSO_3H)(OH)(OSO_3H)$, liefert. Läßt man auf dieses hochmolekulare Fettsäuren in H_2SO_4-Lösung einwirken, so entstehen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in guter Ausbeute die entsprechenden symmetrischen Diglyceride, z. B. Dipalmitin, Schmelzpunkt 70°. Distearin, Schmelzpunkt 76°, Diarachin, Schmelzpunkt 75°. Nur das Distearin zeigt in unscharfer Weise einen doppelten Schmelzpunkt, in dem es bei 58° stark sintert. Verwendet man anstatt Glycerin α-Chlorhydrin, so lassen sich auch unsymmetrische Diglyceride und aus diesen Triglyceride darstellen. — Nach Frank und Ritter[203]) ist eine Synthese von Neutralfett durch überlebende Dünndarmschleimhaut bis jetzt nicht bewiesen. Die dabei beobachtete Spaltung der Seifen findet wahrscheinlich durch CO_2 statt. — S. Gogitidse[204]) findet durch Fütterungsversuche mit Seifen, daß die Milchdrüsen auch fähig sind, Fett aus seinen Komponenten aufzubauen. Dagegen geht Walrat nicht in die Milch über. Auch das Fett der Ammenmilch wurde schon durch geringe Darreichungen von Lein- und Hanföl wesentlich geändert (vgl. Engel[80]). — In Forsetzung früherer Versuche[20]) kommen Morgen, Beger und Fingerling[205]) zu dem Resultat, daß von den Futterbestandteilen weder das Protein, noch die Kohlehydrate, sondern lediglich das Fett einen spezifischen Einfluß auf die Beschaffenheit des Milchfettes ausübt. — Nach Knöpfelmacher und Lehndorff[206]) zeigt das Hautfett von Kindern, welche ganz oder teilweise mit Frauenmilch ernährt wurden, eine höhere Jodzahl als dasjenige von „Kuhmilchkindern". — Subkutane Injektionen von fettem Öl sind, wie Henderson und Crofutt[207]) feststellten, praktisch ohne Nährwert. Eine Umwandlung in Fettgewebe findet nicht statt, im Blut, in der Milch und in der Lymphe läßt sich das Fett nicht nachweisen. — A. Perrier[208]) findet, daß die Fette, welche beim Wachstum mikroskopischer Pilze, wie Penicillium glaucum usw., entstehen, bis zu 30% der Trockensubstanz betragen. Wenn es an Nahrungsstoffen zu fehlen beginnt, wird die Menge kleiner. Die Fette sind somit als Reservestoffe zu betrachten, sie entstehen als Produkte einer komplexen Synthese unter Beteiligung der Eiweißkörper.

Theoretisches.

Nach Versuchen von K. Moeckel[209]) betrug das Gesamtfett eines fetten Hundes 26% des Körpergewichts und verteilte sich auf die einzelnen Körperteile folgendermaßen: Fell 18, Unterhaut 30,1, Muskeln 29,9, Eingeweide 13,2, Leber 1,1, Knochen 7,2, Gehirn 0,4%. — G. Ponzio[210]) hat, analog wie die 2,3-Ölsäure aus Stearinsäure[20]), nunmehr auch die 2,3-Hypogäasäure aus Palmitinsäure dargestellt: Schmelzpunkt 49°, Erstarrungspunkt 45°. — H. R. Le Sueur[211]) nennt die 2,3-Ölsäure Ponzios[20]), die er auf demselben Wege (Einwirkung von alkoholischem KOH auf α-Bromstearinsäure) erhielt, Δ^{α}-Ölsäure und gibt den Schmelzpunkt 58—59° (Ponzio 59°) an. Auch er kommt zu dem Schluß, daß die von Saytzeff für die Isoölsäure aufgestellte Formel, $CH_3.CH_{2(14)}.CH:CH.COOH$, nicht richtig sein kann, und daß der gewöhnlichen Ölsäure sicher die zentrale Formel, $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$, zukommt. — Zu demselben Resultat kommen Molinari und Soncini[99]), welche Ölsäure in essigsaurer Lösung mit Ozon behandelten und ein Ozonid, $C_{18}H_{34}O_5$, in Gestalt eines farblosen dicken Öls erhielten, das beim Erhitzen im Vakuum oder in alkalischer Lösung in n-Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, und eine Ketosäure, $C_{10}H_{18}O_3$, zerfällt. — Gawalowski[212]) erhielt bei Behandlung einer Handelsölsäure mit Hg und HNO_3 zwei verschiedene Elaidinsäuren. (*Es ist zwar zu berücksichtigen, daß die käufliche Ölsäure in der Regel noch gesättigte Fettsäuren und viel Unverseifbares enthält, trotzdem ist das Vorkommen verschiedener isomerer Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ keineswegs ausgeschlossen. D. Ref.*) — H. R. Le Sueur[213]) hat gefunden, daß α-Oxymargarinsäure, α-Oxypalmitinsäure, α-Oxypentadecylsäure und α-Oxymyristinsäure sich beim Erhitzen auf 270—275° wie die α-Oxystearinsäure[20]) verhalten, d. h. es entsteht das Lactid der Oxysäure und in einer Ausbeute von 35—50% ein Aldehyd mit einem C-Atom weniger:

$$R.CHOH.COOH = R.CHO + CO + H_2O$$

$$2R.CHOH.COOH = \begin{matrix} R.CH.O.CH \\ CO.O.CH.R \end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Reaktion gibt daher eine allgemeine Methode an die Hand zur Überführung der Fettsäuren in die nächst niedri-

200) Chem.-Ztg. **29**, 555 (1905).
201) Chem.-Ztg. **24**, 1048 (1900).
202) Berl. Berichte **38**, 2284 (1905).
203) Chem. Centralbl. 1905, II, 1275.
204) Chem. Centralbl. 1905, I, 1036.
205) Chem. Centralbl. 1905, II, 639.
206) Chem. Centralbl. 1905, II, 1109.
207) Chem. Centralbl. 1905, II, 1109.
208) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1052 (1905).
209) Chem. Centralbl. 1905, II, 58.
210) Gaz. chim. ital. **35**, II, 132 (1905).
211) J. chem. soc. **86**, 1708 (1904).
212) Chem. Centralbl. 1905, I, 804.
213) Proc. Chem. Soc. **21**, 285 (1905).

Digitized by Google

gen Homologen. — Camus und Pagniez[214]) konstatierten, daß die Fettsäuren des Baumwollsamen- und Leinöls in den Lungen von Kaninchen und Hunden ähnliche Zerstörungen hervorbringen wie die Tuberkulose. Sie vermuten daher, daß die in den Tuberkelbazillen enthaltenen Fettsäuren eine wichtige Rolle spielen.

Technisches.

Es war schon lange bekannt, daß Beton durch längere Einwirkung von Ölen leidet. In Amerika wurden nun Versuche hierüber angestellt[215]), welche ergaben, daß tierische Fette und Öle am ungünstigsten wirken (*wahrscheinlich infolge ihres hohen Gehaltes an freien Fettsäuren. D. Ref.*), ihnen folgen die schwach trocknenden pflanzlichen Öle, und am wenigsten schaden stark trocknende Öle, wie z. B. Leinöl, weil sie infolge Oxydation eine Schutzschicht bilden.

Größere Abhandlungen technologischen Inhalts sind erschienen über die Gewinnung des Baumwollsamenöls[188]), des Kokosfettes[216]), des Knochenfettse[217]), des Menhadentrans[218]). Auch mit der technischen Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs, für den sich der abgekürzte Namen „Tetra" einzubürgern scheint, als Extraktionsmittel beschäftigten sich eine Reihe von Artikeln[219]), die sich teils dafür, teils dagegen, teils abwartend aussprechen.

Um zu vermeiden, daß Speiseöle im Laufe der Zeit sich trüben, sollen sie nach G. Benz[220]) einige Tage einer Temperatur von —4° ausgesetzt werden. Die hierbei ausgeschiedenen Stoffe (Schleim und Eiweißkörper neben etwas Stearin) lösen sich in der Wärme nur teilweise wieder auf. — C. Niegemann[221]) hält sein Verfahren [104]) für besser. — Die Verwendung von Fullererde (aus Florida) zum Desodorisieren, Bleichen und Klären von Fetten nimmt andauernd zu, in vielen Fällen wurde die teuere Knochenkohle vollständig verdrängt. — Ein interessantes Verfahren zum Neutralisieren der Speiseöle beschreibt P. H. Klein[222]). Man bestimmt die freien Fettsäuren, löst die berechnete Menge Alkali in möglichst starkem Alkohol und behandelt das Öl in einem besonderen Apparat mit dieser Lösung. Die hierbei gebildete alkoholische Seifenlösung ist leichter als das Öl und steigt daher an die Oberfläche. Nach der Trennung wird das Öl noch 1—2 mal mit absolutem Alkohol gewaschen, dann zur Entfernung der Alkoholreste auf 90° erwärmt. Der Alkohol wird wieder gewonnen, die Seife entweder als solche verwendet oder die Fettsäuren daraus abgeschieden.

O. Rosauer[223]) beschreibt eingehend, wie die Schwefelsäurebehandlung der Fette und Fettsäuren vorzunehmen ist, um eine möglichst hohe Stearinausbeute zu erzielen. — Die elektrolytische Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure hat nach Versuchen von J. Petersen[224]) keine Aussicht auf praktische Anwendung.

B. M. Margosches[225]) weist auf die vorzüglichen Eigenschaften des Wollfettes als Dichtungsmaterial hin. — Nach Fr. Schreiber[226]) setzt man Dampfzylinderölen zweckmäßig 4% Rüböl zu. Konsistente Fette sollten nicht über 10% Kalkseife enthalten, weil letztere die Lagerteile angreift. — Ein sehr geschätztes Schmiermittel ist das Rinderklauenöl. Da aber sein Preis andauernd steigt (*wegen großen Verbrauchs in der Chromgerberei. D. Ref.*), so schlägt ein Ungenannter[227]) als Ersatz den Hauttalg des Rindes vor und teilt mit, wie derselbe zu raffinieren, sowie von Stearin und freien Fettsäuren zu befreien ist. — Als Spinnöl (Spicköl) empfiehlt Jenckel[228]) an Stelle des zuweilen verharzenden Oleins Palmkernölfettsäuren oder sogenanntes Blacköl (Extraktöl, vgl. die Berichte für 1902 und 1903). Die sogenannten „wasserlöslichen Öle" sind nicht zu empfehlen, weil bei höherer Temperatur der Alkohol verdunstet, und dadurch die Emulgierung erschwert wird. — Nach P. Pollatschek[229]) werden für obigen Zweck heute vielfach sulfurierte Öle (Baumwollsamenöl, Rizinusöl usw.) verwendet. Dabei darf die Menge der verwendeten H_2SO_4 nicht zu hoch sein, weil die Öle sonst klebrig werden.

Bei der Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen wollen Barbet und Rivière[230]) die Verunreinigungen durch Kieselflußsäure (und Alkohol), W. E. Garrigues[231]) durch $Al_2(SO_4)_3$ und $BaCl_2$ fällen. E. Barbet[232]) beschreibt ein Verfahren, bei welchem der größte Teil der Salze durch Eindampfen und Kristallisieren beseitigt wird. Die verbleibende dicke Lösung wird mit überschüssigem Kalk gemischt und mit Alkohol extrahiert.

In Klasse 23 wurden im Jahre 1904 167 Patente angemeldet, 35 erteilt (gegen 162 bzw. 42 im Vorjahr). Nach Versuchen von G. Fendler[233]) enthält das Fucol[20]) allerdings Spuren von J, es ist aber bei weitem nicht so emulsionsfähig wie Lebertran und unterscheidet sich überhaupt kaum von Sesamöl. — A. Sachs[234]) will flüssige CO_2 zur Extraktion von Fetten, Ölen und Harzen benutzen. — Bergmann und Berliner[235]) entfernen das Benzin aus entfetteten Knochen

[214]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 737 (1905).
[215]) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 701, (1905).
[216]) Chem. Centralbl. 1905, II, 1645; Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 899 (1905).
[217]) Chem. Revue **12**, 35, 214 (1905).
[218]) Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 340 (1905).
[219]) Chem.-Ztg. **29**, 758, 794, 827, 1211 (1905). Chem. Revue **12**, 100, 132, 236, 299; Augsb. Seifens. Ztg. **32**, 799 (1905).
[220]) Diese Z. **18**, 575, 1145 (1905).
[221]) Chem.-Ztg. **29**, 465 (1905).
[222]) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 353 (1905).
[223]) Ref. diese Z. **18**, 1984 (1905).
[224]) Z. f. Elektrochem. **11**, 549 (1905).
[225]) Chem. Revue **12**, 77 (1905).
[226]) Diese Z. **18**, 728, 733 (1905).
[227]) Ref. Chem. Revue **12**, 142 (1905).
[228]) Lpz. Färber-Ztg. **54**, 353 (1905).
[229]) Chem. Revue **12**, 48 (1905).
[230]) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 179 (1905).
[231]) Rep. Chem.-Ztg. **29**, 362 (1905).
[232]) Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. **32**, 383 (1905).
[233]) Apoth.-Ztg. **20**, 153 (1905).
[234]) D. R. P. 163 057.
[235]) D. R. P. 165 235.

Digitized by Google

anstatt durch Wasserdampf durch kaltes Wasser. — G. Sandberg[236]) hat auf sein Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen talgartigen Produkts aus Tranen (vgl. den Bericht für 1903) ein Patent erhalten. Nach O. Beyer[237]) ist das Produkt ziemlich teuer und nur für die Seifenfabrikation, aber nicht für die Stearinfabrikation verwendbar. — Die Amide höherer Fettsäuren (Patent Liebreich[20]), z. B. Stearamid vom Schmelzpunkt 109°) sind, wie A. Müller-Jacobs[238]) mitteilt, zur Papierleimung besser als Harzseifen geeignet. — C. Dreymann[239]) will Fettsäuren dadurch reinigen, daß er sie durch Erhitzen mit Methylalkohol und HCl oder H_2SO_4 in die Methylester überführt, letztere im Vakuum destilliert und schließlich im Autoklaven unter Wiedergewinnung des Alkohols wieder spaltet. — Nach J. Lifschütz[240]) zerfällt das Wollfett beim Stehen seiner Benzinlösung mit Knochenkohle in zwei Anteile. Der von der Kohle zurückgehaltene Anteil läßt sich ihr durch Äther oder Alkohol wieder entziehen. Er absorbiert Wasser viel leichter als der im Benzin verbleibende Anteil. — Fr. Käppel[241]) hat die Fettgewinnung aus Fäkalien usw. in der Art modifiziert, daß er die Fette zunächst durch Behandlung mit Alkalien in Seifen überführt, letztere mit Wasser auszieht und durch Säuren spaltet.

---

p-Phenylendiamin als Kosmetikum und „Eugatol" als sein Ersatz.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.)

Von Ernst Erdmann.

(Eingeg. d. 3./5. 1906.)

Wiederholt habe ich in dieser Zeitschrift über die Ursolfärberei berichtet[1]), ein Verfahren zum Färben von Pelzwerk, welches erhebliche wirtschaftliche Bedeutung gewonnen hat.

Ich nahm Anlaß, bei dieser Gelegenheit auch die Frage des Färbens von lebendem Menschenhaar zu streifen und vor der Verwendung des p-Phenylendiamins als Kosmetikum mehrfach zu warnen, da jene Base innerlich zu stark toxisch wirkt und äußerlich angewendet die Eigenschaft hat, leicht Entzündungen und Ekzeme auf der Haut hervorzurufen. Diese letztere Eigenschaft wurde von mir und E. Vahlen auf die Bildung von Chinondiimin, einer aus dem p-Phenylendiamin durch Oxydation entstehenden Substanz von exorbitant starken lokalen Reizwirkungen zurückgeführt[2]).

[236]) D. R. P. 162 638.
[237]) Seifenfabrikant 25, 1243 (1905).
[238]) Diese Z. 18, 1141 (1905).
[239]) D. R. P. 164 154.
[240]) D. R. P. 163 254.
[241]) D. R. P. 159 170.
[1]) Diese Z. 8, 427 (1895); 18, 1377 (1905).
[2]) E. Erdmann und E. Vahlen, Über die Wirkungen des p-Phenylendiamins und Chinondiimins, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 53, 401 (1905).

Es ist nun neuerdings, durch Bundesratsbeschluß vom 1./2. 1906, das p-Phenylendiamin in das Verzeichnis der Gifte, Abteilung 3, aufgenommen worden. Dies hat die Wirkung, daß in Deutschland alle im Handverkauf abgegebenen Gefäße, welche p-Phenylendiaminlösungen enthalten, künftig mit der Aufschrift „Gift" (in roter Schrift auf weißem Grunde), sowie mit der Angabe des Inhalts unter Anwendung des im Giftverzeichnis enthaltenen Namens versehen werden müssen.

Der deutsche Apotheker oder Drogist wird sich also, wenn er ein Haarfärbemittel führt, dessen Zusammensetzung ihm unbekannt ist, die Gewißheit zu verschaffen haben, daß es nicht p-Phenylendiamin enthält.

Der chemische Nachweis dieser Base ist nicht schwierig; da sich indessen in der Literatur Fälle finden, in denen bei der Analyse von Haarfärbemitteln — selbst seitens eines Staatslaboratoriums — Verwechslung des p-Phenylendiamins mit anderen Basen stattgefunden hat, so will ich bei dieser Gelegenheit das Verfahren mitteilen, welches ich bei den mir häufig zur Untersuchung zugehenden Haarfärbemitteln zur Prüfung auf p-Phenylendiamin anwende.

Der Nachweis erfolgt bei Anwesenheit von unzersetzter[3]) Base leicht und sicher durch Ausschütteln der filtrierten alkalischen Lösung mit Äther, Abheben der ätherischen Lösung im Scheidetrichter, Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbade und Schmelzpunktsbestimmung des eventuell durch Sublimation gereinigten Rückstandes. Reines p-Phenylendiamin schmilzt bei 140°.

Der Rückstand kann durch folgende Reaktionen weiter geprüft und mit p-Phenylendiamin identifiziert werden: In wenig verdünnter Salzsäure gelöst soll er mit Chlorkalklösung einen weißen Niederschlag von Chinondichlordiimin geben (sehr empfindliche Reaktion!); löst man ein wenig des Rückstandes in Wasser, fügt eine Spur Anilinchlorhydrat und dann Eisenchloridlösung hinzu, so muß eine intensive blaugrüne Färbung (Indaminfärbung) auftreten[4]).

Auch die rote Färbung, welche Fichtenholz oder holzschliffhaltiges Papier mit einer wässerigen Lösung von p-Phenylendiamin oder p-Phenylendiaminsalz liefert, kann als empfindliche Reaktion auf diese Base dienen (Ligninreaktion)[5]). Nur ist diese Reaktion für sich allein nicht ausschlaggebend, da bekanntlich viele aromatische Basen mit Lignin intensive Färbungen geben.

Die zum Zweck des Haarfärbens im Handel befindlichen p-Phenylendiaminlösungen enthalten gewöhnlich 1—2% der Base. Von einer solchen Lö-

[3]) In luftdicht verschlossenen Gefäßen halten sich p-Phenylendiaminlösungen, besonders wenn sie — wie üblich — mit etwas schwefligsaurem Natrium versetzt sind, unverändert. Luftzutritt oxydiert die Lösung allmählich unter Abscheidung von Niederschlag.
[4]) Ohne Zusatz von Anilinchlorhydrat liefert p-Phenylendiamin mit Eisenchlorid eine unbeständige grüne Farbe, welche leicht in Violett umschlägt.
[5]) H. Blau, Z. d. allg. österr. Apothekervereins 44, 11 (1906); zu den sonstigen Ausführungen Blaus vgl. meine Erwiderung in derselben Zeitschrift 44 (1906).

Digitized by Google

sung genügen schon 10—20 ccm zu der beschriebenen Untersuchung. Aus einer Lösung, welche 0,5% oder mehr p-Phenylendiamin enthält, läßt sich das schwerlösliche p-Phenylendaminsulfat durch Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure ausfällen.

Die angeführten Reaktionen reichen zur sicheren Erkennung des p-Phenylendiamins vollständig aus. Wie man seine Oxydationsfarbe (Bandrowskis Base) auf gefärbtem Haar nachzuweisen vermag, wurde bereits früher[6]) angegeben.

Ich habe bisher die Frage offen gelassen, welches Mittel wohl an Stelle des als Kosmetikum entschieden zu beanstandenden p-Phenylendiamins zum künstlichen Färben lebenden menschlichen Haares dienen kann? Da für ein derartiges Präparat nun einmal ein entschiedenes Bedürfnis vorliegt, so ist es Sache des Chemikers, wenn er durch seine Untersuchungen nicht nur einreißen, sondern auch aufbauen will, einen Ersatz vorzuschlagen. Die Frage nach einem zweckmäßigen, hygienisch einwandfreien Färbemittel ließ sich indessen nur unter Mitarbeit eines Mediziners beantworten. Im Verein mit Dr. E. Tomasczewski, Vorsteher der hiesigen dermatologischen Universitätsklinik, habe ich die Aufgabe zu lösen versucht[7]).

Wir haben zunächst eine Anzahl verschiedener aromatischer Basen, welche geeignete Oxydationsfarben liefern, am Menschen geprüft, in der Erwartung, daß nicht alle diese Basen hautreizend wirken würden. Diese Erwartung täuschte indessen.

Die Versuche wurden so angestellt, daß auf der Beugeseite des Vorderarmes eine Hautpartie mit Seifenspiritus gereinigt, dann mit 2%iger Sodalösung abgespült und sorgfältig abgetrocknet wurde. Das zu prüfende Mittel wurde nun als 1—2%ige Lösung teils aufgepinselt, teils als feuchter Verband für 5—6 Stunden appliziert.

Obwohl verschiedene Basen zur Untersuchung gelangten, stellte sich in jeder Versuchsreihe bei einem erheblichen Prozentsatz der mit der Lösung behandelten Individuen eine leichte Dermatitis ein, zuweilen sofort, nicht selten erst nach längerer Zeit (8—10 Tagen). Es kann somit als erwiesen gelten, daß die von uns oder schon von anderer Seite untersuchten Basen, nämlich das p-Aminophenol, Metol, p-Aminodiphenylamin, p-Aminophenyltolylamin, 1,2-Naphtylendiamin — wenn auch nicht in dem Maße wie das p-Phenylendiamin — doch sämtlich mehr oder weniger hautreizende Eigenschaften besitzen, und es scheint hiernach, daß von der Verwendung rein basischer Substanzen, um zu einem von jenem Übelstand freien Haarfärbemittel zu gelangen, überhaupt Abstand zu nehmen ist.

Es lag nun der Gedanke nahe, mit Aminosulfosäuren Versuche anzustellen. So wie innerlich giftig wirkende Substanzen durch Sulfurierung entgiftet werden, so war es auch denkbar, daß die hautreizende Wirkung organischer Basen durch Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül verschwand.

Der Versuch hat diesen Gedanken bestätigt. 1,2-Naphtylendiaminmonosulfosäure wurde in zweiprozentiger Lösung an 25 Individuen, p-Aminophenyltolylaminsulfosäure an 30 Individuen in der oben beschriebenen Weise geprüft, ohne daß sich in einem einzigen Falle trotz längerer Beobachtungszeit (14 Tage) auch nur Andeutungen einer Dermatitis zeigten.

Nachdem diese Erkenntnis, welche auch für andere Sulfosäuren günstige Rückschlüsse gestattete, gewonnen war, machte ich in der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure und o-Aminophenolsulfosäure zur Haarfärbung geeignete Substanzen ausfindig. In Mischung liefern sie — mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd — Oxydationsfarben auf dem Haare, welche sowohl hinsichtlich der Echtheit der Färbung wie hinsichtlich der Nuance nichts zu wünschen übrig lassen; sie sind ungiftig und ohne hautreizende Eigenschaft, wie auf Grund einer ausgedehnten Versuchsreihe, die von E. Tomasczewski in der Universitätspoliklinik für Hautkrankheiten an 96 Personen angestellt worden ist, mit Sicherheit angenommen werden darf.

Eine Mischung der in Wasser gelösten Natriumsalze der genannten beiden Sulfosäuren wird von der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin unter dem geschützten Namen „Eugatol" in den Handel gebracht. Das Eugatol kann als ein hygienisch einwandfreies Haarfärbemittel an Stelle der p-Phenylendiaminlösungen empfohlen werden.

Referate.

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

Heise. Die Schlagwetterfrage auf dem Internationalen Kongreß für Berg- und Hüttenwesen in Brüssel. (Glückauf 1905, 1599—1601.)

Verf. referiert über einen von Watteyne und Stassart gehaltenen Vortrag über Sicherheitssprengstoffe und Sicherheitslampen, aus welchem das die Sicherheitssprengstoffe Betreffende kurz wiedergegeben sei: In Belgien ließ man bis zur Errichtung der amtlichen Versuchsstrecke in Frameries bei der Bewertung der Schlagwettersicherheit einerseits sich von der Höhe der Detonationstemperatur und andererseits von praktischen Versuchen, die auf anderen Strecken gemacht waren, leiten. Nach Fertigstellung der amtlichen Versuchsstrecke zeigte sich aber bald, daß eine Bewertung nach der rechnungsmäßigen Höhe der Detonationstemperatur mehr oder weniger willkürlich war und mit dem auf der Versuchsstrecke ermittelten Grade der Schlagwettersicherheit nicht übereinstimmte. Man ließ deshalb fortan nur noch den Schießversuch entscheiden. Hierfür wurde zunächst ermittelt, bei welcher Grubengasbeimischung die Schlagwetter sich am gefährlichsten den Sicherheitssprengstoffen gegenüber verhielten. Man fand, daß die Zündung des Schlagwettergemisches am leichtesten bei einem Me-

[6]) Diese Z. **18**, 1378 (1905).

[7]) Über neue Haarfärbemittel, Münchener medizin. Wochenschr. **53**, 359 (1906).

Digitized by Google

thangehalte von $7^1/_2$—8% erfolgte. Verminderte oder vermehrte man den Methangehalt, so waren größere Ladungen für die Zündung des Schlagwettergemisches erforderlich. Es wurde deshalb der Methangehalt für alle Versuche auf 8% festgesetzt. Man nahm dagegen von einer Beimischung von Kohlenstaub Abstand, weil es zweifelhaft ist, ob hierdurch die Gefährlichkeit des Versuchsgemisches weiter erhöht wird, und weil es unmöglich scheint, bei Verwendung von Staub tatsächlich gleichartige Versuchsgemische zu erhalten.

In Belgien wird eine Sprengladung als sicher erst dann angesehen, wenn 10 Schuß eine Zündung des Schlagwettergemisches nicht ergeben haben.

Die Versuche auf Brisanz werden nach den auf dem V. Internationalen Kongresse festgelegten Versuchsbedingungen im Trauzelschen Bleiblock gemacht. Als Vergleichsmaß gilt die Ausbauchung, welche mit 10 g Dynamit mit 75% Nitroglycerin erhalten wird, und es werden hiernach für jeden Sprengstoff die gleichen Gewichtsmengen, die die gleiche Ausbauchung wie 10 g dieses Dynamits liefern würden, errechnet. Ist die Sicherheitsgrenze und die gleichwertige Gewichtsmenge bekannt, so kann man danach für jeden Sprengstoff die Kraft der noch sicheren Grenzladung in Grammen Dynamit ausdrücken. Als Sicherheitssprengstoffe gelten diejenigen, deren schlagwettersichere Grenzladung an Kraft mindestens 175 g Dynamit entsprechen. Da alle Sprengstoffe bei einer gewissen Ladungsgrenze ihre Schlagwettersicherheit verlieren, so ist eine Höchstladung amtlich festgesetzt worden, die nicht überschritten werden darf. Es wird hierfür die auf der Versuchsstrecke ermittelte schlagwettersichere Grenzladung angenommen, indem man jedoch in Rücksicht auf die sichernde Wirkung des für die Grube vorgeschriebenen Besatzes einen Zuschlag von 200 g hinzurechnet. Es wird zum Schluß eine Tabelle angegeben, in der die bisherigen belgischen Sicherheitssprengstoffe, ihre Zusammensetzung, ihre zulässige Höchstladung, die gleichwertige Gewichtsmenge und die Kraft der zulässigen Höchstladung, in Grammen Dynamit ausgedrückt, ersichtlich sind. *Cl.*

M. G. Patart. Über zwei Verbindungen des Guanidins (Guanidinitrat und Nitroguanidin). (Mémorial des poudres et salpêtres **13**.)

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Guanidinnitrats bildet das Guanidinsulfocyanat. Die Herstellung desselben geschieht nach der Methode von Volhard durch 20—30stündiges Erhitzen von Ammoniumsulfocyanat im Ölbad auf 180—190°, bis sich keine Gase mehr entwickeln. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse besteht aus Guanidinsulfocyanat und wird unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt ca. 40% des in Arbeit genommenen Ammoniumsulfocyanats. Der Darstellung von Guanidinnitrat aus dem Sulfocyanat liegt die Lehre von Berthollet über die Affinität und gegenseitige Einwirkung von Salzen in ihren Lösungen zugrunde. Bei der Vereinigung von Guanidinsulfocyanat und Ammoniumnitrat in wässeriger Lösung bleiben die leicht löslichen Salze (Guanidinsulfocyanat, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfocyanat) gelöst, während das in kaltem Wasser schwerer lösliche Guanidinnitrat auskristallisiert und auf diese Weise fast in theoretischer Ausbeute erhalten werden kann. Als Nebenprodukt wird Ammoniumsulfocyanat erhalten, welches wiederum zu Guanidinsulfocyanat verarbeitet und zur Darstellung von Guanidinnitrat verwertet werden kann.

Guanidinnitrat ist ein weißes, in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz.

Durch nitrose Gase erleidet Guanidinnitrat bisweilen Rosafärbung; bei Gegenwart von gewissen Eisensalzen färbt sich das Nitrat dunkelrotviolett, ohne scheinbar dadurch seine explosiven Eigenschaften zu verändern. Guanidinnitrat wurde mit 3600 kg pro qcm gepreßt und wieder zerkleinert in der Bombe geschossen. Die mit Ladedichten von 0,1—0,35 erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt und in einer anderen Tabelle mit dem errechneten Gasdruck verglichen.

Aus diesen Versuchen errechnet Verf. die Explosionstemperatur von Guanidin zu 929°; er selbst aber ist der Meinung, daß diese Zahl für einen Sprengstoff sehr niedrig liegt, und wünscht, daß sie von anderer Seite kontrolliert werde. — Mit einer Sprengkapsel von 1,5 g Knallquecksilber detoniert Guanidinnitrat, selbst fein gepulvert, nicht an freier Luft.

Nitroguanidin wurde nach der Methode von Jousselin (Compt. r. d. Acad. d. sciences **88**, 26./5. 1879), welche etwas abgeändert wurde, hergestellt, indem Guanidinnitrat in Schwefelsäure von 65,50 Bé. in kleinen Portionen eingetragen wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei das Nitroguanidin ausfällt. Die Ausbeute betrug ca. 60% vom Guanidinnitrat. — Nitroguanidin zeigt beim Erhitzen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie Guanidinnitrat, brennt jedoch leichter. Dasselbe wurde bei Ladedichten von 0,1—0,3 geschossen. Aus seinen Versuchsdaten errechnet Verf. die Explosionstemperatur zu 907° und trägt gegen diese Zahl ebenfalls Bedenken. — Während Guanidinnitrat, wie schon oben erwähnt, mit einer Knallquecksilberkapsel von 1,5 g nicht zur Detonation zu bringen ist, kann man Nitroguanidin mit derselben Kapsel an freier Luft glatt zur Detonation bringen. *Cl.*

Verfahren zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinherstellung. (D. R. P. 171 106. Vom 21./5. 1904 ab. Robert Möller, Hamburg.)

1. Verwendung von festen und flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Fette und Öle bildenden Fettsäuren und Fettsäureestern zur Abkürzung der Scheidungsdauer des Nitroglycerins bei der Nitroglycerinfabrikation.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusatzmittel entweder dem Glycerin oder der Nitriersäure vor Beginn der Operation oder dem Nitriergemisch zu einem beliebigen Zeitpunkt oder nach erfolgter Nitrierung zusetzt, und zwar 0,05—0,5 vom Gewicht des verwendeten Glycerins. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Kohlehydrate. (D. R. P. 172 549. Vom 12./6. 1904. Arthur Hough, Dover.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Kohlehydrate, z. B. Stärke, mittels eines Gemisches von Salpetersäure und

Digitized by Google

Schwefelsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß während der ganzen Dauer des Nitriervorganges ein Überschuß an Schwefelsäureanhydrid (etwa 2%) aufrecht erhalten wird, zum Zweck der Bindung des beim Nitrieren sich abspaltenden Wassers in statu nascendi und zur Erzielung eines von niederen Nitroverbindungen freien hochnitrierten Produkts. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose. (D. R. P. 172 499. Vom 15./3. 1904. James Miln Thomson und William Thomas Thomson, Waltham Abbey [Engl.].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Nitrierung verwandten Säuren von der nitrierten Zellulose ohne Anwendung von Druck oder dgl. und ohne vorherige Entfernung von Säure unmittelbar durch Wasser verdrängt werden, indem letzteres ruhig auf das Säurebad aufgelassen und die Säure dann unten abgelassen wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die zur Nitrierung verwandten Säuren nach Beendigung der Nitrierung zuerst eine Schwefelsäureschicht, deren spezifisches Gewicht nicht größer als das der Mischsäure ist, und dann Wasser aufgelassen wird, worauf nach dem Ablassen der Säuren die nitrierte Zellulose gewaschen wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Nitrierzentrifuge bekannter Art.

4. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, bestehend aus einem Gefäß mit durchlochtem, doppeltem Boden, das mit Einrichtungen versehen ist, die das Wasser bzw. die Schwefelsäure derart ruhig zuführen, daß eine Vermischung mit den zur Nitrierung verwandten Säuren nicht eintreten kann. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen zum Gebrauch in Schlagwettergruben. (Franz. Patent Nr. 357 628. Vom 9./9. 1905 ab. Franz Volpert.)

Bei der durch Erhitzen bewirkten Zersetzung von Metallsalzen organischer Säuren, insbesondere der Alkali- und Erdalkalisalze derselben, bildet sich das entsprechende Metallcarbonat neben Wasser und Kohlensäure. Diese Metallcarbonate wirken auf Ammoniaksalze, z. B. auf Ammoniumchlorid in der Wärme derart ein, daß sich das Metallchlorid bildet und Ammoniak und Kohlensäure frei wird. Vollzieht sich die oben angegebene Reaktion bei der Temperatur eines explodierenden Sprengstoffes, so erhält man gute, schlagwettersichere Sprengstoffe. Patentinhaber mischt nun von diesen angeführten Körpern zwei oder mehrere zusammen und setzt diese Mischung einer Sprengstoffmischung zu; er erhält auf diese Weise vorzügliche Sicherheitssprengstoffe. Als besonders geeignet für diesen Zweck haben sich die Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren insbesondere die Salze der Alkalien oder Erdalkalien mit Ammoniaksalzen erwiesen. Natürlich kann man auch einen Teil der organischen Säuren durch Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Chromate, Bichromate und Permanganate ersetzen und so die Kraft des Sprengstoffs regulieren. Als Beispiel derartiger Sprengstoffe sind angegeben:

Beispiel 1: Als Grundmischung Ammonsalpeter 73 T., Saphran 10 T., Trinitrotoluol 7 T. Zu 90 T. dieser Grundmischung sollen hinzugefügt werden: 3,92 T. Salmiak, und 6,08 T. Kaliumoxalat. Setzt man bei der Grundmischung die Schlagwettersicherheit gleich 1, so erhöht sich die Schlagwettersicherheit durch die Zusatzmischung auf 8,33.

Beispiel 2: Grundmischung wie bei Beispiel 1, Zusatzmischung bestehend aus: 3,3 T. Salmiak, 2,6 T. Kaliumoxalat, 4,1 T. Barytsalpeter. Hier steigt die Sicherheit auf 8,5 gegenüber 1 der Grundmischung. *Cl.*

Sicherheitssprengstoff auf der Basis der Chlorate oder Perchlorate. (Belg. Pat. Nr. 189 271. Vom 8./1. 1906. G. Grobert in Vallorbe [Schweiz]

Die Erfindung bezweckt, Sprengstoffe herzustellen, bei denen flüchtige Kohlenwasserstoffe wie Petroleum, Terpentin, Benzin, Benzol als Brennstoff verwendet werden, welche, um die Flüchtigkeit zu verhindern, mit festen tierischen Fetten wie Talg oder Unschlitt usw. gemischt werden, mit denen sie formbare enkaustische Massen bilden, die die Kohlenwasserstoffe binden und deren Verdunstung verhindert.

Derartige enkautische Massen können z. B. wie nachstehend angegeben zusammengesetzt sein: 1 T. Benzol, 1 T. Talg, oder 2 T. Terpentinöl und 2 T. Talg. Diese Massen sind bei 50° flüssig und werden z. B. mit gepulvertem Kaliumchlorat im Verhältnis von 8—12 T. des Brennstoffs auf 100 T. Kaliumchlorat vermischt. Die Masse ist bei gewöhnlicher Temperatur plastisch und läßt sich bequem in die Bohrlöcher einführen.

Ähnliche Sprengstoffe lassen sich unter Verwendung von Perchloraten, z. B. Ammoniumperchlorat herstellen. Ein Teil des Fettes kann auch durch Harze ersetzt werden, mit Ausnahme von Paraffin, Ceresin oder Vaselin, weil sonst die Sprengstoffe zu weich werden, oder deren Brisanz beeinträchtigt wird. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen. (Belg. Pat. Nr. 189 236. Vom 6./1. 1906. F. Volpert, Dortmund.)

Erfinder stellt chlorathaltige Sprengstoffe, welche eine große Handhabungssicherheit und Wettersicherheit besitzen sollen, dadurch her, daß er neben Chlorat Ammoniaksalpeter und zugleich irgend einen flüssigen Amidokohlenwasserstoff verwendet. Auch feste Amidokohlenwasserstoffe können für diesen Zweck verwendet werden wenn man sie vorerst in flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Nitrokohlenwasserstoffe löst. Der Chloratzusatz kann in günstigem Verhältnis zwischen 10—50% schwanken. Die geeignetsten Amidokohlenwasserstoffe sind Anilin, Toluidin, Xylidin, jedoch sind auch die festen Körper wie Diphenylamin, Naphtylamin usw. brauchbar, wenn sie in Nitrotoluol oder Xylol usw. gelöst sind. Als Beispiele derartiger Sprengstoffe sind u. a. angegeben:

1. 28 T. Kaliumchlorat, 54 T. Ammoniaksalpeter, 7 T. Dinitrobenzol, 5 T. Toluidin, 3 T. Holzmehl, 3 T. Ammoniumphosphat; 2. 55 T. Ammoniaksalpeter, 25 T. Kaliumchlorat, 6 T. Dinitronaphtalin, 6 T. Nitroxylol, 0,5 T. Kollodiumwolle, 5,5 T. Xylidin, 2 T. Natriumthiosulfat. *Cl.*

Digitized by Google

Verbesserung bei der Herstellung von Sprengstoffen. (Engl. Pat. Nr. 6361. Vom 25./3. 1905. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., Berlin.)

Das Verfahren bezweckt die Herstellung von Sprengstoffen durch den Ersatz des Nitroglycerins durch Nitrochlorhydrine, besonders durch Mononitrodichlorhydrin und Dinitromonochlorhydrin. Als Beispiele sind angegeben:

1. 92 T. Dinitromonochlorhydrin, 8 T. Kollodiumwolle; 2. 35 T. Dinitromonochlorhydrin, 5 T. Dinitrotoluol, 1 T. Kollodiumwolle, 45 T. Ammoniaksalpeter, 10 T. Natronsalpeter, 4 T. Roggenmehl. *Cl.*

Neuerungen an Sprengstoffen. (Engl. Pat. Nr. 5985. Vom 24./3. 1905. Major C. G. Demetriade in Foscani [Rumänien] und C. Jonescu, Chemiker in Galatz [Rumänien] und H. Ch. Williams.)

Der Sprengstoff besteht aus Kaliumchlorat, Mononitrobenzol, Pikrinsäure und fein verteilter Zellulose. Er soll derart hergestellt werden, daß man zunächst die fein verteilte Zellulose mit Kaliumchlorat mischt und diese Mischung mit einer Lösung von Pikrinsäure in Mononitrobenzol übergießt, durchknetet, trocknet und patroniert. Der Sprengstoff hat eine Dichte von ungefähr 2,5 und gefriert noch nicht bei —6°. Er kann mit einer 1—2 g Knallquecksilberkapsel glatt detoniert werden. *Cl.*

Explosivstoffmischung. (Amer. Pat. Nr. 816 830. Vom 3./4. 1906. M. S. Talbot in Durban [Natal], A. A. Shuter in Natal.)

Sprengstoff bestehend aus: 56 T. Kaliumchlorat, 4 T. Kampfer, 4 T. Rizinusöl, 8 T. gebrannte Umber, 4 T. Mangansuperoxyd und 12 T. Kaliumbichromat. *Cl.*

Sprengstoffmischung. (Amer. Pat. Nr. 815 821. Vom 20./3. 1906. Lelia E. Hathaway in Wellsboro, Pennsylvanien].)

Der Sprengstoff besteht aus Barytsalpeter, Paraffin, Dinitrophenol, Kollodium, pulverisierter Holzkohle und Paraffinöl. *Cl.*

Zündschnurzünder mit zwei ineinandergesteckten Hülsen, zwischen denen hindurch der Rauch entweichen kann. (D. R. G. M. 276 788. Vom 27./3. 1906. Wilhelm Norres, Gelsenkirchen-Schalke.)

Der Zündschnurzünder ist dadurch gekennzeichnet, daß der Zünder aus zwei ineinandergesteckten Hülsen besteht, die in der Einfaltung mit Wachs oder dergl. gedichtet sind, von welchen die innere über dem Zündhütchen mehrere kleine Öffnungen hat, durch welche der Rauch ausströmen und zwischen den Hülsen entweichen kann. *Cl.*

Sicherheitszünder, bei welchem die in der Zündkammer erzeugten Gase durch eine Drahtsicherung entweichen, ohne daß ein Austreten von Flammen oder Funken möglich ist. (D. R. G. M. 272 325. Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampenfabrik C. Koch, Linden a. d. Ruhr.)

Der Zünder besteht aus einer Papphülse, deren unterster Teil durch eine Auflage versteift ist und die Drahtsicherung in sich birgt. In der Hülse befindet sich ein durchlochtes Hütchen mit dem Zündsatz. Der Anreißer ist an seinem äußeren Ende mit einer Handhabe zum Drehen versehen. Die Betätigung erfolgt durch losen Zug am äußeren Drahtende und darauf folgender Drehung nach rechts oder links. *Cl.*

Verfahren zum Laden und Besetzen von Sprengbohrlöchern. (D. R. P. 170 623. Vom 4./5. 1904 ab. Louis Cahuc, Neumarkt.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß nach Einbringen des Sprengstoffs und Besatzes in das Bohrloch das Feststampfen des Besatzes mittels eines Fallgewichts erfolgt, welches derart in einem Schutzmantel auf- und niedergeführt wird, daß es mit der Zündleitung und der Bohrlochwandung nicht in Berührung kommt, somit also einerseits eine Beschädigung der Zündleitung, andererseits eine Funkenbildung, welche vorzeitige Explosionen zur Folge haben könnte, vermieden wird. *Cl.*

II. 7. Mineralöle, Asphalt.

Kurt Wolff. Der Asphalt. (D. Warenkunde, **1**, 91 [1906].)

Der Asphalt ist ein schwarzes, glänzendes, mineralisches Harz von durchschnittlichem spez. Gew. 1,16. Seine Entstehung ist noch nicht vollkommen aufgeklärt, doch scheint er durch Verdunstung, Polymerisation und Oxydation von Erdöl gebildet worden zu sein. Er wird an verschiedenen Stellen der Erde, so in Syrien an den Ufern des Toten Meeres und in Trinidad gefunden, wo der Asphaltsee eine Fläche von 40 ha einnimmt und in einer Schicht von 6 m Mächtigkeit gegen 3 000 000 t Asphalt enthält. Andere Fundorte sind Kuba, in Europa Bechelbronn, Bentheim, Travers. Näher beschrieben wird das Vorkommen des Asphaltes in San Valentino in Italien, das seit etwa 20 Jahren von der Fa. Claasen & Co. ausgebeutet wird. Die Asphaltgruben von San Valentino liegen in den nördlichen Ausläufern der Abruzzen und gehören der Tertiärformation an. Der Träger des Asphalts ist Kalkstein, er enthält etwa 9—12% Bitumen von gummiartiger, zäher Beschaffenheit. Korallen, Fischreste und Haifischzähne, die im Gestein vorkommen, deuten auf animalischen Ursprung des Asphaltes hin. In sechs Gruben wird das Gestein gebrochen und teils zur Fabrikation von Guß- und Stampfasphalt, teils zur Darstellung von Bitumen benutzt. Bei der Gewinnung des Bitumens erhitzt man den Stein in schmiedeeisernen Retorten, wobei man das Mineral gleich zur Feuerung verwendet. Aus 40 t Material von etwa 12% Bitumengehalt schmilzt man nur 1 t heraus. Jährlich werden mehr als 12 000 t bituminöser Kalk gebrochen. Das Vorkommen in San Valentino ist wohl zurzeit das größte bekannte. Beschrieben werden ferner die Anlagen der Deutschen Asphaltgesellschaft in Limmer und Vorwohle in Hannover. Das Vorkommen bei Limmer, soweit es abbauwürdig ist, beschränkt sich auf eine Strecke von 500 × 600 m, die Gesamtmächtigkeit beträgt 11—12 m, der Bitumengehalt des Kalksteins 5—12%, selten 20%. Abgebaut können werden 700 000 t, welche Menge den jetzigen Betrieb 100 Jahre aufrecht erhalten würde. Ein noch größeres Lager besitzt die Gesellschaft am

Digitized by Google

Waltersberge, wo gegen 3 000 000 t Mineral lagern. Teilweise wird in den Anlagen auch Trinidadasphalt verarbeitet. Die verschiedenartige Verwendung des Asphaltes ist zu bekannt, um hier näher darauf einzugehen, erwähnt sei nur noch, daß man große Maschinen, die heftigen Erschütterungen ausgesetzt sind, wie z. B. Dampfhämmer, neuerdings auf Asphaltfundamente setzt, die elastisch und widerstandsfähig zugleich sind. Schließlich wird noch die Rentabilität der deutschen Asphaltindustrie mit einigen Worten gestreift, woraus sich ergibt, daß das darin investierte Kapital mit etwa 11% verzinst wird. *Graefe.*

Verfahren zur Verarbeitung von Mineralölen. (Nr 166 452. Kl. 23*b*. Vom 24./9. 1904 ab. Dr. Ludwig Landsberg in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verarbeitung von Mineralölen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohmaterial mit Aceton oder Homologen desselben, welche die teer- und asphaltartigen Bestandteile ungelöst lassen, auszieht und nach Abtrennung der letzteren das Lösungsmittel abdestilliert. —

Das Verfahren eignet sich zur Verarbeitung von rohen Mineralölen, die keine oder nur wenig leichte Bestandteile, wie Benzin, Leuchtpetroleum usw. aufweisen, sowie von Schwerölen, Residuen, die nach dem Abdestillieren dieser leichteren Bestandteile aus den rohen Erdölen zurückbleiben. Insbesondere ist das Verfahren zur Behandlung solcher Öle vorteilhaft anwendbar, welche kein oder nur wenig Paraffin enthalten. *Wiegand.*

II. 8. Kautschuk, Guttapercha.

G. Fendler. Mistelkautschuk. (Dresd. Gummiztg. **20**, 181 [1906].)

Verf. berichtet über eine Untersuchung von Kautschuk aus den vor kurzem in Venezuela aufgefundenen Kautschukmisteln (vgl. Warburg, Tropenpflanzer 1905, 633). Von dem über H_2SO_4 getrockneten Kautschuk sind 82,88% in Petroläther löslich. Aus der Petrolätherlösung sind 52,18% Kautschuksubstanz durch Alkohol ausfällbar, während der Rest Harz ist. Der in Petroläther unlösliche Anteil besteht aus Schmutz und Pflanzenteilen. Aus den Früchten (der großfrüchtigen Art) konnten durch CCl_4 26,37% extrahiert werden, von denen 15,02% ausfällbar waren. Die Früchte enthalten demnach ca. 15% Kautschuksubstanz und ca. 11% Harz. Der Kautschuk kann durch mechanische Behandlung aus den Früchten verhältnismäßig leicht isoliert werden. *Alexander.*

Rud. Ditmar. Über den Harzgehalt einiger Rohkautschuksorten. (Dresd. Gummiztg. **20**, 394 [1906].)

Verf. hat den Harzgehalt einer Anzahl verschiedener Rohkautschuksorten bestimmt und berichtet über die Ergebnisse dieser Bestimmungen. Bei dieser Gelegenheit macht Verf. darauf aufmerksam, daß der ermittelte Harzgehalt (d. h. des Gehalt an in Aceton löslichen Anteilen) wesentlich verschieden ist, je nachdem die Probe im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ oder bei 80° im Trockenschrank getrocknet worden ist. So betrug bei Versuchen des Verf. der Harzgehalt einer Probe Para fine (aus Hevea brasiliensis) nach dem Trocknen im Exsikkator 1,44%, nach dem Trocknen bei 80° 6,83%, während der Harzgehalt einer Probe Ecuador Scraps (aus Castilloa elastica) sogar zwischen 3,12% beim Trocknen im Exsikkator und 30,2% beim Trocknen bei 80° schwankte. Verf. erblickt die Ursache der Differenzen darin, daß bei 80° das Harz schmilzt und einen Teil des Kautschuks unter Bildung einer in Aceton löslichen Kautschukharzquellung abquellt. Im Harzrückstand der bei 80° getrockneten Proben konnte Verf. gequellten Kautschuk nachweisen. Daraus ergibt sich, daß Rohkautschuk für die Analyse niemals im Trockenschrank getrocknet werden darf. Am schnellsten trocknet man im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$. *Alexander.*

Rud. Ditmar. Über den Einfluß des Schwefelgehaltes auf die Reißfestigkeit bei der Heißvulkanisation des Parakautschuks. (Dresd. Gummiztg. **20**, 394 [1906].)

Verf. beschreibt Versuche zur Ermittlung des Einflusses, den der Schwefelgehalt auf die Reißfestigkeit vulkanisierten Parakautschuks ausübt. Proben von je 10 g gewaschenen, technischen Parakautschuks (Harzgehalt 6,27%, Aschengehalt 0,27%) wurden mit feinster Schwefelmilch in zwischen 5 und 40% schwankenden Mengen homogen vermischt und in zylindrischen Formen aus Glas 50 Minuten lang bei 145° im Dampf (ca. 4—5 Atmosphären) vulkanisiert. Die Proben wurden dann von den Formen befreit, getrocknet und nach 3 Stunden in einem Dynamometer von Léon Delaloe in Paris zerrissen. Der Durchmesser der zylindrischen Proben betrug 17,5 mm. Sie wurden so eingespannt, daß die Höhe des Zylinders 2 cm betrug. Die aus den ermittelten Zahlen gezeichnete Rißkurve (Schwefelgehalt auf der Abszisse, Belastung bis zum Riß auf der Ordinate) steigt schnell bis zu einem Maximum (bei ca. 20% S) an und fällt dann langsam bei weiter ansteigendem Schwefelgehalte. Die maximale Belastung bis zum Riß betrug 14,5 kg, die maximale Dehnung 9,7 cm. Aus den Resultaten ergibt sich, daß die Menge des anzuwendenden Schwefels eine wichtige Rolle spielt bei der Herstellung von Gegenständen, welche großen Zerreißwiderstand besitzen sollen. *Alexander.*

Rud. Ditmar. Eine neue Methode der Rohkautschukbestimmung. (Dresd. Gummiztg. **20**, 364 [1906].)

Verf. beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Rohkautschuk, die sich im wesentlichen an bekannte Methoden anschließt, sich von diesen aber besonders dadurch unterscheidet, daß das Filtrieren, das bei Kolloiden immer Schwierigkeiten bereitet, vermieden wird. Die Herstellung eines maßgebenden Durchschnittsmusters hält Verf. im Gegensatz zu Henriques (vgl. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1900, Bd. III, S. 221) auch im Laboratoriumsbetriebe für ausführbar. Der Gang der vom Verf. angegebenen Methode ist folgender: 1. Bestimmung der Feuchtigkeit durch Trocknen von ca. 1 g Rohkautschuk aus dem Balleninnern bei 60°. 2. Herstellung einer Durchschnittsprobe aus 4—10 g Rohkautschuk durch zweckentsprechende Behandlung auf einer Versuchswalze. 3. Bestimmung der anorga-

Digitized by Google

nischen Verunreinigungen durch Veraschung von 1 g des Durchschnittsmusters im Platintiegel. 4. Bestimmung des Harzgehaltes in ca. 4 g der am besten im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrockneten Durchschnittsprobe durch 3—5stündiges Extrahieren mit 130 ccm Aceton im Soxhlet. 5. Quellen von ca. 1 g der entharzten und im Vakuumexsikkator über Paraffin getrockneten Durchschnittsprobe durch Erhitzen mit 10 ccm Benzol auf dem Wasserbade. Es sind ca. 2 Stunden erforderlich, damit eine gleichmäßig dünnflüssige Quellung entsteht. 6. Bestimmung der Summe der organischen und anorganischen Verunreinigungen durch Zentrifugieren der Benzolquellung. Die Benzolquellung wird in die gewogenen und graduierten Gläser einer Zentrifuge gebracht und 10 bis 20 Minuten lang zentrifugiert. Die vollkommen klare Quellung wird abgegossen, der Niederschlag mit reinem, warmem Benzol aufgerührt und von neuem zentrifugiert und dies so oft wiederholt, bis der Niederschlag vollkommen rein ist. Dann wird nacheinander mit etwas Aceton und Äther zentrifugiert und schließlich bei 90° getrocknet und gewogen. Die Differenz von 6 und 3 ergibt den Gehalt an organischen Verunreinigungen. Der Reinkautschukgehalt ergibt sich aus der Differenz sämtlicher Bestimmungen von 100; er kann aber auch dadurch bestimmt werden, daß nach dem Zentrifugieren die mit dem Waschbenzol vereinigte Benzolquellung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Paraffin getrocknet und gewogen wird. *Alexander.*

Rudolf Ditmar. Einige theoretische Bemerkungen zur Untersuchungsmethode zur Ermittlung des Reinkautschukgehaltes von Kautschukartikeln nach Jos. Torrey. (Dresd. Gummiztg. **20**, 204 [1906].)

Verf. macht darauf aufmerksam, daß die von Torrey (The India Rubber Journal **30, 417**) angegebene Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Kautschuk der wissenschaftlichen Grundlage entbehrt. Bei der Einwirkung von HNO_3 auf Kautschuk findet eine komplizierte Aufspaltung des Kautschukmoleküls statt, bei welcher der färbende Körper $C_{10}H_{12}N_2O_6$ nur den kleineren Teil der entstehenden Substanzen ausmacht, während noch Oxalsäure und ein zweiter färbender Körper entsteht. Diese Verbindungen bilden sich bei der Zersetzung durchaus nicht immer in bestimmten Mengenverhältnissen. Bald wird mehr, bald weniger Oxalsäure gebildet, und auch die färbenden Körper sind in ihrer quantitativen Ausbeute von nicht kontrollierbaren Bedingungen abhängig. Die Einwirkung von HNO_3 auf Kautschuk ist viel zu energisch, als daß diese Reaktion für eine quantitative Bestimmungsmethode verwertet werden könnte. Verf., der die Torreyschen Analysenbelege für einen glücklichen Zufall hält, beabsichtigt, den experimentellen Nachweis für die Unzuverlässigkeit der Torreyschen Methode zu erbringen. *Alexander.*

Verfahren zur Gewinnung der Guttapercha und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher. (Nr. 165 997. Kl. 39*b*. Vom 10./12. 1903 ab. Dr. F. Frank und Dr. E. Markwald in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung der Guttapercha und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit dünnen Lösungen von Ätzalkalien oder normalen kohlensauren Alkalien unter mäßigem Druck so lange erhitzt werden, bis die geschmolzene Guttapercha bzw. Balata aus den Holzteilen ausgetreten ist und sich infolge ihres geringen spezifischen Gewichts an der Oberfläche der angewendeten Lauge gesammelt hat, so daß eine Behandlung mit irgendwelchen Lösemitteln für Guttapercha oder Balata entbehrlich gemacht wird. —

Durch das Verfahren wird die Anwendung der üblichen Extraktionsmittel überflüssig, mit denen wegen ihres niedrigen Siedepunktes in tropischen Gegenden schlecht gearbeitet werden konnte. Ferner werden auch die hohen Transportkosten vermieden, die entstanden, wenn man das Material nach Europa transportieren wollte. Besonders wertvoll ist der Umstand, daß bei dem vorliegenden Verfahren die harzigen Stoffe nicht mitgelöst werden. Die Ausbeute ist gut, und das Verfahren hat den Vorzug der Einfachheit der Apparatur und der Billigkeit. *Karsten.*

Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit. (Nr. 166 639. Kl. 39*b*. Vom 16./3. 1904 ab. Bernard Roux in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk oder das Ebonit in kleine Stückchen oder in Körnerform übergeführt, erforderlichenfalls mit Schwefel versetzt und bei einer Temperatur, die 150—200° erreichen kann, und einem Druck, der 100—500 Atmosphären und mehr erreichen kann, komprimiert wird. —

Durch die Kompression wird ein anscheinend vollkommen homogener Körper erhalten. Die Formgebung kann entweder schon bei der ersten Kompression erfolgen oder durch eine nochmalige Pressung des zunächst hergestellten Blocks. Bei dem hohen Druck und der Erhitzung wird die Oberfläche der Teilchen durch den Schwefel so erweicht, daß die Teilchen durch den Druck verbunden werden. *Karsten.*

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe. (Nr. 166 360. Kl. 12*o*. Vom 11./8. 1904 ab. Dr. Josef Farkas in Szomolány [Ung.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe durch unmittelbare Rektifikation der bei der Destillation des rohen Holzessigs gewonnenen und durch Kalkmilch hindurchgeleiteten Holzgeistdämpfe, darin bestehend, daß vor dieser Rektifikation die Dämpfe, ohne gekühlt zu werden, noch mit warmen, starken Alkalilaugen (am besten von 15—20° Bé.) und mit Fettsäuren gewaschen werden. —

Digitized by Google

Gegenüber anderen Verfahren wird die Abkühlung behufs Abscheidung der Öle aus dem verdünnten Holzgeist und die wiederholte Rektifikation vermieden, somit an Brennstoff gespart. Bei anderen Verfahren zur unmittelbaren Rektifikation werden zwar die teerigen Bestandteile, nicht aber Aldehydharze, übelriechende Öle, höhere Alkohole und gemischte Ketone abgeschieden, die durch besondere Operationen entfernt werden mußten. Auch wird nach dem vorliegenden Verfahren ein Holzgeist von höherem Gehalt erhalten. Zweckmäßig wird zuerst in zwei Apparaten mit Natronlauge zur Zurückhaltung der teerigen und schweren Öle, in einem dritten mit geschmolzener Stearinsäure o. dgl. zum Zurückhalten der leichten Öle und in einem vierten Apparat nochmals mit Natronlauge zum Zurückhalten der mitgerissenen Stearinsäure gewaschen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure. (Nr. 165 807. Kl. 12*o*. Vom 22./4. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite oder die Formaldehydbisulfitverbindungen so lange mit einem Reduktionsmittel behandelt, bis eine Zunahme an Reduktionskraft nicht mehr wahrnehmbar i t. —

Die neuen Produkte besitzen etwa die doppelte Reduktionskraft wie die Ausgangsmaterialien, wie ein Vergleich durch Titration ergibt. Wenn man nach der Reduktion mit Zinkstaub das in Lösung gegangene Zink mit Soda ausfällt, so kann man das Natriumsalz der neuen Säure durch Eindampfen im Vakuum gewinnen. Durch Ausfällen mit Alkohol erhält man es in reinem Zustande. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin. (Nr. 167 637. Kl. 12*o*. Vom 17./8. 1904 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres in möglichst neutraler Suspension unter Verwendung einer Zinnkathode oder von anderen Kathoden, in diesem Falle unter Zugabe von Zinnpulver oder Zinnsalzen, elektrolytisch reduziert. —

Während unter anderen Bedingungen die elektrolytische Reduktion des Nitroguanidins im Gegensatz zur rein chemischen mangelhaft verläuft, wird nach vorliegendem Verfahren glatt Aminoguanidin erhalten. Auffallend ist dabei, daß die Vermeidung von Säuren erforderlich ist, während deren Gegenwart sonst bei der Verwendung von Zinnkathoden oder unter Zinnsalzzusatz geradezu Bedingung ist. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester. (Nr. 166 181. Kl. 12*o*. Vom 16./7. 1904 ab. Dr. Carl Mettler in München.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester, dadurch gekennzeichnet, daß man diese unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung elektrolytisch reduziert. —

Während bei anderen Verfahren der elektrolytischen Reduktion von Estern die Carboxylgruppe unangegriffen bleibt, wird unter den angegebenen Arbeitsbedingungen beispielsweise aus Benzoesäureäthylester nach den Gleichungen

$$C_5H_6 . CO(OC_2H_5) + 4H = C_6H_5 . CH_2(OH) + C_2H_5(OH)$$

bzw.

$$C_6H_5 . CO(OC_2H_5) + 4H = C_6H_5 . CH_2(OC_2H_5) + H_2O$$

einerseits Benzylalkohol, andererseits Benzyläthyläther erhalten. Ähnlich verhalten sich der Methylester, der Benzylester und der Phenylester. Die Reaktion ist ganz allgemein, insbesondere werden auch im Kern durch Halogen substituierte Ester nur in der Carboxylgruppe angegriffen, das Halogen aber nicht ausgetauscht. Das Mengenverhältnis von Äther und Alkohol ist bei den verschiedenen Verbindungen verschieden. Bei Ausführung der Reduktion in alkalischer Lösung entstehen die Alkohole. Die Äther und die Alkohole können durch Oxydation leicht in Aldehyde übergeführt werden, die für die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen und künstlichem Indigo von Wichtigkeit sind. Die Reduktionsprodukte selbst können z. T. in der Parfümerie verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren. (Nr. 167 137. Kl. 12*o*. Vom 16./1. 1904 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme aus fetten Ölen oder Fetten entstehenden flüchtigen Produkte einem der für die Reindarstellung von Aldehyden, Alkoholen und Säuren bekannten Verfahren unterwirft. —

Die flüchtigen beim Durchblasen von Luft usw. durch die Öle entstehenden Nebenprodukte, über deren Beschaffenheit nur wenig bekannt war, sind bisher meist verbrannt worden. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Feststellung, daß diese Produkte außer Säuren zum großen Teil Alkohole und Aldehyde der Fettreihe, und zwar besonders die sonst schwer zugänglichen Derivate von der Reihe C_6 ab enthalten, neben geringen Mengen von Estern, Kondensationsprodukten der Aldehyde und Metallsalzen der Säuren. Die Siedepunkte liegen auffälligerweise wesentlich über der Behandlungstemperatur. Das Verfahren gestattet die Gewinnung dieser bisher schwer zugänglichen Aldehyde, Alkohole und Säuren. Gewinnung und Trennung erfolgen nach üblichen Methoden. Die Produkte können für pharmazeutische und kosmetische Zwecke, sowie als Ausgangsmaterialien für andere Derivate dienen. Besonders die Alkohole sind von Bedeutung, da sie selbst einen angenehmen Geruch besitzen und angenehm riechende Ester liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren. (Nr. 167 3[illegible] Kl. 12*o*. Vom 26./6. 1902 ab. Verein für

Digitized by

Chemische Industrie in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 161 882 vom 30./3. 1902[1]); s. diese Z. **18**, 1794 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 161 882 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen nicht mit fertigem Sulfurylchlorid, sondern mit einem gasförmigen Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd behandelt. —

Das Verfahren ergibt dieselben Vorteile hinsichtlich Verbesserung der Ausbeute und Verbilligung wie das des Hauptpatents. Es verläuft derart, daß zunächst bei Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit durch die schweflige Säure kleine Mengen organischer Säure frei werden, die als Kontaktsubstanz bei der Bildung von Sulfurylchlorid wirken, das dann aus dem Salzgemisch Säureanhydrid frei macht. Dies wirkt wieder katalytisch zur Bildung von Sulfurylchlorid, das weiter freies Anhydrid bildet usw. Die Reaktionswärme wird durch Abkühlung entfernt und das Anhydrid schließlich abdestilliert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol. (Nr. 167 297. Kl. 12*o*. Vom 20./8. 1903 ab. Firma K. Oehler in Offenbach a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol, darin bestehend, daß man in der Wärme und bei Gegenwart eines Chlorüberträgers Chlor auf p-Chlornitrobenzol einwirken läßt. —

Während Polyhalogennitroderivate der Benzolreihe bisher meist durch Nitrieren von Halogenderivaten dargestellt worden sind, gestattet das vorliegende Verfahren die Ausführung des umgekehrten Weges. Die Reaktion verläuft sehr glatt, was nicht vorauszusehen war, da bei der analogen Bildung der Bromverbindung unter anderen Bedingungen gearbeitet wird, und außerdem bei der energischeren Wirkungsweise des Chlors eine weitergehende Chlorierung entsprechend früheren Beobachtungen zu erwarten war. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen. (Nr. 167 463. Kl. 12*q*. Vom 20./2. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 167 462 vom 9./1. 1904.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 167 462 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man hier an Stelle von Ammoniak Phtalimidkalium auf die Halogenwasserstoffsäureester der p-Dialkylaminobenzhydrole einwirken läßt und aus dem entstandenen Zwischenprodukt den Säurerest abspaltet. —

Während das Verfahren des Hauptpatents nicht quantitativ verläuft, vielmehr nur bis zu einem Gleichgewichtszustand fortschreitet, indem die Reaktionsprodukte in umgekehrter Richtung aufeinander reagieren, wird bei dem vorliegenden Verfahren die Rückbildung des Ausgangsmaterials vermieden. Aus der intermediär entstehenden Phtalylverbindung wird der Phtalsäurerest, zweckmäßig in ammoniakalischer Lösung, abgespalten. *Karsten.*

[1]) Früheres Zusatzpatent 163 103; s. diese Z. **19**, 447 [1906].

Verfahren zur Darstellung von Hydroxylderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten. (Nr. 167 211. Kl. 12*q*. Vom 30./1. 1904 ab. Société Chimique des Usines du Rhone St. Gilliard, P. Monnet & Cartier in St. Fons bei Lyon.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Diazoverbindungen mit Kupfersulfat in wässeriger Lösung erwärmt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Diazoverbindung in eine (zweckmäßig zum Sieden) erhitzte wässerige Lösung von Kupfersulfat einfließen läßt und gegebenenfalls hierbei die Siedetemperatur aufrecht erhält bzw. Wasserdampf durch die Reaktionsmasse leitet. —

Die Zersetzung verläuft glatt, während sonst bei Diazophenolen der Austausch der Diazogruppe gegen Hydroxyl nur äußerst schwierig erfolgt und auch bei Steigerung der Zersetzungstemperatur (franz. Patent 228 539) und Entfernung des gebildeten Produkts aus dem Bereich der Diazolösung (Patent 95 339) das Verfahren nicht glatt verläuft. Die Einwirkung von Cuprosalzen auf Diazoniumsalze unter Bildung von Phenol ist zwar schon als wahrscheinlich bezeichnet worden, doch war nicht bekannt, daß gerade Kupfersulfat die Darstellung substituierter Phenole erleichtere. Näher beschrieben ist die Bildung von Brenzkatechin, Hydrochinon und o-Kresol aus o-Aminophenol bzw. p-Aminophenol und o-Toluidin. *Karsten.*

Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden. (Nr. 166 600. Kl. 12*q*. Vom 9./12. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit verd. wässeriger Salpetersäure, mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels, in der Wärme behandelt. —

Die Nitrierung verläuft analog der Nitrierung aromatischer Arylsulfoamide (Patente 157 859 und 163 516, s. diese Z. **18**, 548 [1905] u. **19**, 448 [1906]) derart, daß eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer der beiden Arylsulfoamidogruppen eintritt, gleichgültig, ob beide p-Stellungen frei sind oder nur eine. Isomere Mono- oder Dinitroverbindungen entstehen nicht oder nur in minimalen Mengen. Die Ausgangsmaterialien werden durch Einwirkung von 2 Mol. Arylsulfochlorid auf 1 Mol. m-Diamin in Gegenwart von Soda erhalten. Das Verfahren ist näher beschrieben für Di-p-tolylsulfo-m-phenylen und -toluylendiamin, Diphenylsulfo-m-toluylendiamin, Di-p-tolylsulfo-p-chlor-m-phenylendiamin. *Karsten*

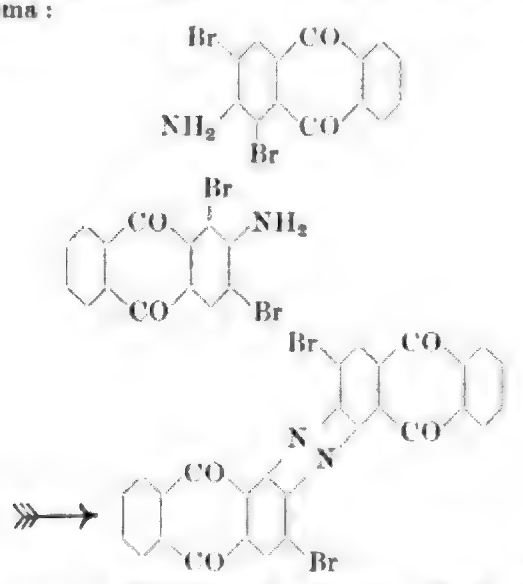
Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Anthracenderivats. (Nr. 167 255. Kl. 12*p*. Vom 5./5. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines

Digitized by Google

zur Überführung in Hydroazine geeigneten Zwischenprodukts, darin bestehend, daß man 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit Kupfersalzen bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen unterhalb 180° erhitzt. —

Das Zwischenprodukt bildet sich nach dem Schema:



wenn man im Verfahren des Patents 158 474 (Darstellung eines Hydroazins aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon) weniger energische Reaktionsbedingungen, z. B. niedrigere Temperatur, anwendet. Das Zwischenprodukt liefert bei der Reaktion Dibromindanthren. Es kann also solches, oder nach Substitution, in die zugehörigen Hydroazine übergeführt werden. Beim Kochen mit Anilin, Chinolin und dgl. geht es leicht in den im Beispiel des Patents 158 474 beschriebenen Farbstoff über. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern. (Nr. 166 748. Kl. 12*q*. Vom 17./1. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 156 762 vom 8./9. 1903, s. diese Z. **18**, 387 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 156 762 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung des *β*-Oxyanthrachinonmethyläthers die dort verwendeten Anthrachinon-*α*-sulfosäuren durch die Anthrachinon-*β*-monosulfosäure ersetzt. —

Durch Erhitzung mit Methylalkohol und Ätzalkali wird auch hier die Sulfogruppe gegen die Methoxygruppe ausgetauscht. Das Produkt dient zur Darstellung von Farbstoffen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphtimidazols. (Nr. 167 139. Kl. 12*p*. Vom 22./11. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphtimidazols, darin bestehend, daß man diejenigen Aminophenylnaphtimidazolsulfosäuren mit Ätzalkalien verschmilzt, welche durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds auf o-Naphtylendiaminsulfosäuren, Erwärmen der so gewonnenen Kondensationsprodukte in saurer Lösung und nachfolgende oder gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppe erhalten werden. —

Die Sulfosäuren der allgemeinen Formel

$$\underset{(SO_3H)_2}{C_{10}H_4}\left\langle{}^{N}_{NH}\right\rangle C\cdot C_6H_4NH_2$$

werden überraschenderweise in der Alkalischmelze ohne Spaltung der Imidazolgruppe in Aminooxyderivate übergeführt, die als Zwischenprodukte für die Farbstoffabrikation dienen sollen. Die als Ausgangsmaterial dienenden o-Naphtylendiaminsulfosäuren werden durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf solche Naphtylaminsulfosäuren, bei denen die Azogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt und Reduktion des gebildeten Azofarbstoffs erhalten. Das Verfahren ist an einer Reihe von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Baku. Um ein Bild von der augenblicklichen Lage der **Bakuer Naphtaindustrie** zu gewinnen, erscheint es nicht überflüssig, einen kurzen Rückblick auf das vergangene Jahr zu werfen. Wenn schon im allgemeinen die ganze Industrie in Rußland durch folgenschwere Ereignisse zu leiden hatte, so waren sie für die hiesige Industrie ganz besonders verhängnisvoll.

Durch Schneeverwehungen verursachte Einstellung des Eisenbahnbetriebes im Januar, Februarmetzelei, Arbeiterstreik im März, offener Bürgerkrieg im August und gleichzeitige Brandschäden, denen mehr als die Hälfte der Bohrwerke zum Opfer fiel, und schließlich der allgemeine politische Streik im Dezember haben die Entwicklung der Industrie in empfindlichster Weise gehemmt. In anschaulicher Weise wird dies durch folgende Zusammenstellungen illustriert.

	1904		1905	
	Naphtagewinnung in Mill. m/Ztr.	Anzahl der exploitierten Bohrlöcher	Naphtagewinnung in Mill. m/Ztr.	Anzahl der exploitiert. Bohrlöcher
Januar ...	7,5	1439	7,4	1528
Februar ..	7,5	1446	7,0	1535
März	8,4	1483	8,2	1542
April	8,6	1508	7,7	1530
Mai	9,2	1522	6,4	1543
Juni	9,0	1556	7,6	1523
Juli	9,1	1556	7,8	1556
August ...	9,0	1556	5,3	1557
September .	8,9	1581	0,3	141
Oktober ..	9,6	1590	2,2	539
November .	10,0	1614	4,0	764
Dezember .	3,9	1555	3,2	862
Summa	100,7		67,1	
Davon Fontänen ..	5,8		2,4	

Wie die Tabelle zeigt, ist die Naphtaausbeute von 100,7 Mill. m./Ztr. im Jahre 1904 auf 67,1 Mill.

Digitized by Google

im Jahre 1905 zurückgegangen. Die Naphtagewinnung verteilt sich auf die einzelnen Bohrfelder wie folgt:

	1904 Mill. m/Ztr.	1905 Mill. m/Ztr.
Balachany	13,4	9,3
Sabuntschi	35,6	22,4
Romani	21,9	14,7
Bibi-Eibat	29,7	20,7

Der Export von Naphtaprodukten aus Baku betrug:

	1904 Mill. m/Ztr.	1905 Mill. m/Ztr.
Leuchtöle	25,2	12,0
Schmieröle	2,5	1,7
Rückstände	49,6	43,5

Die Zahl der exploitierten Bohrlöcher, welche im September durch die erwähnten Brandschäden auf 141 gesunken war, ist dank der Unterstützung der Regierung, welche den Unternehmern billigen Kredit gewährt, nunmehr in raschem Steigen begriffen.

Ein ungehinderter Aufschwung der hiesigen Naphtaindustrie wird aber leider sehr in Frage gestellt durch das neue, am 1./4. 1906 bereits eingeführte Akzisegesetz. Ohne im einzelnen auf die neuen Bestimmungen einzugehen, sei hier nur angeführt, daß nunmehr alle durch Destillation aus der Naphta gewonnenen Produkte einer Besteuerung von 60 Kopeken pro Pud (= 16,38 kg) unterliegen, während bisher die Akzise nur für Produkte vom spez. Gew. 0,730—0,890 Anwendung fand. Befreit von der Steuer sind jetzt nur:

1. Rohnaphta.
2. Undurchsichtige Naphtaprodukte: a) mit einer Viskosität von weniger als 5 nach Engler 50°; b) mit einer Viskosität von 5—6, wenn der Harzgehalt nicht weniger als 8% beträgt, und der Flammpunkt unter 110° nach Pensky-Martens liegt.
3. Rückstände von der Öldestillation mit einem Harzgehalt über 40%.

Nach Punkt 2 dieser Bestimmungen ist nur dann ein akzisefreier Rückstand aus der Naphta zu erzielen, wenn aus ihr nicht mehr als ca. 15% Petroleum — also die Hälfte der möglichen Ausbeute — abdestilliert wird. Ein weiterer Nachteil wäre die größere Feuergefährlichkeit eines solchen Rückstandes, der bisher ausschließlich zu Brennzwecken Verwendung findet. Da auch alle Solar- und Schmieröle der Besteuerung unterliegen, so ist a priori ein Rückgang in der Fabrikation dieser Produkte zu erwarten, da die Konsumenten zum großen Teil zu Schmierzwecken wohl zu den billigeren, aber minderwertigen Rückständen greifen werden, während für die Motoren das bisherige Solaröl durch Rohnaphta verdrängt werden würde. Beides aber würde der russischen Industrie nicht zum Segen gereichen.

Budapest. Der vor kurzem hier gegründete „Verein zum Schutze des gewerblichen und geistigen Eigentums" gibt nunmehr eine dem gewerblichen und geistigen Eigentumsrecht gewidmete Zeitschrift unter dem Titel „Ipari és szellemi Anlajdon" heraus, zu deren vornehmsten Zielen die Verbreitung von Reformen auf diesem Rechtsgebiet gehört. U. a. stellt sich die Zeitschrift die Aufgabe, die Materialien zu dem dem Schutze des gewerblichen und geistigen Eigentums dienenden Gesetz zu veröffentlichen. Das erste Heft bringt einen Artikel von Bernauer: Die Patentierung chemischer Produkte. N.

Wien. Eine holländische Bergbaugesellschaft erwarb die Lassupataker und die Gölniczbanyaer Kupfererzgruben, die bereits in Betrieb gesetzt wurden.

Die Bilanz der ungarischen Chardonnet-Seidenfabriks-A.-G. in Sarvar pro 1905 schließt mit einem Verlust von 114 860 Kr. Bekanntlich ist im Verlauf des verflossenen Jahres ein Teil der Fabrik einer Explosion zum Opfer gefallen.

Die Firma Georg Schicht, welche in Obersedlitz-Außig, Leopoldsau-Wien und Mährisch-Ostrau über Kerzen- und Seife-, Kristallsoda-, Pflanzenfett- und Konservenfabriken verfügt, wird ihre Unternehmung in eine A.-G. mit einem Kapital von 10 Mill. Kronen umwandeln.

Die Regierung hat der Firma Fabrik chemischer Produkte B. & W. Liban in Podgorze die Bewilligung zur Errichtung einer A.-G. unter der Firma: Erste galizische Ammoniaksodafabriks A.-G. mit dem Sitze in Podgorze erteilt.

Die Fabrik Steinschal bei St. Pölten wurde auf die Erzeugung von Portlandzement eingerichtet. Die Erzeugungsfähigkeit beträgt ca. 2000 Waggons; das neue Werk wird im Monat Juni in Betrieb kommen.

Die Papierfabrik Fürth & Gellert in Pilsen wurde in eine A.-G. umgewandelt und wird nunmehr auch außer Strohpapier die Herstellung von Zellulosepapier vornehmen.

In Budapest wurde ein Zentralbureau für die Verwertung der ungarischen Spirituserzeugung errichtet, welchem die meisten landwirtschaftlichen und industriellen Brennereien beitreten werden.

In Judenburg-Steiermark ist ein neues Stahlwerk in Gründung begriffen, welches sich vornehmlich mit der Erzeugung von Werkzeugstahl befassen wird und hauptsächlich die Verdrängung der schwedischen Erzeugnisse beabsichtigt, die in bedeutenden Quantitäten eingeführt werden.

Ein soeben erschienener Bericht der Handels- und Gewerbekammer Leoben über die wirtschaftlichen Verhältnisse Obersteiermarks während der Jahre 1901—1905 behandelt besonders die Eisenerz-, Braunkohlen-, Graphit- und Magnesitgewinnung. In den abgelaufenen fünf Jahren wurden 5 252 600 t Eisenerze gewonnen, von welcher Menge 316 234 t nach Deutschland exportiert wurden. Die Braunkohlenproduktion betrug in der Berichtsperiode 4 764 075 t, wovon 68 550 t im Auslande abgesetzt wurden. An Graphit wurden 36 000 t, an Magnesit 319 670 t gefördert. An Roheisen wurden 1,54 Mill. t erzeugt. Infolge der Betriebskonzentrationen in dieser Industrie ging die Zahl der Hochöfen von 14 im Jahre 1901 mit einer Produktionsfähigkeit von 0,28 Mill. t auf fünf Hochöfen mit 0,35 Mill. t zurück. Eine stetige Entwicklung zeigt die Holzstoff- und Zelluloseindustrie.

Digitized by Google

Das am 30./4. 1906 abgelaufene Geschäftsjahr der zum Zwecke des Exportes von Petroleum gegründeten „A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte (in Fachkreisen kurzweg „Olex“ genannt) zeigte in quantitativer Beziehung befriedigende Resultate. Im ersten Quartal 1904 wurden nach Deutschland 86 556 dz, in der gleichen Periode 1905 124 648 dz, und im nämlichen Zeitraum 1906 165 799 dz exportiert. Auf eine weitere Steigerung des Absatzes in Deutschland wird um so sicherer gerechnet, als das österreichische Petroleum nach dem neuen Handelsvertrag auf den preußischen und sächsischen Strecken Tarifbegünstigungen genießt. Zur intensiveren Pflege des deutschen Exportes hat die „Olex“ in diesen Tagen die „Sächsische Petroleum-Importgesellschaft m. b. H.“ in Dresden errichtet, welche in Dresden und Riesa Anlagen errichten und auf verschiedenen Plätzen Lager etablieren wird. Auch für die ostdeutschen Provinzen soll eine Gesellschaft mit dem Sitze in Breslau geschaffen werden. *N.*

Handelsnotizen.

Aachen. Die Generalversammlung der A.-G. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen setzte die Dividende auf 10% fest. Über die Bergwerksanlagen bei Dortmund teilte die Verwaltung mit, daß dieselben befriedigend vorwärts gehen. Bis Jahreswende hoffe man, die für die Zinkhütte erforderlichen Kohlen zum Teil selbst zu fördern.

Berlin. Der 1905 erzielte Reingewinn der A.-G. für Montanindustrie beträgt 814 449 Mark (711 887 M i. V.), der folgende Verteilung finden soll: 8% Dividende gleich 592 000 M (8%) Reservefonds 35 656 M (35 594 M), Tantiemen 71 845 M (70 966 M), Vortrag 114 948 M (101 327 M). Der Gewinn auf Konsortialkonto stellte sich auf 517 871 M (507 552 M). Größere Verkäufe erfolgten in Harkort Bergwerksaktien, Bayerische Bankaktien, Westfälische Drahtindustrieaktien und Bliesenbachaktien; andererseits hat sich die Gesellschaft bei verschiedenen Gesellschaften durch Übernahme von Aktien beteiligt. Zu den neuen Konsortialgeschäften gehören Erdölwerke Hermannsglück, Eisenwerk München, Graebschener Terrain, Hochofenwerk Lübeck.

Laut Rechenschaftsbericht der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. entsprach das verflossene Geschäftsjahr den Erwartungen. Die in Troisdorf neu errichtete Zelluloidfabrik arbeitet zur Zufriedenheit der Verwaltung, da Herstellung und Absatz stetig zunehmen. Die Summe der in Rechnung gestellten Beträge stellte sich auf 7 499 772 M (i. V. 5 347 331 M). Nach 336 709 M (287 314 M) Abschreibungen verblieb ein Reingewinn von 773 748 M (719 130 M), wovon 14% (13%) Dividende gleich 700 000 M (650 000 M) sowie 43 478 M (39 130 M) Gewinnanteile verteilt werden. Die Aussichten für das laufende Jahr sind günstig.

Halle a. S. Dem Rechenschaftsbericht der A. Riebeckschen Montan-Werke, A.-G., für das am 31./3. 1906 beendete Betriebsjahr zufolge, ist der Warenausgang von 11 942 509 M auf 13 249 087 M gestiegen; Der Gewinn betrug 3 479 759 M (i. V. 3 256 259 M), wozu noch 58 819 M (72 019 M) Vortrag kommen. Nach Abzug der Unkosten usw. und der 1 148 217 M (1 040 628 M) betragenden Abschreibungen, stellt sich der Reingewinn auf 1 665 129 M (1 586 202 M), wovon u. a. die Aktionäre 1 440 000 M als 12% (11½%) Dividende erhalten, dem Extrareservefonds 80 315 M überwiesen, dem Aufsichtsrat an Tantième 59 692 M (46 674 M) gewährt und 69 971 M vorgetragen werden sollen. — Die Kohlenförderung stieg von 39 551 946 hl auf 40 056 511 hl, der Absatz an Rohkohle von 7 395 382 hl auf 8 016 864 hl, ohne daß eine Preisaufbesserung zu erzielen war. Der Brikettverkauf erhöhte sich von 439 809 t auf 462 532 t bei einem um 0,75 M für den dz höheren Durchschnittspreise. Bei Naßpreßsteinen ging der Verkauf von 70 343 300 Stück auf 75 492 500 Stück in die Höhe; der Durchschnittspreis blieb um 0,21 M für das Tausend Steine zurück. Die Teergewinnung erfuhr durch die verspätete Fertigstellung der neuen Schwelerei Tackau und infolge Rückganges der relativen Ausbeute eine Abnahme; sie betrug 233 287 dz (246 292 dz). Besonders lebhaft war das Kerzengeschäft. Der Absatz darin betrug 4 882 110 kg (3 440 371 kg) bei einem Durchschnittspreise von 79,09 M (88,74 M) und mit einem Erlöse von 3 861 190 Mark (3 052 955 M). Die Direktion erachtet durch dieses Resultat ihren im vorigen Jahre erfolgten Austritt aus der Kerzenvereinigung als gerechtfertigt. Im Ölmarkte lag ein guter Zug; dagegen hielt sich der Markt für Paraffin unverändert, auch das Ausland begnügte sich mit der Festhaltung der allerdings niedrigen Preise. — In die letzte Woche des Geschäftsjahres fiel der Streik der Bergarbeiter im Mitteldeutschen Braunkohlenbezirk, wobei auch ein Teil der Belegschaften der Gesellschaft ausständig wurde. Von der gesamten Belegschaft von 3404 Mann waren am 3./5. 962 Mann noch im Ausstande. Die Webauer Gruben, die Gruben Delbrück (Riesserschacht) und Curt II sind voll im Betriebe, ebenso die drei Mineralölfabriken. In den Schwelereien haben 106 Öfen kalt gelegt, in den Brikettfabriken 21 Pressen eingestellt werden müssen. Über die Aussichten bemerkt der Bericht: „Unsere Produktion war bereits vor Ausbruch des Streiks vollständig verkauft, wobei sich die Preise eine Kleinigkeit über die des Vorjahres stellten. Sofern der wirtschaftliche Frieden in absehbarer Zeit wieder hergestellt werden kann, läßt sich die Hoffnung aussprechen, daß die jetzt entstandenen Verluste nicht wesentlich bemerkbar werden“.

Bei der Waldauer Braunkohlenindustrie, A.-G., resultiert nach Abrechnung der allgemeinen Unkosten, der Zinsen und der Abschreibungen von 407 172 M (i. V. 382 080 M) im Betriebsjahre 1905/06 ein Reingewinn von 240 773 M (221 690 M), woraus wieder 12% Dividende verteilt werden sollen. Es wurden gefördert an Rohkohle 6 960 244 hl (6 926 014 hl). Die Teerproduktion betrug 48 170 dz (44 795 dz), die Brikettproduktion 5299 t (4963 t), der Absatz 5449 t (5023 t). Die Grudekoksproduktion 2398 t (2221 t), gelangte auch im verflossenen Jahre wieder gänzlich zum Versand. Für das laufende Jahr konnte eine kleine Erhöhung der Kerzenpreise um 3 M per 100 kg durchgeführt

Digitized by Google

werden, so daß sich dieser nunmehr für Paraffinkerzen auf 76 M, für Kompositionskerzen auf 86 M stellt.

Die Verwaltung der Heinrich Lapp, A.-G. für Tiefbohrungen, teilt mit, daß das zu Ende gehende zweite Semester ihres Geschäftsjahres durchaus günstig verlaufen ist, so daß es möglich sein wird, eine um mehrere Prozent höhere Dividende als im Vorjahre (20%) zu verteilen.

Hannover. Wickingsche Portlandzementwerke. Die Generalversammlung setzte die Dividende auf 3% fest. Der Vorstand teilte mit, daß die Lieferung an das Syndikat bis heute 171 341 Faß gegen 147 475 Faß im gleichen Zeitraume des Vorjahres und die Sollieferung 157 000 Faß gegen 118 000 Faß betrug. Die Preise sind gebessert, wenn die günstige Lage in der Zementindustrie anhält, wofür alle Anzeichen vorhanden sind, so wird man ein gutes Ergebnis erwarten können.

Köln a. Rh. Die Chemische Fabrik Hönningen vorm. Walther Feld & Co., beruft eine außerordentliche Generalversammlung auf den 15./6. 1906, um über eine Erhöhung des Grundkapitals um 600 000 M durch Ausgabe von 600 Aktien mit Dividendenberechtigung ab 1./7. 1906 Beschluß zu fassen.

Magdeburg. In der Generalversammlung der Konsolidierten Alkaliwerke zu Westeregeln wurde die Dividende auf 15% für die Stammaktien, $4^1/_2$% für die Prioritätsaktien und 20 M 76 Pf. für die Genußscheine festgesetzt. Der Antrag auf Beteiligung an einem neuen Unternehmen mit 1 Mill. M wurde gleichfalls genehmigt. Es handelt sich, wie der Generaldirektor ausführte, um eine mit 2 Mill. M zu gründende Carbidgesellschaft m. b. H., die das Rohmaterial liefern soll, das die Gesellschaft für Stickstoffdünger, an der die Alkaliwerke Westeregeln beteiligt sind, für ihre Produkte benötigt. Die Versuche mit Stickstoffdünger auf Grund eines Patentes haben sich gut bewährt und sollen fortgesetzt werden; um die hierzu erforderlichen Carbidmengen nicht, wie bisher, vom Ausland beziehen zu müssen, ist die Gründung der Carbidgesellschaft beabsichtigt. Neben den Alkaliwerken Westeregeln soll noch die Metallurgische Gesellschaft in Frankfurt a. M. mit 1 Mill. M beteiligt sein.

Der Abschluß der Zuckerfabrik Körbisdorf, A.-G. für 1905/06 ist unter den gegebenen Verhältnissen ein guter zu nennen. Der Bruttogewinn stellt sich auf 424 948 M (i. V. 520 715 M); hiervon erbrachten die Fabrik 90 901 M (399 938 M), die Landwirtschaft 288 120 M (92 186 M) die Kohlengrube 32 222 M (7901 M) und die Ziegelei 13 219 M (14 590 M). Nach Abzug der Unkosten usw. und der 49 997 M (88 020 M) betragenden Abschreibungen stellt sich der Reingewinn auf 244 946 Mark (306 912 M). Die Dividende von $7^1/_2$% ($9^1/_2$%) erfordert 202 500 M. — Die in allen rübenbauenden Ländern durch eine große Rübenernte hervorgerufene Überproduktion an Zucker hat einen starken Rückgang der Weltmarktpreise gezeitigt, welcher bei Zahlung höherer Kaufrübenpreise auf das Ergebnis der Zuckerfabrik von sehr ungünstigem Einfluß ist. Dagegen weist die Landwirtschaft gegen das Vorjahr erfreulicherweise eine Mehreinnahme von rund 196 000 M auf, die, wie oben bemerkt, hauptsächlich durch eine hohe Rübenernte hervorgerufen ist. Letztere beträgt rund 427 dz gegen 270 dz pro ha im vorigen Jahre. Der durch eine größere Rübenverarbeitung bedingte Mehrverbrauch an Kohle hat die Betriebsausgaben der Kohlengrube wesentlich herabgesetzt, so daß dieselbe eine Mehreinnahme von rund 24 000 M gegen voriges Jahr ergibt.

Nordhausen. In der Generalversammlung der im November 1905 mit 4 Mill. M Grundkapital errichteten Nordhäuser Kaliwerke, A.-G. wurde die Jahresrechnung genehmigt. Wie die Verwaltung erklärte, war der Gesellschaft infolge der durch die lex Gamp bedingten Mutungssperre nur die Möglichkeit gegeben, neun Felder verliehen zu erhalten. Die letzte Bohrung, die bis jetzt auf 120 m niedergebracht ist, sei leider einer nicht leistungsfähigen Firma übertragen worden, so daß ein Zeitverlust von 1—2 Monaten bis zum Fündigwerden entstehen würde. Die übrigen acht Felder werden sofort gestreckt, und es darf alsdann die Verleihung erwartet werden. Die Deutsche Tiefbohr-A.-G. in Nordhausen als Schachtbauunternehmerin hat die Fertigstellung des Schachtes bis 23./7. 1907 gewährleistet.

Dividenden:

	1905 %	1904 %
Bergbau- und Hütten-A.-G. „Friedrichshütte" in Neunkirchen	10	10
A.-G. für Kohlendestillation, Bulmke bei Gelsenkirchen	12	8
Hedwigshütte, Anthracit-Kohlen- und Kokswerke in Stettin	12	12
Dommitzscher Tonwerke, A.-G.	10	10
Zuckrfabrik Körbisdorf	$7^1/_2$	—

Personalnotizen.

Kommerzienrat Dr. Wilhelm Kalle in Biebrich ist der Charakter als Geheimer Kommerzienrat verliehen worden.

Der Leiter der bergmännischen Abteilung der Fa. Dr. J. Loevy & Co., Berlin, chem. metallurg. Laboratorium, Bergingenieur Hans E. Stierlin hat sich zur Ausführung einer Expertise nach Südafrika begeben und wird während seiner Abwesenheit durch Bergingenieur J. Kuntz vertreten.

Ludwig Neurath, Vizepräsident des Vereines der österreichischen Petroleumraffinerien und der Aktiengesellschaft für österreichisch-ungarische Mineralölprodukte, wurde zum industriellen Konsulenten der Kreditanstalt ernannt.

In die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Wiener Akademie der Wissenschaften wurde der Prof. der medizinischen Chemie an der Universität in Wien, Hofrat Dr. E. Ludwig, zum wirklichen Mitglied und der Prof. der Chemie, Dr. J. Herzig zum korrespondierenden Mitglied gewählt.

Digitized by Google

Den Lieben-Preis der Wiener Akademie der Wissenschaften (2000 Kr) für Physiologie erhielt der o. Prof. an der Hochschule für Bodenkultur in Wien Dr. Arnold Durig für vier Abhandlungen, in denen er die Abhängigkeit des tierischen Organismus von seinem Wassergehalt in bezug auf die nervösen, muskulösen und vegetativen Funktionen dargelegt hat.

Der Haitinger-Preis (2200 Kr) für Chemie wurde geteilt. Die eine Hälfte wurde dem Dr. Florian Ratz, Assistenten an der Universität in Graz, für seine Untersuchungen über Nitromalonamid und Nitroacetamid zugeteilt, die andere Hälfte erhielt Dr. Rudolf Scheuble, Assistent an der Universität in Wien, für eine Methode zur Darstellung von ein- und zweiwertigen Alkoholen aus den entsprechenden Säuren.

Der Seegen-Preis (6000 Kr) wurde einer Arbeit des Dr. August Krogh, Lektor für Psychologie in Kopenhagen zuerkannt, welche die Motivierung hatte: „Die seit Jahrzehnten diskutierte Frage, ob der Stickstoff der im Tierkörper umgesetzten Albuminate zum Teil in Gasform, durch die Haut oder durch die Lunge ausgeschieden wird, ist in dieser Preisarbeit auf Grund sorgfältiger Experimentaluntersuchung dahin beantwortet, daß dies nicht der Fall ist".

Prof. Dr. L. Boltzmann, Wien erhielt für höchste Leistungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaft den Preis der Peter Wilhelm Müller-Stiftung zu Frankfurt (goldene Medaille und 9000 M).

Prof. Lenard, Kiel, der im vorigen Jahr durch Krankheit verhindert war den für die Empfänger des Nobelpreises vorgeschriebenen Vortrag zu halten, sprach am 27. Mai in Stockholm über das Wesen der Kathodenstrahlen und seine neusten Forschungen auf diesem Gebiet.

Geh. Regierungsrat Dr. Walter Nernst, Berlin, hat einen Ruf als ordentlicher Professor der physikalischen Chemie an die Universität Leipzig abgelehnt.

Prof. Dr. F. Haber, Karlsruhe erhielt einen Lehrauftrag für techn. Chemie.

Prof. Dr. Schneidemühl, Kiel, Privatdozent für gerichtliche Chemie wurde zum außerordentlichen Professor ernannt.

Dem Betriebsinspektor Dr. W. Cramer ist für die Dessauer Zuckerraffinerie G. m. b. H. Prokura erteilt worden.

Neue Bücher.

Arrhenius, Svante. Theorien der Chemie. Nach Vorlesungen, geh. an der Universität v. Kalifornien zu Berkeley. Mit Unterstützung des Verf. aus dem engl. Manuskr. übers. v. Alexis Finkelstein. (VII, 177 S.) gr. 8°. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft 1906. M 7.—; Geb. M 8.—

Beckenhaupt, C. Über die Konstitution des Äthers und der Elektronen und den Mechanismus der elektromagnetischen Vorgänge. (VI, 89 S. m. Fig.) gr. 8°. Heidelberg, C. Winter, Verl. 1906. M 2.40

Benedicks, Carl. Über die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze. (14 S.) 8°. Upsala 1906. Berlin, R. Friedländer & Sohn. M —.80

Bericht der internationalen Analysenkommission an den VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906. (In deutscher, franz. und engl. Sprache.) Von Prof. Dr. G. Lunge. (VI, 421 S. m. Fig.) gr. 8°. Zürich, Zürcher & Furrer 1906. M 10.—

Jahrbuch der österreichischen Zuckerindustrie. Hrsg. von Rud. Hanel. Jahrg. 1906. (VIII, 24, 42, S. 811 u. 812, LXVIII u. 7 S.) 8°. Ebenda. Kart. M 3.—

Jahrbuch der österreichischen Berg- u. Hüttenwerke, Maschinen- u. Metallwarenfabriken. Hrsg. von Rud. Hanel. Jahrg. 1906. (XXXIX, 4, 209, 242, LXIV u. 7 S.) 8°. Ebenda. Kart. M 3.30

Jahrbuch der österreichischen Elektrizitäts-Gesellschaften sowie der Straßenbahnen und elektrischen Kleinbahnen Österreich-Ungarns. Hrsg. von Rud. Hanel. Jahrg. 1906. (X, 94, 3?, LXVIII u. 7 S.) 8°. Ebenda. Kart. M 3.30

Jahrbuch der österreichischen Brauereien, Brennereien u. Mälzereien. Hrsg. von Rud. Hanel. Jahrg. 1906. (XXXII, 135, 22 S., S. 323—33?, 39—66, LXIV u. 7 S.) 8°. Wien, A. Hölder. Kart. M 3.30

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. Begründet und bis 19?? herausgegeben v. Proff. DD. W. Nernst und W. Borchers. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1904. Halle, W. Knapp. M 24.—

Bücherbesprechungen.

Die Fabrikation des Wachstuches, des amerikanischen Ledertuches, der Korkteppiche oder des Linoleums, des Wachstaffets, der Maler- und Zeichenleinwand, sowie die Fabrikation des Teertuches, der Dachpappe und die Darstellung der unverbrennlichen und gegerbten Gewebe. Von Rudolf Eßlinger. 2. Auflage. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig. M 3.?

In der Einleitung wird gesagt, daß chemische Kenntnisse in den Kreisen der Industriellen sehr wenig verbreitet seien, und daß daher die einschlägigen chemischen Fragen in populärer Weise besprochen werden sollen unter Betonung derjenigen Punkte, welche für den Praktiker in erster Linie in Betracht kommen. Dieser Teil des Programms erscheint befriedigend gelöst, die betreffenden Ausführungen sind klar und leichtfaßlich gehalten, wie überhaupt das ganze Werkchen frisch und flott geschrieben ist. Ferner wird im Vorwort gesagt, daß alle seit Erscheinen der ersten Auflage aufgekommenen guten Neuerungen berücksichtigt worden seien. Dies ist aber jedenfalls nicht durchweg geschehen, z. B. werden bei der Besprechung der Leinölfirnisse die modernen Sikkative (Resinate und Linolate) trotz ihrer massenhaften Verwendung gar nicht erwähnt. Wenn schließlich im Vorwort behauptet wird, daß jeder, der sich genau an die gegebenen Anleitungen hält, schon nach wenigen Versuchen imstande sein werde, die Fabrikation des betreffenden Gegenstandes mit voller Sicherheit zu leiten, so mag diese Behauptung — intelligente und praktisch geschulte Leser vorausgesetzt — für diejenigen Industriezweige zutreffen, bei welchen der Verf. aus eigener Erfahrung spricht. Ganz sicher trifft sie aber bei der Linoleumfabrikation nicht zu. Diese Fabrikation dürfte heute die

Digitized by Google

meisten übrigen, im Titel genannten, an Bedeutung übertreffen, trotzdem sind ihr von den 175 Seiten des Buches nur 6 gewidmet, und es wäre ein kühnes Unterfangen, nach Kenntnisnahme des dort Gesagten, eine Linoleumfabrik zu gründen. Für die übrigen, in dem Buche abgehandelten Fabrikationszweige kann dasselbe ein wertvolles Hilfsmittel werden, und auch für den Fernerstehenden ist es von Interesse, die Grundlagen jener, im allgemeinen wenig bekannten, Fabrikationszweige kennen zu lernen. *Fahrion.*

Die Schmelzung der Hohl-, Schliff-, Preß-, Tafel- und Flaschengläser mit ihren verschiedenen Rohmaterialien, Sätzen und Kosten. Von Hans Schnurpfeil. Wien und Leipzig. A. Hartlebens Verlag 1906. M 4.—

Herr Hans Schnurpfeil hat sich berufen gefühlt, den „literarischen Hilfsmittelmangel" auf dem Gebiete der Glasschmelzung durch sein „bestes Können und Wissen nach Möglichkeit zu beseitigen". Wie er dies gemacht hat, dafür fehlen mir beinahe die Worte. Mir ist während meiner langjährigen literarischen Tätigkeit manches Buch unter die Finger gekommen, das ich kopfschüttelnd beiseite legte, aber eine derartige Bereicherung unserer deutschen Literatur, wie sie das vorliegende Buch bietet, habe ich noch nicht erlebt. Von Stil kann man überhaupt kaum reden, der Ausdruck ist bisweilen ganz schief oder verkehrt, ja grobe Vergehen gegen Grammatik, Formenlehre und Interpunktion trifft man haufenweise an. Einige schöne Leistungen will ich dem Leser nicht vorenthalten: Im Vorwort, S. IV, heißt es: „In einem längeren Kapitel, dem Hauptabschnitt, ist die Schmelzung der Gläser weitest mit allen ihren Betriebsarbeiten berücksichtigt und ist hier auch eingehend den Schmelzfehlern und falschen Glaszusammensetzungen gebührend gewidmet." So steht es wörtlich da! Der Text selbst beginnt S. 1 mit folgendem wunderbaren Satz: „Das Glas gehört zu jenem Körper, der unendlich viele Gebrauchsartikel von sich abhängig macht und uns daher von bedeutendem wirtschaftlichen Werte wird." Nur noch eine Stelle, bei der mir eine Gänsehaut den Körper überlief, S. 68: „Gesagt aber sei noch, daß ungleiche Wandstärken, die nur bei der Flaschenverarbeitung entstehen können und die Schuld der Glasmacher treffen, die Festigkeit der Flasche beschränken, wie auch eine nicht ausreichende, dem Flaschenkörper nicht angepaßte Kühlung zum Platzen der Flasche bei Ingebrauchnahme veranlaßt". Herr Schnurpfeil mag ein tüchtiger Praktiker sein — wenigstens gibt er u. a. über 400 Rezepte zu verschiedenartigen Glassätzen an —, aber zum Bücherschreiben gehört wirklich noch etwas mehr.

Während sich verschiedene Fachgenossen seit Jahren bemühen, auch für die Glasfabrikation eine wissenschaftliche Grundlage zu schaffen, bedeutet das vorliegende „Werk" einen Rückschritt zur reinsten Empirie. Verf. versucht es zwar, hier und da auch mit einer Umkleidung, die wissenschaftlich aussehen soll, aber leider so fadenscheinig ist, daß man sofort erkennt, was darunter steckt. Ich will zum Beleg noch schnell anführen, wie Verf. (S. 205) die Wärmeeinheit (Kalorie) erklärt: „Darunter versteht man diejenige Wärmemenge, die in der Lage ist, 1 Liter um 1 Grad C. zu erwärmen"! Ich verzichte darauf, noch weiter auf das Buch einzugehen. *Wohlgemuth.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 21./5. 1906.

Reichsanzeiger vom 25./5. 1906.

6e. F. 20 291. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von **Gärungsessig** unter Verwendung ruhender Decken von Reinzuchtessigbakterien. H. Frings jun., Aachen. 7./6. 1905.

8n. F. 20 907. Vorrichtung zum **Färben**, Bleichen usw. von **Kötzern** und Spulen. P. Fontaine, Troyes, Frankreich. 15./11. 1905.

8m. F. 19 536. Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konz. **Indigweißpräparaten.** (M). 23./11. 1904.

10b. W. 25 338. Verfahren zur Herstellung fester, harter **Briketts** aus stückigen oder pulverigen Stoffen, wie Erzen, Gemischen von Erzen und Koksgrus, Anthracit, Stein- oder Holzkohle und dgl., wobei das Brikettiergut mit Kalkhydrat vermischt und feucht mit Kohlensäure unter Druck behandelt wird. L. Weiß, Budapest. 17./2. 1906.

12a. S. 21 507. **Verdampfeinrichtung** mit einem der direkten Beheizung entzogenen, unten in den Absetzraum des Verdampfers ausmündenden Mittelraum. E. v. Seemen, Rheinfelden, Schweiz. 21./8. 1905.

12i. E. 9893. Apparat zur Konzentration von **Schwefelsäure** Salpetersäure und dgl. Evers, Förde bei Grevenbrück. 14./3. 1904.

12o. K. 28 262. Verfahren zur Darstellung von **Bromdialkylacetamiden.** (Kalle). 22./4. 1904.

12p. A. 12 425. Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des **Hexamethylentetramins.** (A). 29./9. 1905.

12p. K. 26 222. Verfahren zur Darstellung fester, wasserlösliche **Silbersalze** in kolloidaler Form enthaltender Präparate. (Kalle). 3./11. 1903.

12q. F. 20 951. Verfahren zur Darstellung der **Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure** $NO_2 : NH_2 : OH : SO_3H = 4 : 1 : 2 : 5$. (M). 27./11. 1905.

12q. M. 28 239. Verfahren zur Einführung von **Aminogruppen** in **Di-** und **Polynitroverbindungen** der Benzolreihe. Dr. J. Meisenheimer, Berlin, und Dr. E. Patzig, Gr.-Lichterfelde. 22./9. 1905.

22a. F. 20 344. Verfahren zur Darstellung grüner, beizenziehender **Säurefarbstoffe.** Zus. z. Anm. F. 20 574. (M). 21./6. 1905.

22d. F. 20 929. Verfahren zur Darstellung eines gelben, **schwefelhaltigen Farbstoffs der Anthracenreihe.** (By). 20./11. 1905.

22f. G. 20 257. Verfahren zur Erhöhung der Deckkraft von **Lithopon** und von Schwefelzink. J. Giband u. O. Bang, Hennebont, Frankreich. 13./8. 1904.

40b. H. 36 543. **Lagermetall** mit etwa 83% Zinn und etwa 6,25% chemisch reinem Wolframmetall. Hannoversche Industriegesellschaft, G. m. b. H., Hannover. 21./11. 1905.

46d. C. 13 384. Verfahren zur **Gewinnung mechanischer Arbeit** durch chemische Reaktion. Dr. M. Cantor, Würzburg. 7./2. 1905.

48a. G. 20 630. Einrichtung zur Erzeugung einer wabenförmigen Form, die sich zur Herstellung von **Radiatoren** auf elektrolytischem Wege eignet, durch Umgießen von in eine Grund-

Digitized by Google

Klasse:

platte eingesetzten Stäben mit leicht flüssigem Metall. Dr. H. Gilardoni und H. Leriche, Paris. 28./11. 1904.

Reichsanzeiger vom 28./5. 1906.

6b. B. 42 354. Verf. zur Gewinnung v. **Zymasewürze.** Dr. A. Beddies, Berlin. 27./2. 1906.

8m. B. 41 090. Verfahren zur Darstellung von festem, haltbarem **Indigweißalkali.** (B). 7./10. 1905.

10a. S. 21 063. Verschlußtür für **Koks-** und andere **Öfen.** Zus. z. Anm. S. 19 874. H. Spatz Düsseldorf. 10./1. 1905.

12i. F. 19 815. Verfahren zur Gewinnung eines bei Berührung mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, in ruhiger Weise **Sauerstoff** entwickelnden Präparates aus Alkalisuperoxyd. Dr. H. Foersterling und H. Philipp, Perth Amboy, Middlesex, V. St. A. 14./2. 1905.

12i. R. 18 041. **Kontaktverfahren** und -apparate, insbesondere zur Darstellung von **Schwefelsäure.** Dr. H. Rabe, Berlin. 20./4. 1903.

12k. S. 21 428. Verfahren zur Darstellung von **cyansauren Alkalien** durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen. Dr. W. Siepermann, Freiburg i. B. 2./8. 1905.

12k. S. 22 037. Verfahren zur Darstellung von **cyansauren Alkalien** durch Erhitzen der entsprechenden Rhodanverbindungen mit einer Metallsauerstoffverbindung. Zus. z. Anm. S. 21 428. Derselbe. 16./12. 1905.

16. K. 30 012. Verfahren zur Herstellung eines **Kalidüngers** von bleibender Streufähigkeit. Dr. O. Koch, Wunstorf. 25./7. 1905.

21c. S. 20 502. Verfahren zur Herstellung von geformten festen Körpern aus **Siliciumcarbid.** Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 3./1. 1905.

22b. F. 20 309. Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen **Küpenfarbstoffen** der **Anthracenreihe.** (By). 13./6. 1905.

23a. S. 19 835. Verfahren und Einrichtung zur **Reinigung** des dem **Bilgenwasser** beigemengten Schmieröls. Societa per l'Utilizzazione del Ricuperatore d'olio Camiz-Gobba, Venedig. 23./7. 1904.

24d. Sch. 21 826. Rostloser Schachtofen zur **Verbrennung** von **Abfallstoffen,** Müll und dgl. Zus. z. Pat. 150 074. Fa. C. A. Schuppmann, Berlin, und Stettiner Schamotte-Fabrik A.-G. vorm. Didier, Stettin. 19./3. 1904.

30g. P. 16 729. Vorrichtung zum Verschließen von **Arzneikapseln** mit zwei die Kapselhälften in Vertiefungen aufnehmenden, gelenkig miteinander verbundenen Platten. R. Paul und A. Paul, Wien. 16./12. 1904. Priorität in Österreich vom 23./5. 1903.

30g. T. 9816. Vorrichtung zur **Aufbewahrung** und Benutzung leicht zersetzlicher, chemischer **Flüssigkeiten** in Form einer Liegeflasche. K. zum Tobel, Ravensburg, Württ. 29./7. 1904.

30h. F. 19 900. Verfahren zur Extrahierung der **Antikörper** in den **Immunseris.** (M). 2./3. 1905.

30i. D. 15 627. Verfahren zur Darstellung einer **klarbleibenden,** hochprozentigen **Desinfektionsflüssigkeit** aus Formaldehyd und Seife. Chemische Fabrik Flick in Ichendorf, G. m. b. H., Ichendorf bei Köln. 20./2. 1905.

39b. B. 40 563. Verfahren zur Darstellung **zelluloidähnlicher Massen.** (B). 25./7. 1905.

57b. U. 2760. Verfahren zur Herstellung eines für **Projektionskopien** geeigneten photographischen Papiers oder anderen Bildträgers. R. Ultzen, Charlottenburg. 31./10. 1905.

Klasse:

89k. G. 22 720. Verfahren und Vorrichtung zum **Befeuchten** von **Dextrin** oder dgl. Göhring & Hebenstreit, Dresden-A. 7./3. 1906.

Reichsanzeiger vom 31./5. 1905.

8i. Z. 4729. Verfahren zur Herstellung von **Waschblaupapier.** Th. Zeunert, Herbesthal 12./12. 1905.

8m. K. 30 589. Verfahren zur Erzeugung roter **Färbungen** auf der Faser. (Kalle.) 27./10. 1905.

8n. E. 9297. Verfahren zur Erzeugung von **seidenähnlichen** glänzenden **Effekten** auf Gewebe, Papier und dgl. Dr. L. Lilienfeld, Wien. 25./6. 1903.

12a. Sch. 19 542. Verfahren zur **Konzentration** von **Flüssigkeiten** in Rohren. P. Kestner, Lille, Frankr. 20./11. 1902.

12a. U. 2581. Verfahren zur Verminderung der Verluste bei der **Destillation** solcher Stoffe, die ihren Siedepunkt während der Destillation ändern. Dr. L. Ubbelohde, Berlin. 15./11. 1904.

12e. Z. 4736. **Entstäubungsvorrichtung** für Luft und Gase. G. Zschocke, Kaiserslautern. 22./12. 1905.

12o. J. 8355. Verfahren zur Darstellung des ω-**Chloracetanilids** und seiner Hologen. A. von Janson, Schloß Gerdauen, Ostpr. 4./[illegible] 1905.

12p. F. 20 275. Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-**Oxychinolins** mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren. F. Fritzsche & Co., Hamburg. 2./[illegible] 1905.

12b. F. 20 556. Verfahren zur Darstellung von **Phenylglycin** und Homologen desselben. (M). 22./8. 1905.

16. H. 35 142. Verfahren zur Herstellung künstlicher **Düngemittel** aus Hausmüll. Dr. G. Schröder, Fulda, Dr. P. Fernandez-Krug und Dr. W. Hampe, Berlin. 19./11. 1903.

21b. D. 15 702. Trennungsplatten, Hüllen und dgl. aus **Nitrozellulosegeweben** für die Elektroden von Primär- und Sekundärelementen. Dr. [illegible] Dörr, Ohligs (Rheinl.) 15./3. 1905.

21b. M. 26 973. Aus rostförmigen, unter Zwischenschaltung poröser Einlagen in einem Rahmen horizontal übereinander aufgeschichteten und mit wirksamer Masse gefüllten Plattenelementen bestehende **Sammlerelektrode.** [illegible] Morrison u. C. Bulkley, Chicago. 20./2. 1906.

21b. O. 4833. Verfahren zur Herstellung von **Sammlerplatten** durch Vermischen der wirksamen Masse mit solchen Stoffen, welche, wie tierische Haare, Wolle, im Betriebe des Elementes von selbst wieder entfernt werden. E. L. Oppermann, London. 3./4. 1905.

21c. L. 22 086. Verfahren zur Herstellung von **Isolationsschichten** aus gespaltenem Glimmer. F. Lilienthal, Wesseling, Bezirk Köln. 22./[illegible] 1906.

21f. H. 36 503. Elektrische **Metallfadenglühlampe** mit aus Wärme schlecht leitenden Stoffen, wie Magnesia und dgl. bestehenden Tragstützen. R. Hopfelt, Berlin. 15./11. 1905.

21f. M. 28 623. **Bogenlichtkohle** zur Erzeugung hochaktinischen Lichtes. Dr. L. C. Marquart, Beuel a. Rh. 24./10. 1905.

21f. S. 22 031. Verfahren zur scheinbaren Vermehrung der Leuchtwirkung elektrischer **Glühlampen.** I. Salzmann, Wien. 14./12. 1905.

21f. Sch. 25 192. Verfahren zur Herstellung eines dochtfreien Endes bei **Bogenlichtkohlen.** A. Schwarz, Bogenlampenfabrik, Frankfurt am M.-S. 23./2. 1906.

Klasse:

21h. H. 35 892 u. 36 773. Verfahren zur Herstellung von **elektrisch beheizten** Öfen, Platten und dgl. mit in die Masse des Heizkörpers eingebettetem Heizwiderstand. Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M. 9./8. u. 27./12. 1905.

24e. B. 39 120. **Sauggaserzeuger,** bei dem die Destillationsgase mittels einer besonderen Saugkraft zur weiteren Verwendung abgeführt werden. Deutsche Bauke-Gas Gesellschaft m. b. H., Berlin. 3./2. 1905.

30i. M. 27 825. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus **Gerbsäure** und **Formaldehyd.** Zus. z. Pat. 88 082. (Merk). 7./7. 1905.

30i. N. 7496, 7497 u. 7536. Durch **Druckluft** betriebene, der Anreicherung und Verteilung von **Desinfektions-** oder Riechstoffen dienende Vorrichtung. A. Nürnberg, Berlin. 1./10 und 29./10. 1904.

49f. T. 10 539. Verfahren zum Befestigen von Spitzen auf **Geschossen** mittels einer elektrolytisch gefällten Metallschicht (Kupfer oder dgl.). Tischnoff, Brjanskschc Werke, Gouvernement Orel, Rußl. 12./7. 1905.

53f. Sch. 23 210. Verfahren zur Herstellung von **Zitronat** aus konservierten Fruchtschalen. H. Schneider, Altona-Ottensen. 19./1. 1905.

75b. R. 21 141. Verfahren zur Übertragung von ein- oder mehrfarbigen **Photographien, Lichtdrucken** oder anderen Bildern auf künstliche Steine. A. Rosette-Littmann, Berlin. 12./5. 1905.

78c. C. 11 329. Verfahren zur Herstellung von **Sprengstoffen.** Cyanid Gesellschaft m. b. H., Berlin. 16./12. 1902.

78c. C. 11 330. Verfahren zur Herstellung von gelatinösen **Nitrozellulosepulvern.** Dieselbe. 16./12. 1902.

78c. R. 20 969. Verfahren zur Injizierung von Aluminium und Nitrokörpern enthaltenden **Ammoniumnitratsprengstoffen** durch Schwarzpulver. Fa. G. Roth, Wien. 29./3. 1905.

80a. B. 41 056. Zweifacher Mischkollergang zum stufenweisen **Vermahlen** von **Ton** mit steinigen Beimengungen und dgl. in grubenfeuchtem oder trockenem Zustande. K. Behrisch, Charlottenburg, und A. Koch, Berlin. 3./10. 1905.

85a. D. 16 177. Apparat mit drehbaren durchlochten Schaufeln zur Herstellung von **kohlesäurehaltigen** Getränken. J. Dies, Frankfurt a. M. 19./8. 1905.

85a. H. 32 290. Apparat zur Herstellung **kohlensauren Wassers,** bei welchem bei Ausschaltung der Wasserzufuhr auch die Entlüftung des Mischraumes unterbrochen wird. A. Heinemann, Münster i. W. 28./7. 1903.

Eingetragene Wortzeichen.

Adelin für Lederputz- und -konservierungsmittel usw. P. Dahler, Krefeld.

Arthrosan, Ozosan für pharmazeutische Präparate. Fabrik pharmaz. Präparate, Wilhelm Natterer, München.

Coloran für Anstrichfarben, Kitte und Lacke. Dr. André M. Th. Brunstein, Hamburg.

Dr. Lumpps Calcsodol für Antikesselsteinmittel. Fa. Louis Bazlen, Metzingen (Württemberg).

Euzon für chemische Präparate, Putz- und Poliermittel. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin.

Gategulith für Mittel gegen Kesselstein usw. Brückner, Lampe & Co., Berlin.

Gleitin für Schmierfett. Otto Schilling, Zella, St. Bl. Oberzella.

Hira für Teerfarbstoffe. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.

Humidine für Anstriche an Unterwasserbauten usw. Humidine Limited, London.

Härterol für Lederimprägnierungsmittel. Albin Fleischer, Dresden-A.

Magnesin für Mörtel, Feuerkitt. Jacob Brohl, Köln-Nippes.

Neurosine für pharmazeutisches Produkt. Prunier & Cie., Paris.

Nicoleitin für Imprägnierungsmasse usw. Max Nicoleit, Berlin.

Orgas für pharmazeutische Präparate, vegetabilische Extrakte usw. Karl Ebert, Bremen.

Pagen für Seifen, Stärke, Parfümerien usw. Mühlhäuesr Seifenfabrik, Heinrich Luhn, Mühlhausen i. Thür.

Pfeil für photographische Papiere usw. Fa. Louis Langebartels, Charlottenburg.

Rami für pharmazeutische Produkte usw. Jean Fourgerat, Paris.

Silicin für Zahnzement. Weiß & Schwarz, Wien.

Stomacholic für chemisch-pharmazeutische Präparate. Fa. Dr. Hugo Remmler, Berlin.

Thymocain für pharmazeutische Präparate. Dr. Richter & Mezger, Elbing.

van Dyck für photochemische Präparate usw. Richard Heischmann, Berlin.

Wanda für Leimfarben. Fa. Friedrich Brahm, Mainz.

Patentliste des Auslandes.

Wiedergewinnen von **Alkohol** und **Äther** aus der Luft von Fabriken für die Herstellung künstlicher Seide. J. M. E. Dervin. Frankr. Zus. 5717/350 298. (Ert. 1.—8./5.)

Verfahren zum **Amalgamieren** von Gold- und Silbererzen aller Art, selbst der am schwersten verarbeitbaren Erze. H. J. M. A. Huguet. Ung. H. 2564. (Einspr. 28./6.)

Herstellung von Nitroderivaten aromatischer **Arylsulfamide.** (A). Frankr. Zus. 5718/349 566. (Ert. 1.—8./5.)

Gleichzeitiges Färben, Leimen und Trocknen farbiger **Bastbänder.** C. Jeschke, Kukus. Ung. J. 784. (Einspr. 5./7.)

Künstliche **Bausteine.** Propper & Bachschmid. Engl. 14 298/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren und Apparat zum Vergären von **Bier** und dgl. Pfaudler Co. Engl. 18 658/1905.

Herstellung von **Blauholzfarbstoff** und -extrakt für Färbzwecke. Lepetit, Dollfus und Gansser. Engl. 9604/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Gewinnung von **Blei** und **Silber** aus ihren Erzen. Akkumulatorenfabrik, A.-G., Berlin. Ung. A. 923. (Einspr. 5./7.)

Herstellung photographischer **Bilder** und empfindlicher Platten. Pifer. Engl. 22 735/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung von **Bleiblech.** Claremont & Stratton. Engl. 10 594/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren zur Herstellung feiner **Branntweine.** E. A. Barbet. Frankr. 361 428. (Ert. 1. bis 8./5.)

Destillationsapparat. Covell. Engl. 15 371/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung von **Dinitroglycerin.** Dynamit Nobel A.-G., Pozsony. Ung. N. 637. (Einspr. 5./7.)

Digitized by Google

Elektrolytischer Apparat. Hepburn, Mather & Platt Ltd. Engl. 12 221/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren zum **Erhitzen**, Schmelzen oder Reduzieren. Grönwall. Engl. 9799/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren zum Zusammenballen von **pulverigen** oder staubigen **Erzen**. Goldschmid. Engl. 26 170/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Unentzündliches Mittel zur **Entfernung** von **Farbe** und Firnis. C. Ellis. Frankr. 363 506. (Ert. 1.—8./5.)

Herstellung von **Farbstoffen**. H. N. Potter, Neu-York. Ung. P. 1882. (Einspr. 28./6.)

Apparat zur Herstellung von künstlichen **Fäden**. Friedrich. Engl. 17 381/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Filter. A. Cauzergues. Frankr. Zus. 5932/335 236. (Ert. 1.—8./5.)

Apparat zum **Filtrieren** von Flüssigkeiten. H. Pécalvel. Frankr. 363 516. (Ert. 1.—8./5.)

Verdampfung, Destillation und Trocknung von **Flüssigkeiten**. A. Montupet. Frankr. Zus. 5942/339 177. (Ert. 1.—8./5.)

Herstellung von **Fuselölen**. Mislin & Lewin. Engl. 10 435/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren und Apparat zur Herstellung von **Gas**. H. S. Elworthy. Frankr. 361 450. (Ert. 1.—8./5.)

Behandeln von **Gasen** für Gasturbinen. Wilson. Engl. 1977/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Apparat für die **Gasanalyse**. Schatz. Engl. 25 466/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Konservieren von **tierischen Geweben** und Gemengen derselben mit anderen Stoffen. J. R. Hatmaker, Paris. Ung. H. 2557. (Einspr. 28./6.)

Behandeln von **Harz** und Harzölen. Bosch. Engl. 26 176/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Apparat zum Beschicken von **Hochöfen**. Kennedy. Engl. 1180/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Gegen Waschung widerstandsfähiger **Kalkfarbe**. J. Ullrich. Frankr. 363 540. (Ert. 1.—8./5.)

Gewinnung von reinem **Kautschuk**. B. Grätz, Berlin. Ung. G. 1968/1969. (Einspr. 5./7.)

Herstellung von **Ketonsulfoxylaten**. (M). Frankr. 363 495. (Ert. 1.—8./5.)

Färben von **Khaki** auf Pflanzenfasern. Sunderland & Bradford Dyers' Association. Engl. 19 205/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Senkrechte Retorte für die Verkohlung von **Kohle**. Woodall & Duckham. Engl. 11 956/1905, 12 289/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Vorrichtung zum Abführen der beim Vergären des Weines und ähnlicher Produkte entstehenden **Kohlensäure**. Koloman Varga, Kis-Oelved, und Stefan Völgyesi, Garam-Kis-Sallo. Ung. V. 738. (Einspr. 28./6.)

Herstellung von **Koks** und Apparat hierzu. Shedlock. Engl. 9588/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Neuerung an **Kolonnenapparaten**. Weiß und Berkovits, Kisvarda. Ung. W. 1873. (Einspr. 5./7.)

Behandlung von **Manganstahl**. W. Brintin. Frankr. 363 400. (Ert. 1.—8./5.)

Apparat zum Behandeln von **Mehl** mit Gasen. Eybert & Eybert. Engl. 26 777/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Trocknen von Grünmelasse und **Melassefutter**. L. Fokanyi, J. Tolvay und Dr. St. Weiser, Budapest. Ung. F. 1536. (Einspr. 5./7.)

Apparat zum Fixieren von **Milch**. Gaulin. 1.—8./5.)

Apparat zum Fixieren von **Milch**. Gaulin. Engl. 22 941/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Neuerungen in der Konzentration von **Mineralien**. H. L. Sulman, H. F. Picard und J. Ballot. Frankr. 363 418/363 419. (Ert. 1.—8./5.)

Monoazofarbstoff für die Lackherstellung. (A). Frankr. 361 434. (Ert. 1.—8./5.)

Schwarze **Naphtenfarbstoffe**. (B). Frankr. 361 447. (Ert. 1.—8./5.)

Färben von **Narbenleder** in verschiedenen Farben oder Farbtönen. Gebr. Feldmann, Berlin und H. Feldmann, Mülheim. Ung. F. 1609. (Einspr. 5./7.)

Ofen zum Rösten, Entschwefeln, Chlorieren, Entwässern oder Trocknen von Erzen und dgl. Engl. 17 370/1905, 21 160/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Leimmasse für die Herstellung von **Papier**. Sociedad Anonima „Mirabet". Engl. 10 486/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung von **Paraoxyphenolglycinamid**. (A). Frankr. 361 449. (Ert. 1.—8./5.)

Rauchloses **Pulver**. Cocking & Kynoch Ltd. Engl. 15 565/1905, 15 566/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren und Apparat zur Entfernung des für die Herstellung von rauchlosem **Pulver** benutzten Lösungsmittels durch Destillation. W. Nicolsky. Frankr. 363 519. (Ert. 1.—8./5.)

Regenerativkoksofen. Coppée. Engl. 14 485/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung von **Seifen** und reinigenden Verbindungen. Armstrong. Engl. 16 406/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung von **Sicherheitssprengstoffen**. Dynamit Nobel-A.-G., Pozsony. Ung. N. 635. (Einspr. 28./6.)

Herstellung von **Siliciummonoxyd**. H. N. Potter, Neu-York. Ung. P. 1881. (Einspr. 28./6.)

Reinigung von **Sulfitablauge**. A. Kumpfmiller, Hemer. Ung. K. 2735. (Einspr. 28./6.)

Gewinnung von **Schwefel** aus Schwefelwasserstoff oder Gasgemischen. Chemische Fabrik Rhenania & Projahn. Engl. 3122/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Konzentrierte flüssige Farbstoffe oder leicht zu verflüssigende Pasten aus **Schwefelfarbstoffen**. (M). Engl. 9883/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren zum Zerkleinern von basischer **Schlacke**. Kalinowsky. Engl. 24 655. (Veröffentl. 24./5.)

Anwendung eines Ventilators bei der Pulverisierung von **Schwefel**. B. Francione. Frankr. 363 352. (Ert. 24.—30./4.)

Schwefelfarbstoff aus Indophenol. Ris. Engl. 17 540/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Roter **Schwefelfarbstoff** und Verfahren zur Herstellung desselben. P. Friedländer. Amer. 819 348. Übertr. (Kalle). (Veröffentl. 1./5.)

Maschine zum Schneiden, Pressen und Bezeichnen von **Seife**. A. Dräger und M. Schröter. Frankr. 363 226. (Ert. 24.—30./4.)

Verpacken von **Seifenpasten** und ähnlichen Materialien. J. Z. Leczinski. Frankr. 363 278. (Ert. 24.—30./4.)

Produkt zum Reinigen von **Silberwaren**. A. Barbé. Frankr. 363 095. (Ert. 24.—30./4.)

Farbe aus **Siliciumprotoxyd**. H. M. Potter. Frankr. 363 168. (Ert. 24.—30./4.)

Herstellung von **Stärke**. Kantorowicz. Engl. 10 216/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Digitized by Google

Stärke und Verfahren zur Herstellung derselben. Drittler. Engl. 7705/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung von **Stahl** in Martinöfen. Defays. Engl. 9996/1906. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung von **Stahl** in kleinen Mengen. A. Tropenas. Frankr. 363 507. (Ert. 1.—8./5.)

Elektrische Öfen zur Erzeugung von **Stahl**. Gin. Engl. 10 396/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige **Substanzen** leicht **benetzbar** zu machen. (A). Österr. A. 4346/, 4347/1905. (Einspr. 15./7.)

Produkt zum **Teeren** oder **Asphaltieren** von Straßen. Préaubert & Thubé. Engl. 9422/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Thermoelektrischer Apparat. Compagnie Thermo-Electrique (System Hermite). Frankr. 361 433. (Ert. 1.—8./5.)

Apparat zum **Trocknen** und **Carbonisieren** von Textilstoffen. Haas. Engl. 17 836/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Trockenöfen für Kohle und ähnlichem Material. Oestertag. Engl. 20 752/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Auskleidung für **Verbrennungsöfen**. W. Y. Gambee. Amer. 819 696. Übertr. Eugène J. Mac Guire, Neu-York. (Veröffentl. 1./5.)

Verdampfung von Flüssigkeiten. Albert P. Geer, Neu-London, Conn. Amer. 819 697. (Veröffentl. 1./5.)

Vorrichtung zum **Verdampfen**, insbesondere von stark schäumenden Flüssigkeiten. D. Grove, Berlin. Österr. A. 6822/1905. (Einspr. 15./7.)

Vulkanisiertes Material. F. Ephraim, San Francisco, Kal. Amer. 819 529. (Veröffentl. 1./5.)

Erzielung einer mehrfachen **Wärmeausnutzung** in Verdampf-, Destillier- und dgl. Apparaten. Ed. Theisen, München. Österr. A. 3718/1905. (Einspr. 15./7.)

Einrichtung zum Reinigen von **Wasser**. Grondel frères. Frankr. 363 073. (Ert. 24. bis 30./4.)

Reinigung von **Wasser**. Lambert. Frankr. 361 435. (Ert. 1.—8./5.)

Reinigen von **Wasser**. Derselbe. Engl. 10 080/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Wasserdichtes Gewebe. Fr. C. Overbury. Amer. 819 450. Übertr. Flintkote Manufacturing Co., Rutherford, N. J. (Veröffentl. 1./5.)

Behandlung von Flüssigkeiten mittels **Wasserstoffsuperoxyd**. Franzen. Engl. 9703/1905. (Veröffentl. 24./5.)

Herstellung und Reinigung von **Wasserstoffsuperoxyd**. Poulenc. Engl. 1771/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Altern und Verbessern von **Weinen**, Branntweinen, Alkohol und Likör. J. M. L. Desvignes. Frankr. Zus. 5717/350 279. (Ert. 1. bis 8./5.)

Erzielung einer lebhaften **chemischen Wirkung** zwischen Materialien. De Laval. Engl. 14 572/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Verfahren, die Aufnahmefähigkeit von **Wolle** und wollähnlichen tierischen Haaren für Farbstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure zu verändern. M. Becke und Dr. A. Beil, Höchst a. M. Ung. B. 3326. (Einspr. 28./6.)

Überziehen von Gegenständen mit **Zelluloid**, Ebonit und dgl. Dover. Engl. 9321/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung **zelluloidähnlicher** Massen. C. Claessen. Frankr. 363 090. (Ert. 24. bis 30./4.)

Herstellung von **Ziegeln**. Gordon. Engl. 7927/1906. (Veröffentl. 31./5.)

Extraktion von **Zink** oder Zinkoxyd aus Erzen. Soc. An. Métallurgique Procédés de Laval. Engl. 14 573/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Herstellung von **Zinkretorten** und anderen feuerfesten metallurgischen Gefäßen. Quenau. Engl. 9877/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Raffinieren von **Zucker**. Dorant. Engl. 21 072/1905. (Veröffentl. 31./5.)

Mischmaschine zur Förderung der Kristallisation von **Zuckermassen** und zum innigen Mischen anderer breiiger Massen mit Verdünnungsmitteln. Theodor Drost, Charlottenburg. Ung. D. 1201. (Einspr. 28./6.)

Zündmasse für Zünd- und Wachshölzchen aller Art. W. Bokmayer, Mödling-Wien, und A. Swoboda, Wien. Ung. B. 3197. (Einspr. 5./7.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Oberrhein.

Versammlung in Mannheim (Hotel National) Freitag, den 16./2. 1906.

Vorsitzender: Dr. Raschig.

Dr. Fuchs-Mannheim hält einen Vortrag über:

„Technische Stickstoffassimilation".

Der Vortragende bespricht in übersichtlicher Zusammenfassung die Verfahren zur technischen Nutzbarmachung des Luftstickstoffs, die in den letzten Jahren vorgeschlagen resp. ausgeführt worden sind. Er berücksichtigt dabei insbesondere auch die neuere und neueste Patentliteratur.

Es wird darauf in die Fortsetzung der Diskussion über den Antrag des Vorstandes eingetreten, der die Anstellung eines rechtskundigen Beirats von vereinswegen anregt. Zunächst ergreift Herr Lehramtspraktikant Dr. Leimbach-Karlsruhe das Wort zu längeren Ausführungen. Der Redner schildert die Verhältnisse der in der chemischen Industrie tätigen Chemiker und bespricht eine ganze Anzahl Punkte, um die es schlimm bestellt sei. Die Kündigungsfrist sei nicht gesetzlich festgelegt, der Termin der Gehaltszahlungen ebensowenig, die Arbeitszeit bedürfe ebenfalls gesetzlicher Regelung. Am größten seien aber die Mißstände in betreff des Schutzes der Angestellten-Erfindung und der sogenannten Konkurrenzklausel. Der Redner kommt schließlich zu dem Resultat, daß der Verein Deutscher Chemiker nicht imstande sei, eine Besserung aller dieser Mißstände herbeizuführen. Den Ausführungen dieses Redners tritt der Schriftführer entgegen, der darauf hinweist, daß Herr Dr. Leimbach Übelstände, die glücklicherweise innerhalb unserer Industrie heute zu den Ausnahmen gehören, als Regel hingestellt habe. Die Härten und Ungerechtigkeiten, die der Vorredner hervorgehoben habe, kämen fast in keiner verständig geleiteten Fabrik mehr vor; die wenigen

Digitized by Google

noch vorhandenen Ausnahmen würden auch bald verschwinden und müßten verschwinden, wolle die Fabrik nicht sich selber schädigen. Gerade der heute zur Beratung vorliegende Antrag würde dazu beitragen, in Ruhe und Frieden auch die Auswüchse zu beseitigen, die etwa noch vorhanden sind. Die Frage des Schutzes der Angestellten-Erfindung sei eine sehr schwierige; sie sei neuerdings auch von anderer kompetenter Seite wieder aufgenommen worden, und es stehe zu hoffen, daß sich mit der Zeit eine den praktischen Bedürfnissen Rechnung tragende gesetzliche Regelung werde finden lassen, etwa im Sinne der diesbezüglichen Bestimmungen des österreichischen Patentgesetzes. Redner empfiehlt nochmals den Antrag des Vorstandes zur Annahme, der geeignet sei, in für alle Teile ersprießlicher Weise Erstrebenswertes zu erreichen.

An der Debatte beteiligen sich ferner — zum Teil, wie auch die bereits genannten Redner, zu wiederholten Malen — die Herren Hofrat Prof. Bernthsen, Dr. Bran, Dr. Bush, Dr. Buchner, Dr. Fuchs und Dr. Raschig.

Im Laufe der Verhandlungen stellt Herr Dr. Leimbach den Antrag, der zu schaffende juristische Beirat solle einem Ausschuß angegliedert werden, der sich zu gleichen Teilen einerseits aus Fabrikbesitzern oder Fabrikleitern, andererseits aus Angestellten zusammensetzt. Nach Schluß der Debatte wird zunächst über den Antrag des Vorstandes abgestimmt, welcher angenommen wird. Der Antrag Leimbach wird abgelehnt, soll aber auf Vorschlag des Herrn Dr. Bran nochmals in der nächsten Vereinssitzung zur Sprache kommen. Schluß der Sitzung $12^1/_2$ Uhr.

Märkischer Bezirksverein.

Sitzung vom 28./3. 1906 in der „Urania".

Der Vorsitzende eröffnet pünktlich den geschäftlichen Teil der Sitzung im kleinen Hörsaal der „Urania". Nach Verlesung des Protokolls der Februarsitzung durch den Schriftführer und Genehmigung seitens der Versammlung verliest der Vorsitzende ein Antwortschreiben des Vorsitzenden des Hauptvereins auf die in der Hauptversammlung im Dezember 1905 beschlossene Eingabe des Bezirksvereins. Hiernach sollte bei dem Hauptvorstand angefragt werden, ob er den in Mannheim 1904 bereits angenommenen Antrag des Märkischen Bezirksvereins

„es solle in den Ministerien die Bearbeitung der für die chemische Industrie und den Chemikerstand wichtigen Fragen Chemikern übertragen werden"

selbst ohne weiteres bei den Landtagen der Bundesstaaten noch während ihrer gegenwärtigen Session einbringen wolle, oder ob er sich hierzu erst durch einen Beschluß der diesjährigen Nürnberger Hauptversammlung ermächtigen lassen wolle. Der Hauptvorstand hat sich nun in seinem Antwortschreiben in letzterem Sinne entschieden. Deshalb beschließt die Versammlung einstimmig auf Veranlassung des Herrn Dr. Herzfeld, den diesbezüglichen Antrag auf die Nürnberger Hauptversammlung zu bringen, und überläßt die Abfassung des Antrages dem Vorstande. Ein weiterer Antrag des Herrn Dr. Herzfeld:

„Der Verein Deutscher Chemiker wolle beschließen, daß er für gerichtlich chemische Gutachten fünf Mark für die Stunde Arbeitszeit als Minimalhonorar für angemessen erachtet",

der als Dringlichkeitsantrag für die Bremer Hauptversammlung bestimmt, dort nicht zur Beschlußfassung gestellt wurde, soll nach einstimmigem Beschluß des Märkischen Bezirksvereins in Nürnberg jetzt von neuem eingebracht werden. (NB. Dieser Antrag wurde von Dr. Herzfeld infolge der Beschlüsse des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes vom 22. 3. 1906 in Frankfurt als gegenstandslos nachträglich zurückgezogen.)

Gegen 8 Uhr schließt der Vorsitzende den geschäftlichen Teil.

Um 8 Uhr fand im großen Hörsaal der Urania ein hochinteressanter Vortrag des Herrn Dr. Donath über:

„Die Fortschritte der drahtlosen Telegraphie"

statt, dem über 160 Mitglieder des Bezirksvereins mit ihren Damen beiwohnten. Nach dem mit großem Beifall aufgenommenen Vortrag versammelte sich der größte Teil der Mitglieder zu einem gemeinschaftlichen Abendessen im Norddeutschen Hof.

Dr. Th. Diehl. *Dr. H. Alexander.*

Sitzung vom 18./4. 1906 im „Heidelberger".

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung um $8^1/_4$ Uhr und erteilt das Wort Herrn Dr. von Bolton zu seinem Vortrage:

„Das Tantal und die Tantallampe".

Dieser Vortrag wird demnächst in der Vereinszeitschrift veröffentlicht werden.

Zu Punkt 3 der Tagesordnung wird vom Vorsitzenden der Versammlung davon Kenntnis gegeben, daß der Antrag über die Anstellung von Chemikern in den Ministerien dem Vorsitzenden des Hauptvereins übermittelt ist.

Der in der Märzsitzung beschlossene Antrag des Herrn Dr. Herzfeld, betreffend die Gebührenordnung, ist dagegen nicht weitergegeben worden, da dieser Antrag überholt ist durch die Beschlüsse des „Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes" in Frankfurt a. M. vom 22./3. 1906 (vgl. diese Z. **19**, Heft 13 [1906]). Herr Reg.-Rat Süvern erbittet die Zustimmung der Versammlung zu dem Fallenlassen dieses Antrages; Herr Geh. Rat Lehne weist darauf hin, daß eine besondere Zustimmung der Versammlung hierzu nicht notwendig sei, weil ja dieser Antrag in genau derselben Fassung schon von dem oben genannten Ausschuß, zu dem auch Herr Med.-Rat Merck gehört, angenommen worden ist.

Schluß des offiziellen Teils $^1/_2$10 Uhr.

Dr. Süvern. *Dr. von Unruh.*

Berichtigung: Auf Seite 1024, Zeile 7 v. u., lies Edmund Weinmann statt Edmund Neimann.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. Heft 24. 15. Juni 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Bericht über die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg am 6.—9. Juni 1906 1073.
S. Littmann: Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe (Schluß) 1081.
J. Hoffmann: Studien über das Knappsche Boroultramarin 1089.
F. Michel: Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan 1095.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 1097; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie. (Mineralfarben) 1104.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York; — Die Eisenindustrie Indiens 1111; — Kristiania; — Belgien; — Hebung des Ölbaues in Italien; — Wien 1112; — Die Deutschböhmische Ausstellung in Reichenberg 1906; — Essen; — Handelsnotizen 1118; — Aus anderen Vereinen: Verband deutscher Elektrotechniker; — Deutsche chemische Gesellschaft; — Personalnotizen; — Neue Bücher 1114; — Bücherbesprechungen 1115; — Patentlisten 1116.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland-Westfalen: Dr. Hort: Die Wärmeausnützung in unseren Kraftmaschinen; — Dr. Lange: Mercerisieren, Seidenfinish, Nitrozellulose, Ätzmittel (Hyraldit und Rongalyt) 1120.

Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker
in Nürnberg am 6.—9. Juni 1906.

Bremen, Nürnberg, Danzig! Wirklich, die Chemiker haben keinen schlechten Geschmack in der Wahl der Orte für ihre Hauptversammlung! Und wenn in den Pfingsttagen bei dem ewigen Regen und bei der vormärzlichen Kälte so manches Bedenken auftauchen mochte, und so mancher von uns noch zögerte, ob er ins Land der Franken fahren sollte, so haben wir Chemiker doch, wie fast jedes Jahr, Glück gehabt. Seit die Versammlung begonnen hat weht die Luft frisch und rein, und goldener Sonnenschein läßt die alte herrliche Reichsstadt Nürnberg im schönsten Glanze prangen. Zu allen anderen Anziehungspunkten der Oberfränkischen Hauptstadt kommt dieses Jahr noch die bayerische Industrie-Ausstellung, die einen Teil unserer Mitglieder bereits vor dem Beginn der Versammlung hierher gelockt hat. Wir behalten uns vor, in einem besonderen Aufsatz auf diese so wohl gelungene Ausstellung zurückzukommen.

Die diesjährige Hauptversammlung war von dem mittelfränkischen Bezirksverein ausgezeichnet vorbereitet. Am Mittwoch Nachmittag bereitete der Gesamtvorstand das große für die Geschäftssitzung vorliegende Material gründlich vor. Die anderen Teilnehmer besichtigten unter sachkundiger Führung die Siemens-Schuckert-Werke, die Bleistiftfabrik von Schwanhäuser sowie das Brauhaus Nürnberg und die Nistersche Kunstanstalt sowie die Nürnberger Metall- und Lackierwarenfabrik A.-G. vorm. Gebr. Bing, Abteilung für vernickelte Tafel- und Küchengeräte, sowie Musterlager für Spielwaren.

Für Mittwoch Abend hatte der Mittelfränkische Bezirksverein zu einem Begrüßungsabend in der Rosenau eingeladen. Für das geplante Gartenfest war das Wetter noch zu kühl. Daher versammelten sich in dem großen Saal der Rosenau die Chemiker mit ihren Damen bei den fröhlichen Klängen der von der Kapelle des 14. bayerischen Infanterieregiments ausgeführten Musik. In zwangloser Unterhaltung begrüßten sich alte Freunde und wurden neue Bekanntschaften geschlossen; man sah nur heitere und befriedigte Gesichter. Herr Prof. Dr. Stockmeier hieß mit einer gehaltvollen, zündenden Ansprache die Gäste willkommen und sprach seine Befriedigung darüber aus, daß der Einladung eines der jüngsten Bezirksvereine zur ersten Hauptversammlung auf bayerischem Boden in so zahlreicher Weise entsprochen worden sei. Für den Verein dankte Herr Medizinalrat Dr. E. A. Merck mit einem Hoch auf Nürnberg. Ein sinniges Festspiel brachte in poetischer Weise Nürnbergs Gefühle gegenüber den chemischen Gästen zum Ausdruck: Zwei Chemiker ergingen sich in der herrlichen Mondnacht nach dem Begrüßungsabend in der Stadt und begannen auf der, aus den Meistersängern so wohlbekannten Bank, zu träumen. Da erschienen ihnen Hans Sachs und Albrecht Dürer, die sich von den Jüngern der modernen Wissenschaften

Digitized by

über deren Bedeutung für die geistige Entwicklung und den Wohlstand Deutschlands aufklären ließen. Nachdem sie die Wichtigkeit der Chemie wohl zu würdigen gelernt hatten, zögerten die beiden großen Männer nicht mehr, die Noris und all' die anderen typischen Gestalten der alten Reichsstadt zur Huldigung für unsere Wissenschaft herbeizurufen. Reicher Beifall wurde dem Dichter und den Darstellern zu teil, ebenso wie einem Bänkelsänger, der launige Reime über Chemie und Nürnberg vortrug.

Erst nach Mitternacht trennte sich die Gesellschaft, um sich in den verschiedenen Gastwirtschaften zu kürzeren oder längeren Nachsitzungen in Gruppen wieder zusammen zu finden.

Festsitzung am 7. Juni 1906.

Herr Medizinalrat Dr. E. A. Merck eröffnete die Versammlung um 9¼ Uhr indem er seine Freude über den guten Besuch der Versammlung im schönen Nürnberg aussprach; er bewillkommnete dann die Vertreter der Königlichen Regierung, des Kaiserlichen Patentamts, der städtischen Behörden und der befreundeten Vereine, die zahlreich erschienen waren.

Namens der bayerischen Regierung begrüßt die Versammlung Herr Regierungsrat Gießel; er ging auf die ungeheure Bedeutung der chemischen Wissenschaft und chemischen Industrie für die Fortschritte der Kultur ein und sprach die Freude der Regierung darüber aus, daß der Verein zum ersten Male in Bayern tage.

Geh. Reg.-Rat Dr. Lehne sprach als Vertreter des Kaiserlichen Patentamtes, eines Amtes, das, für und von der Industrie geschaffen, mit unserem Verein in nächster Berührung bleiben muß, um seine Aufgabe richtig zu erfüllen.

Für die Stadt Nürnberg bewillkommnete uns Herr Ratsassessor Häublein. Die Stadt Nürnberg hat von jeher der Chemie das größte Interesse entgegengebracht und wünscht den Verhandlungen den besten Erfolg; Prof. Dr. Stockmeier sprach in Vertretung des Geheimrat von Cramer für das bayerische Gewerbemuseum, das bei seinen gemeinnützigen Bestrebungen sowohl als Ganzes an den Früchten der chemischen Wissenschaft und Technik teil hat, und dessen chemische Abteilung und Versuchsanstalt für Brauerei in ganz besonders naher Beziehung zu den Arbeiten unseres Vereins stehe. Für die Handelskammer sprach der II. Vorsitzende, Herr Marktvorsteher Chr. Seiler.

Herr Hofrat Forster dankte für die Einladung, die von uns an den Verband selbständiger öffentlicher Chemiker und an den Verband selbstständiger analytischer Chemiker Sachsens ergangen war; er wies auf den guten Erfolg unserer gemeinschaftlichen Bestrebungen zur ideellen und materiellen Hebung des Chemikerstandes hin, und lud schon jetzt die Mitglieder unseres Vereins für den September nach Dessau auf die Hauptversammlung des Verbandes ein.

Herr Prof. Dr. Lepsius-Griesheim sprach im Namen der deutschen Bunsengesellschaft und für den Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie von Deutschland, deren Bestrebungen in gleicher Richtung wie die unserigen gehen, und Dr. Sichling für die deutsche Sektion der Lederindustriechemiker, die zwar in diesem Jahre ihre Hauptversammlung noch nicht mit der unseres Vereines hat verbinden können, im übrigen aber durchaus mit dem Verein deutscher Chemiker sympathisiert.

Herr Medizinalrat Dr. E. A. Merck dankte für all die freundlichen Willkommengrüße und sprach seine Freude über die Anwesenheit zweier Ehrenmitglieder des Vereins, der Herren Geh. Rat Prof. Dr. von Baeyer und Hofrat Dr. Caro aus.

Es wurden dann folgende Telegramme abgesandt:

Seiner Majestät dem deutschen Kaiser
Berlin.

Ew. Majestät, dem hohen Förderer deutscher Wissenschaft und Industrie, bringt die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am Fuße der alten Hohenzollernburg, begeisterte Huldigung dar.

I. A. Medizinalrat Dr. Merck.

Seiner Königlichen Hoheit dem Prinzregenten
Luitpold
München.

Ew. Kgl. Hoheit, dem hohen Förderer deutscher und bayerischer Industrie, bringt, insbesondere unter dem Eindruck der bayerischen Industrieausstellung, die Hauptversammlung deutscher Chemiker ihre ehrfurchtsvollste Huldigung dar.

I. A. Medizinalrat Dr. Merck.

Hierauf erhielten wir am Abend folgende Antwort:

An die
Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker
zu Händen des Vorsitzenden
Herrn Medizinalrat Dr. Merck
Nürnberg.

Seine königliche Hoheit der Prinzregent, haben die an allerhöchstdieselben gerichtete Kundgebung der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gern entgegengenommen und entbieten hierfür ihren besten Dank.

In allerhöchstem Auftrag:
Frh. von Wiedemann.
Generaladjutant.

Das Wort erhielt nun Herr Geheimrat Prof. Dr. A. von Baeyer zu seinem Festvortrag:

„Über Anilinfarbstoffe“[1]).

Der Redner hat gern den Auftrag für die Festrede übernommen, weil seine Arbeiten über Anilinfarben zum Abschluß gelangt sind, und sie als eine Ehrengabe von deutscher Seite für den Begründer der Teerfarbenindustrie gelten können. Wie W. H. Perkin nach seinen erfinderischen Erfolgen sich auf die Untersuchung der magnetischen Rotation, also molekularphysikalischer Eigenschaften der Materie, geworfen hat, so finden die neuen Versuche Baeyers ihre Ergänzung und Erklärung durch Hartleys Forschungen

[1]) Der Vortrag erscheint, ebenso wie alle anderen, demnächst in dieser Zeitschrift.

Digitized by Google

über die Absorption der ultravioletten Strahlen. A. v. Baeyer gab sodann einen Überblick über die Theorie der gefärbten Verbindungen und der Farbstoffe. Gegenüber der fast allgemein herrschenden Theorie des chinoiden Baues der Triphenylmethanfarbstoffe ist durch Rosenstiel die Carbinolformel hervorgehoben worden. Baeyer hat sich seit dem Jahre 1902 mit dieser Frage beschäftigt, und die von Kehrmann gegebene chinoide Formulierung der gefärbten Sulfate des Triphenylcarbinols, seiner Sauerstoff-, Oxalkyl- und Halogenverbindungen als hinfällig erwiesen. Die von v. Baeyer gegebene Theorie der „Halochromie" steht mit Hartleys Versuchen in Einklang, dessen Beobachtungen auch gerade die besondere Stellung des Benzols, in optischer und färberischer Beziehung, erläutern. Die optischen Eigenschaften des Benzols sind potenziert im Triphenylmethan. Redner führt seine Ideen an den Oxyderivaten des Triphenylmethans weiter aus und bespricht den Einfluß der Stellung der Hydroxyle auf die basische Natur des Zentralkohlenstoffatoms der Triphenylmethanderivate. Was in dieser Klasse beobachtet wurde, gilt für die Anilinfarbstoffe in erhöhtem Maße. Fuchsin und seine Verwandten sind von chinoider Natur. Sehr merkwürdig ist die antiauxochrome Wirkung der o-Aminogruppen.

Vortragender hat die klaffenden Lücken unserer Kenntnisse der Triphenylmethanderivate ausgefüllt und durch das Studium der o- und m-Verbindungen und ihren Vergleich mit den p-Verbindungen die Bedeutung der chinoiden Gruppe für das Zustandekommen der wirklich brauchbaren Farbstoffe in das richtige Licht gesetzt. Die Salze der „benzoiden" Farbstoffe der o- und m-Reihe wurden schon durch Wasser hydrolysiert und dadurch entfärbt, während die „chinoiden" Farbsalze der p-Reihe wasserbeständig sind.

Der Vorsitzende faßt den rauschenden Beifall der Versammlung in einen herzlichen Dank zusammen.

Prof. Dr. Duisberg weist auf die im Juli dieses Jahres stattfindende Perkinfeier hin. Die deutsche chemische Wissenschaft und Technik werden begeistert an dieser Feier teilnehmen, werden dabei aber nicht vergessen, daß Perkin sein Mauve als Schüler A. W. von Hofmanns erfand, und daß wir die weitere Entwicklung der Farbenchemie und -industrie zum größten Teil A. von Baeyers und seiner Schüler Forschungen verdanken.

Nach einer kurzen Pause sprach Herr Dr. Lehner-Zürich: *„Über Kunstseide"*.

Die moderne Kunstseide ist zuerst im Jahre 1884 von Swan zur Erzeugung von Glühfäden für die elektrische Industrie gemacht worden; wenn auch die Fäden bei Swan nur Zwischenprodukt waren, so hat doch Swan schon die Verwendung der denitrierten Fäden im Auge gehabt. Erst 1885 nahm Chardonnet sein Patent, das in der ursprünglichen Form nicht verwendbar war. Man ging an die schon von Swan ausgeführte Denitrierung nur ungern heran. Zur Herstellung eines technisch brauchbaren Produktes bedurfte es der Erforschung der Denitriervorgänge, ferner besonderer Konzentration der Kollodiumlösungen, Ersinnung neuer Spinn- usw. Verfahren. Vortragender bespricht sodann die verschiedenen anderen Verfahren zur Erzeugung von Kunstseide, das Paulische Verfahren zur Erzeugung von „Glanzstoff" und die „Viskoseseide". Eine bessere Wasser- und Zugfestigkeit zeigt die Acetatseide; leider ist sie zurzeit noch zu teuer. Die Kunstseidenfabrikation hat sich auch auf die Herstellung von künstlichem Roßhaar „Meteor" geworfen, sie erzeugt ferner künstliche Haare, künstlichen Hanf und künstliches Stroh. Alles Artikel die eine große Zukunft haben. Eine große Anzahl hochinteressanter Proben und Muster demonstrierten die geschilderten Verfahren.

Schließlich sprach Herr Prof. Dr. Stockmeier-Nürnberg: *„Über Explosionen in der Aluminiumbronzefarbenindustrie"*.

Die Gewinnung der Aluminiumbronzefarbe, kurzweg auch Aluminiumbronze genannt, schließt sich enge an die der bereits seit längerer Zeit dargestellten Kupfer- und Messingbronzen an. Das Metall wird in Stämpfen zerstoßen, in Siebtrommeln oder Steigmühlen nach seinem Feinheitsgrade sortiert und in Poliermühlen glänzend gemacht. Sehr feine Sorten, der sogenannte Schliff, werden nach dem Sortieren und vor dem Polieren einer Zwischenoperation, dem Reibprozeß in sogenannten Reibmühlen durch Abschleifen mit einer Gummi arabicumlösung unterworfen. Es sind nun im Anfang der Fabrikation rasch aufeinanderfolgende heftige Explosionen, und zwar vorzugsweise in Steig- und Poliermühlen älterer Konstruktion, aufgetreten. Die jetzigen Steig- und Poliermühlen unterscheiden sich merklich von den früheren; sie suchen vornehmlich die Entstehung von Funken auf mechanischem Wege unmöglich zu machen. Bereits im Jahre 1897 wies Stockmeier nach, daß es sich bei den Explosionsvorgängen in Steig- und Poliermühlen um Staubexplosionen handle. Aber es wurden auch Zündungen beobachtet, welche durch die Eigenschaft des Aluminiums, das Wasser zu zersetzen, verursacht wurden. Beim Auswaschen des Schliffes vom anhaftenden Gummi arabicum sind wiederholt Zersetzungen unter Bildung gewaltiger Wasserstoffmengen beobachtet worden. Trotzdem führten diese Vorgänge zu keiner Brandkatastrophe, da sie sich durchweg im Sommer im Freien vollzogen. Anders verlief aber die Einwirkung, wenn von Uneingeweihten versucht wurde, brennende oder verglimmende Aluminiumbronze durch Wasser zu löschen. Es entstanden riesige Wasserstoffflammen und gefährliche Detonationen. Nach der Ausschaltung der älteren Polier- und Steigmühlen sind die Staubexplosionen zurückgetreten. Eine seit 8jähriger Ruhepause erneut vorgekommene Explosion veranlaßte Richter zur Ansicht, daß Reibungselektrizität vorzugsweise in Betracht komme. Hierüber muß der einwandsfreie Beweis erbracht werden; übrigens hat man an elektrische Wirkungen bereits im Jahre 1897 gedacht; man verfolgte den Gedanken nicht weiter, weil stets mechanische Funkenbildung in Betracht kam.

Der Vortrag wurde von entsprechenden Experimenten, darunter eine Staubexplosion in einem vom Vortragenden konstruierten Apparate begleitet und mit lebhaftem Beifall belohnt.

Gegen 1/2 1 Uhr schloß der Vorsitzende die Versammlung, indem er den Vortragenden den herzlichsten Dank aussprach.

Digitized by Google

Für Donnerstag Nachmittag war in üblicher Weise die Geschäftssitzung anberaumt worden. Über ihre Ergebnisse gibt folgender Auszug aus dem Protokoll Auskunft:

Geschäftliche Sitzung am Nachmittag des 7. Juni 1905.

Der Vorsitzende eröffnet $3^1/_4$ Uhr die Sitzung. Zum Protokollführer wird der Geschäftsführer, Dr. Gustav Keppeler-Darmstadt, ernannt.

Als Unterzeichner des Protokolls werden gewählt die Herren: Dr. W. Scheithauer-Waldau, Dr. F. Raschig-Ludwigshafen, Prof. Dr. E. von Cochenhausen-Chemnitz, Prof. Dr. Knövenagel-Heidelberg, Direktor Fr. Russig-Schwientochlowitz, Dr. W. Flimm-Darmstadt, K. Skriba-Darmstadt.

1. Da der Geschäftsbericht gedruckt vorliegt, wird auf eine Verlesung verzichtet.
2. Die Jahresrechnung erstattet Herr Dir. Lüty und verliest schließlich das Protokoll der Rechnungsrevisoren.

   Auf Antrag des Herrn Prof. Dr. v. Cochenhausen wird dem Vorstand und dem Geschäftsführer Decharge erteilt.
3. Der Haushaltungsplan für 1907 wird von Herrn Dir. Lüty erläutert und von der Versammlung genehmigt.
4. Zum Ehrenmitglied wird Herr Prof. van't Hoff einstimmig gewählt.
5. Vorstandswahl: Es wird einstimmig durch Zuruf als I. Vorsitzender Herr Direktor Prof. Dr. C. Duisberg gewählt, der die Wahl mit einer beifällig aufgenommenen Ansprache über die künftigen Aufgaben des Vereins dankend annimmt.

   Als II. Vorsitzender wird Herr Direktor Dr. Krey einstimmig gewählt.

   Als Beisitzer wird Herr Geh. Rat Prof. Dr. Delbrück wiedergewählt.

   Als weiterer Beisitzer wird (bis 1907) Herr Dr. Carstens-Hannover gewählt.
6. Als Ort der Hauptversammlung für 1907 wird die Einladung der Chemiker und des Magistrats der Stadt Danzig einstimmig angenommen.
7. Auf Vorschlag des Vorstandes werden einstimmig als Rechnungsprüfer wiedergewählt die Herren Prof. Dr. A. Kolb-Darmstadt und Dr. W. Flimm-Darmstadt.
8. a) Vereinszeitschrift. Herr Dir. Lüty erstattet den Bericht über die geschäftliche Lage der Zeitschrift. Der Antrag, den Überschuß dem Zeitschriftreservefonds zu überweisen, wird genehmigt.

   Zur Besprechung der Entwicklung der Zeitschrift im Jahre 1905 wird der Antrag des Bezirksvereins Frankfurt mit hinzu genommen und von Herrn Prof. Dr. Freund begründet.

   Herr Prof. Dr. Rassow erstattet sodann einen längeren Bericht, in welchem er sogleich auf die einzelnen Punkte des Antrags Frankfurt eingeht; er betont im Auftrage des Vorstandes, daß es das Bestreben der Vereinsleitung und der Redaktion ist, soweit es die geschäftliche Lage gestattet, den Wünschen des Bezirksvereins Frankfurt nachzukommen.

   Die Resolution wird einstimmig angenommen.

   b) Über die günstige Entwicklung der Stellenvermittlung berichtet Herr Dr. Gustav Keppeler.

   c) Gebührenordnung. Dr. Keppeler verliest den Bericht des Herrn Prof. Fresenius. Es wird darauf der Fortbestand der betr. Kommission genehmigt.

   d) Gründung einer chemischen Reichsanstalt. Geheimrat Prof. Dr. Delbrück gibt einen eingehenden hochinteressanten Bericht über die Angelegenheit, der in folgenden Leitsätzen gipfelt:

   Die Errichtung einer chemischen Reichsanstalt ist für die fernere gedeihliche Entwicklung der reinen wie angewandten Chemie eine Notwendigkeit. Die Gefahren, welche in der Übertragung wissenschaftlicher Forschung an eine amtliche Stelle liegen, lassen sich durch zweckmäßige Organisation überwinden. Hierfür ist ausschlaggebend die Gestaltung lebensvoller Beziehungen zu der chemischen Praxis und zu bestehenden Organisationen.
9. Der Bericht des Kuratoriums der Hilfskasse wird von Herrn Dir. Lüty vorgetragen; er zeugt von einer günstigen Entwicklung der Kasse und ihrer erfreulichen Wirksamkeit für bedürftige Standesgenossen.
10. und 10a. Den Bericht über die von der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte ernannte Kommission zur Förderung des naturwissenschaftlich-mathematischen Unterrichts an den höheren Schulen gibt Herr Prof. Dr. Duisberg und schlägt vor in eine Kommission unseres Vereins folgende Herren zu wählen: Geheimrat Beckmann-Leipzig, Prof. Bredt-Aachen Prof. Buchner-Berlin, Prof. von Cochenhausen-Chemnitz, Prof. Stockmeier-Nürnberg, Dr. Lange-Krefeld.

    Der Antrag und die Zusammensetzung der Kommission werden genehmigt.
11. Der Antrag des Bezirksvereins Oberrhein wird von Herrn Dr. Raschig begründet.

    Herr Dr. Hummel beantragt folgenden Gegenantrag: „Der Verein deutscher Chemiker ersucht den Hauptvorstand, in seinem Schoße zu erwägen, auf welche Weise die im Antrag 11 angeregte Frage zweckmäßig gelöst werden kann". Nach ausführlicher Debatte wird der Antrag Hummel gegen 4 Stimmen abgelehnt und der ursprüngliche Antrag des Bezirksvereins Oberrhein gegen 2 Stimmen angenommen.
11. a) Der Antrag des Bezirksvereins Frankfurt wird genehmigt.
13. Ist vom Vorstandsrat von der Tagesordnung abgesetzt.
14. Der Antrag des Bezirksvereins Pommern wird genehmigt.

Von Herrn Prof. Dr. van't Hoff ging am Abend folgendes Telegramm ein:

Digitized by Google

Die Ernennung zum Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker, die mir soeben bekannt geworden, schätze ich als allerhöchsten Preis. Ein Hoch auf Deutschland und auf unsere Wissenschaft! van't Hoff.

Am Donnerstag Abend versammelten sich die Chemiker mit ihren Damen in dem geräumigen, mit erlesenem Geschmack ausgestatteten Saale des „Kulturvereins" zum Festessen. Für Speise und Trank war bestens gesorgt. Stimmung und Unterhaltung waren äußerst angeregt und fröhlich; wäre nur die Festmusik ein wenig leiser und die Bedienung ein wenig schneller gewesen, so wäre kein Wunsch unerfüllt geblieben. Nach der Suppe brachte Herr Medizinalrat Dr. E. A. Merck das Hoch auf den Kaiser und den Prinzregenten aus, indem er an die alte Freundschaft der Hohenzollern mit den Wittelsbachern hinwies, die in Nürnberg uns besonders nahe vor das geistige Auge tritt. Herr Prof. Dr. Otto Fischer-Erlangen sprach auf unseren Verein. Geheimrat Prof. Dr. Delbrück dankte der Stadt Nürnberg, dem Festausschuß und dem Mittelfränkischen Bezirksverein für das so wohlgelungene Fest. Nachdem noch auf unser Ehrenmitglied, Geheimrat Prof. Dr. von Baeyer und auf die Damen getoastet war, begab sich die Gesellschaft in die Bierstuben des Kulturvereins um dort eine lange, gemütliche Nachsitzung abzuhalten.

Am Freitag, den 8. Juni, 9 Uhr morgens, fanden wegen der Fülle der angemeldeten Vorträge gleichzeitig zwei Sitzungen statt:

A) Sitzung im Hörsaal des Hauptgebäudes.

1. Prof. Dr. M. Busch-Erlangen: „*Neue Methoden zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrozellulose*".

Der Vortragende demonstriert seine Methode, die darin besteht, daß er die Nitrozellulose alkalisch in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd verseift und nach dem Ansäuern die gebildete Salpetersäure mit Nitron als Nitronnitrat fällt und zur Wägung bringt.

In der Debatte spricht Herr Raschig und der Vortragende.

Dr. Nicodem Caro-Berlin: „*Einheimische Stickstoffquellen*".

An Hand eines großen, in Tabellen und Diagrammen übersichtlich geordneten statistischen Materials, demonstriert der Vortragende das überaus starke Bedürfnis unserer chemischen Industrie, und vor allen Dinegn unserer Landwirtschaft, nach Stickstoffverbindungen. Die einzig bedeutende, gegenwärtig schon ausgenutzte einheimische Quelle, die Kohlendestillation, vermag den Bedarf auch nicht annähernd zu decken, so daß 1905 112 Mill. Mark allein für den Import von Chilesalpeter ausgegeben werden mußten. Vortragender wies sodann nach, daß bei der Leuchtgasfabrikation eine nur unwesentliche Steigerung der Erzeugung von Ammoniak zu erwarten ist. Etwas erheblicher sind die Mengen die durch möglichst allgemeine Einführung der Nebenproduktgewinnung bei der Kokerei erhalten werden kann. Viel besser ist die Ausnutzung des in den Kohlen enthaltenen Stickstoffs bei dem sogenannten Mond-Gasprozeß, der auf dem Erzeugen eines Mischgases durch Überleiten eines Gemenges von Luft und Wasserdampf über glühende Kohlen beruht. Die weitgehende Einführung dieses Prozesses in Deutschland, besonders auf den Magerkohlenzechen, ist in Gang. Durch den Vortragenden ist ferner festgestellt worden, daß die Abfälle der Reinigung der Kohlen, die im Durchschnitt 30—35% Kohle enthalten, und sich z. Z. auf den sogen. Wäschebergen und Lesebergen als lästige Nebenprodukte ansammeln, verhältnismäßig viel stickstoffreicher sind, als die Kohlen selber. Diese Abfälle lassen sich nach dem Mondprozeß auf ein Gas von 1000—1100 Kal. verarbeiten, unter gleichzeitiger Gewinnung von großen Mengen Ammoniak und eines ausgeschwelten Rückstandes, der sofort zum Bergversatz in den Gruben Verwendung finden kann. Auch städtische Abfälle werden, wie Vortr. mit Dr. Erlwein feststellte, nachdem sie durch das Kohlebreiverfahren getrennt sind, nutzbringend auf Ammonsulfat unter Kraftgewinnung verarbeitet. Weitere Mengen von Ammoniak lassen sich gewinnen durch die trockene Destillation von Torf, wie sie Prof. A. Frank, und von Ludwigshofer Schlick, wie sie Dr. H. Krey vorgeschlagen hat. Von den Versuchen, den atmosphärischen Stickstoff direkt zu fixieren, kommt vor allen in Betracht, die Gewinnung von Kalkstickstoff nach dem Verfahren von A. Frank und N. Caro, das durch Siemens & Halske unter Mitarbeit des Herrn Dr. Erlwein, Dr. Frank jr. und Voigt ausgearbeitet worden ist, und neben anderen wertvollen Stickstoffverbindungen einen billigen Dünger zu liefern vermag. Ob die, am erfolgreichsten von Birkeland und Eide durchgeführte, Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffs einen Dünger zu liefern vermag, der in bezug auf den Preis mit den anderen Stickstoffquellen konkurrieren kann, muß noch dahingestellt bleiben; für die Gewinnung der Salpetersäure selber bedeutet dieses Verfahren einen wichtigen Fortschritt.

Da der Konsum an Stickstoffdünger noch einer mächtigen Steigerung fähig ist, ist allen den geschilderten Methoden zu seiner Gewinnung ein reichlicher Absatz sicher.

3. Prof. Dr. A. Werner-Zürich: „*Die Valenzfrage*".

In überaus klarer Weise berichtete der Vortragende über seine neuesten Forschungen auf dem Gebiet der Valenzfragen. Er zeigte, wie wir in den Metallammoniakverbindungen, Komplex- und Doppelsalzen Substanzen haben, in denen wir neben den Hauptvalenzen noch Nebenvalenzen annehmen müssen, z. B.:

$$Co\begin{matrix} / NO_2 \\ - NO_2 \\ \backslash NO_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H_3N \\ H_3N \\ H_3N \end{matrix} \cdots Co \begin{matrix} / NO_2 \\ - NO_2 \\ \backslash NO_2 \end{matrix}$$

wobei — das Zeichen für eine Haupt- und ...... das Zeichen für eine Nebenvalenz ist. Die Valenzgrenze ist bei den meisten Metallen durch die Zahl 6 repräsentiert, während die Elemente der ersten kleinen Periode, also die mit geringem Molekularvolumen, die Zahl 4 als obere Valenzzahl haben. Es ist daher das Bindungsvermögen der Zentralelemente eine Raumfunktion. Während in Ver-

Digitized by Google

bindungen, wie das Kobaltnitritammoniak, die Bindung der drei NO_2 und drei NH_3-Gruppen direkt an das Metall angenommen werden muß, erhält man daraus durch weitere Einwirkung von Ammoniak Verbindungen, die mehr NH_3 haben und in denen nun die NO_2-Gruppen ionisierbar sind; in diesen Verbindungen nimmt Vortragender Gruppen an, an welche die Säureionen „indirekt" gebunden sind, z. B. $[(NH_3)_3Co(NO_2)_2NH_3]NO_2$, wobei man auf die Feststellung bestimmter Valenzlagen verzichten muß. Diese Anschauung erweist sich als sehr fruchtbar auch für die organische Chemie. Die Lagerung der 6 Elemente oder Gruppen muß man räumlich in Form des Oktaeders annehmen, da bis jetzt immer nur zwei Isomere aufgefunden worden sind, während bei ebener, hexaedrischer Anordnung drei Isomere aufgefunden werden müßten.

In Anschluß an den mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Vortrag sprach A. von Baeyer dem Vortragenden den Dank der Chemiker für seine Forschungen aus. Es sprachen ferner die HH. Jordis-Erlangen und H. Grossmann-Berlin.

4. F. Haber: *„Optische Analyse der Industriegase"*.

Zahlreiche gasanalytische Aufgaben lassen sich durch eine einzige Bestimmung, sei es diejenige eines Gasbestandteils, sei es diejenige einer Summeneigenschaft eines Gemisches lösen. Unter den Summeneigenschaften hat man das spez. Gewicht für diesen Zweck praktisch bei der Feuerungskontrolle vielfach benutzt, indem man mit Hilfe besonderer Wagen oder Manometer den Dichteunterschied von Rauchgas und Luft, der eine Funktion des Kohlensäuregehaltes ist, zur Anzeige brachte. Solche Vorrichtungen bedürfen indessen entweder bewegter Teile oder absperrender Flüssigkeiten, die im Gebrauche nicht unveränderlich sind. Außerdem wird dabei der Dichteunterschied des Versuchsgases gegen Luft ermittelt, der für ein und dasselbe Versuchsgas mit der Temperatur und dem Drucke sich ändert. In beiden Rücksichten bietet die Bestimmung der optischen Dichte, d. h. der Lichtbrechung theoretische Vorzüge. Der Brechungsexponent eines gegebenen Versuchsgases gegen Luft bleibt derselbe, wenn Temperatur und Druck Veränderungen erfahren, welche sich auf Luft und Gas gleichmäßig erstrecken, und mechanisch bewegte Teile oder Sperrflüssigkeiten sind nicht erforderlich.

Der Vortragende hat in Verbindung mit der optischen Werkstätte von Carl Zeiß in Jena einen entsprechenden Apparat konstruiert. Die Empfindlichkeit des Apparates beträgt 3 Einheiten der siebenten Dezimale des Brechungskoeffizienten. Dies entspricht z. B. bei Rauchgasen einer Änderung des Kohlensäuregehaltes um $^1/_5$—$^1/_4$%. Mit derselben Genauigkeit sind Methan, Wasserstoff, Salzsäuregas und Blausäure in Luft bestimmbar. Für Acetylen und Schwefelwasserstoff ist die Genauigkeit die doppelte, für schweflige Säure die zweieinhalbfache, für Pentan- und Benzoldampf annähernd die zehnfache. — Der Vortrag wurde beifällig aufgenommen; es sprach dazu Herr Dr. List. Der Apparat wurde vorgeführt.

5. Der Vortrag von Prof. Dr. Henrich-Erlangen: *„Versuche mit frischgeflossener Vesuvlava, ein Beitrag zur Kenntnis der Fumarolentätigkeit"* mußte wegen Erkrankung des Verf. ausfallen.

6. Dr. F. Raschig-Ludwigshafen: *„Gedanken über Katalyse"*.

Der Vortragende gab zuerst einen kurzen Überblick über die Geschichte der Katalyse, er besprach die üblichen Definitionen der Katalyse und bezeichnete sie als „chemische Reaktionen, verursacht durch Formänderungen der Moleküle, welche durch bestimmte Körper oder durch Zustandsänderungen hervorgerufen werden". Dieser Satz wurde in höchst geistreicher Weise durchgeführt. Die Form der Moleküle, über die wir an sich nichts wissen, kann durch die Gegenwart anscheinend indifferenter Körper verändert werden, wie die Veränderungen des Drehungs- und Kristallisationsvermögens erweisen. Solche, in der Form geänderten Moleküle, haben auch andere chemische Eigenschaften, abgesehen von katalytischen Vorgängen, wie einwandsfrei bewiesen wurde durch die von Liebreich zuerst aufgefundene Erscheinung des „toten Raumes" bei chemischen Reaktionen; die Nähe von Wandungen übt auf Reaktionen in Flüssigkeiten eine verzögernde Wirkung aus; es ist das eine Erscheinung der (negativen) Katalyse ohne Katalysator, durch bloßen Einfluß von Kräften. Der Einfluß der Form der Moleküle ist bei vielen chemischen Reaktionen in der organischen Chemie zu beobachten.

Die Formänderung bei der Katalyse kann bestehen in einem Zerfall der Moleküle, aber auch nur in einer Verschiebung der Bestandteile des Moleküls.

Die Körper, die bei manchen Reaktionen als Zwischenprodukte aufgefunden wurden, beweisen nichts gegen Raschigs Auffassung: das Auftreten von Zwischenreaktionen ist nichts anderes als ein Mittel, das die Natur anwendet, um eine nicht reaktionsfähige Molekülform in eine für die betreffende Reaktion passendere umzuformen. Die Katalyse an sich ist aber an den Nachweis von Zwischenreaktionen nicht gebunden.

In übersättigten Lösungen haben die Moleküle andere Form als in festem Zustand, sonst bedürften sie nicht der Anregung zur Kristallisation durch ganz bestimmte Formänderungen.

Ein Aufwand von Energie zur Erregung der Katalyse durch Formänderung der Moleküle braucht nicht notwendig zu erfolgen; in den meisten Fällen wie z. B. bei der Platinkatalyse des Knallgases, ist eine geringe Energiezufuhr nötig, die aber am Schluß der Reaktion wieder zurückerstattet wird.

Das Wort zu dem mit lebhaften Beifall aufgenommenen Vortrag ergriffen die Herren E. Erdmann, Haber und der Vortragende.

B) Sitzung im Hörsaale des technischen Gebäudes.

Dr. Otto Röhm-Stuttgart gab einen sehr übersichtlichen Abriß der neuesten *„Fortschritte der Fabrikation des Leuchtgases"*.

Er erwähnte zuerst die Einführung der schrägen und vor allen Dingen der senkrechten Retorten nach Buebschem System. Dann erörterte Vortragender ausführlich die Befreiung des Rohgases vom Naphtalin durch Kühlung und durch Waschen mit Teerölen. An Stelle der bisher üblichen stehenden Ammoniakwäscher bürgern sich immer mehr rotierende Wäscher ein. Ein weiterer Fortschritt in

der Reinigung bedeutet die von B u e b und anderen Gastechnikern eingeführte Befreiung des Gases von Cyan durch eine Waschung mit Eisenvitriollösung.

Für die Sicherheit des Betriebes der Leuchtgasfabriken ist die Angliederung einer Wassergasfabrik von hoher Bedeutung; da das Wassergas aber nur den halben Heizwert des Leuchtgases hat, muß sein Heizwert vor dem Zumischen zum Leuchtgase durch Carburierung mit Benzol, Braunkohlenteeröl u. dgl. erhöht werden. Bei den vielen schwierigen Aufgaben, die der Betrieb einer Leuchtgasfabrik ständig mit sich bringt, ist eine genaue chemische Kenntnis des Gases und eine Überwachung des Betriebes durch Chemiker unerläßlich. Nur so kann die Aufgabe der Gaszentralen, die Städte in möglichst billiger Weise mit Licht, Wärme und Energie zu versorgen mit Sicherheit und sparsam gelöst werden.

Direktor W. B r u n o - Berlin: *„Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird“.*

Es handelt sich um einen neuen Glühkörper, bei welchem der Oxydträger, das bisher ausschließlich verwandte Material Baumwolle und Ramiégarn, durch einen künstlichen Faden, und zwar durch Kupferzellulose, ersetzt wird. Das Thoriumoxyd wird nicht wie bisher aus dem Nitrat hergestellt, sondern aus dem Thoriumhydroxyd. Das Hydrooxyd-oxyd unterscheidet sich vom Thoriumnitratoxyd durch seine ganz enorme Festigkeit. Während das Nitratoxyd ein lockeres Pulver gibt, das sich mehlartig auf der Hand verreiben läßt, gibt das Hydrooxyd diamantharte Kristalle.

Die so hergestellten Glühkörper zeigen eine Elastizität und Festigkeit, die man bisher beim Thoroxyd für ganz unmöglich gehalten hätte.

Die Festigkeit solcher Glühkörper durch mechanische Stoßvorrichtungen mit derjenigen der Baumwoll- oder Ramiéglühkörper verglichen, zeigt sich etwa 40—50mal so groß.

Das Wort ergriffen die Herren Dr. B e c k e r und Prof. Dr. K o l b.

E d u a r d J o r d i s: *„Zur Chemie der Silikate“.*

Das Studium der Silikate ist wichtig für die allgemeine Chemie, weil sie beim Silicium die beständigen und mannigfachen Verbindungen vorstellen im Gegensatz zum Kohlenstoff, wo es die Wasserstoffverbindungen sind. Das Studium der Silikate wird erschwert durch ihre amorphe oder kolloïdale Form in wässeriger Lösung. Die Kieselsäure kann nur fest ganz rein dargestellt werden, als Gel oder Sol ist sie es nicht. Die Erdalkalisilikate kristallisieren mit 1—6 Wasser. Man erhält von ihnen, wie von denen der Alkalien auf nassem Wege nur Metasilikate, nie die Orthoverbindungen. Im Wasser lösen sie sich als Bisilikate und können bis fast zur Kieselsäure ausgelaugt werden, da sich die Basis bei langer Laugung in stärkerem Maße löst. Sehr interessante und verwickelte Reaktionen zwischen Kolloïden werden bei der doppelten Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Natriumsilikat beobachtet, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. Mit anderen Schwermetallsalzen treten sie nicht in dem Maße auf. Nur genaue quantitative Versuche vermögen die Verhältnisse aufzuklären.

Herr Dr. S o n n e - Darmstadt richtete eine Anzahl Fragen an den Vortragenden.

4. Dr. A. E i c h e n g r ü n - Elberfeld: *„Ein neues Formaldehyddesinfektionsverfahren“.*

Das Verfahren beruht auf der eigenartigen Erscheinung, daß Alkali- und Erdalkalisuperoxyde bei Gegenwart von Wasser polymeren Formaldehyd in gasförmigen Formaldehyd überzuführen imstande sind. Hierbei wird, je nach den gewählten Bedingungen, das Formaldehyd von dem Wasser gelöst, ohne daß wesentliche Erwärmung eintritt, wobei bis zu 85% des angewandten Paraforms in der Lösung als Formaldehyd nachgewiesen werden können; oder es verläuft die Reaktion stürmisch unter Entwicklung bedeutender Mengen Formaldehydgases. Diese Entpolymerisierung des Paraforms wird bewirkt nicht nur durch die Erdalkalisuperoxyde (Ba, Sr, Mg, Ca-Superoxyd), sondern auch durch sich von den Superoxyden ableitende Persalze, wie das Perborat und sogar durch Natriumsuperoxyd, falls man dessen zu Explosionen führende Einwirkung auf Paraform durch Verdünnung mit indifferenten Substanzen (Pottasche) dämpft.

Vortragender führt die eigenartige Reaktion auf Katalyse zurück und beweist dies durch einen Versuch mit Paraform und H_2O_2, bei welchem auf Zusatz geringer Mengen NaOH sofort stürmische O-Entwicklung eintritt, während Paraform in Lösung geht.

Unter bestimmten Bedingungen, bei Anwendung eines „Artanmischung“ genannten Gemisches aus Superoxyd und Paraform, verläuft die Umsetzung so heftig, daß nicht nur die zu einer sicheren Zimmerdesinfektion notwendige Menge Formaldehyd, sondern auch g l e i c h z e i t i g die eine völlige Sättigung der Luft herbeiführende Wassermenge innerhalb weniger Sekunden entwickelt wird. Das Artangemisch kann sowohl zur Desinfizierung von Innenräumen durch allmähliche Wasseranziehung und entsprechende Formaldehydentwicklung dienen, wie auch insbesondere zu einer überall und ohne jede Feuersgefahr, ohne Apparate, Vorrichtungen und Vorkenntnisse ausführbaren Wohnungsdesinfektion.

5. Dr. M. N e u m a n n - Cronberg i. T.: *„Zur Theorie des Gloverturmprozesses und über die Möglichkeit der Herstellung der Schwefelsäure in Türmen“.*

Der Vortragende unterscheidet scharf zwei verschiedene Zonen im Gloverturm, die untere H e i z z o n e, deren Temperatur durch die heißen Röstgase verursacht wird, und die obere K ü h l z o n e, in der die Wirkung der kalten Nitrose vorwiegt. In der Heizzone wird das in der Nitrosylschwefelsäure gebundene N_2O_3 durch SO_2 zu freiem NO reduziert. Diese Reaktion ist endotherm, bedarf also der Wärmezufuhr, und es ergibt sich hieraus die hervorragende Rolle, welche die Heizzone im Denitrierprozeß spielt. In der Kühlzone findet umgekehrt die exotherme Oxydation des NO zu N_2O_3 statt, woraus die Zweckmäßigkeit einer künstlichen Kühlung dieser Zone folgt.

Im Anschluß hieran erörtert der Vortragende

Digitized by Google

die Möglichkeit der Herstellung der Schwefelsäure in Türmen. Zu dem Zwecke läßt man die Gase hintereinander eine Reihe gloverartiger Türme durchstreichen, von denen jeder eine heiße Reduktionszone und eine künstlich gekühlte Oxydationszone aufweist. Zwischen je zwei Türmen werden die Gase in Vorwärmern nach dem Gegenstromprinzip durch die direkt aus dem Ofen kommenden heißen Röstgase auf die für die Reduktionszone nötige Temperatur gebracht.

Sitzung der Abteilung für Mineralölchemie.

Die Sitzung der „Abteilung für Mineralölchemie und verwandter Fächer" fand 1 Uhr mittags im Hörsaale der Industrieschule statt und wurde von Herrn Direktor Dr. Krey mit einer kurzen Ansprache eröffnet, in der insbesondere der Zweck der Bildung von Fachabteilungen des Vereins deutscher Chemiker erläutert wurde.

Als erster Vortragender sprach Dr. E. Gräfe-Webau: *„Über die Anwendung der Jodzahl in der Mineralölchemie"*.

An einer großen Anzahl gelungener Experimente illustrierte der Vortragende die Ergebnisse seiner zuerst in Bremen vorgetragenen und im abgelaufenen Jahre fortgesetzten Arbeiten.

An den Vortrag Graefe schloß sich eine lebhafte Aussprache an. Der nächste Punkt der Tagesordnung, Aussprache über:

„Liegen Erfahrungen vor, ob sich Petrole oder Petroldestillate amerikanischen, russischen usw. Ursprungs infolge ihrer verschiedenen Zusammensetzung bei der Verbrennung im Explosionsmotor verschieden verhalten?"

wurde von Dr. O. Mohr mit Berichten über die Ergebnisse neuer diesbezüglicher Arbeiten eingeleitet. Aus Mangel an vorliegenden Erfahrungen, wurde nach längerer Diskussion beschlossen, die Aussprache über diese Frage auf die Tagesordnung der nächstjährigen Sitzung zu setzen.

Der angemeldete Vortrag von Dr. E. Albrecht-Hamburg: *„Über die Ölfelder von Kansas und Indianerterritorium, ein Reisebericht"*, wurde von Direktor Dr. Krey mit dem Wunsche eingeleitet, daß auch in Zukunft Vorträge wirtschaftlicher Natur an dieser Stelle gehalten werden sollten. Der interessante Vortrag wurde mit lebhaftem Beifall zur Kenntnis genommen.

Punkt 4 der Tagesordnung: Dr. Eger-München: *„Die Prüfung und Begutachtung von Eisenbahnmaterialien"* fiel infolge Erkrankung des Vortragenden aus. Er wird im Druck erscheinen.

Der 5. Vortrag: Dr. Platsch-Frankfurt a. M.: *„Die Petroleumindustrie im Elsaß und in Hannover"*, wirtschaftliche Studie im Auftrage der Gesellschaft für wirtschaftliche Ausbildung zu Frankfurt a. M., gelangte durch Dr. Scheithauer-Waldau im Auszuge zur Verlesung. Der Autor war ebenfalls durch Erkrankung am Erscheinen verhindert.

Dr. Schwarz-Berlin berichtete im Anschluß hieran: *„Über die Petroleumvorkommen in Italien"*. Er wird seinen Vortrag demnächst im Druck erscheinen lassen.

Die übrigen Punkte der Tagesordnung konnten mit Rücksicht auf die vorgeschrittene Stunde nicht zur Erledigung gelangen. Auf Anregung des Herrn Direktor Dr. Krey beschloß die Versammlung, auch im nächsten Jahre in Danzig gelegentlich der Hauptversammlung zusammenzukommen. Die Vorbereitung der Sitzung übernimmt auf Wunsch der Versammlung in dankenswerter Weise Direktor Dr. Krey, in seiner Vertretung Direktor Rußig.

Nach Dankesworten des Vorsitzenden an die Erschienenen und an die Vortragenden und dem Dank der Teilnehmer an Direktor Krey, den Dr. Scheithauer zum Ausdruck brachte, wurde die Sitzung geschlossen.

Die Teilnahme von 34 Vertretern der Mineralölindustrie und verwandten Zweige an den Sitzungen der Abteilung und die reiche Anteilnahme an den Aussprachen, bewiesen wohl am besten die Zweckmäßigkeit der Bildung derartiger Abteilungen des Vereins deutscher Chemiker.

Am Freitag, Nachmittag 4 Uhr, führte uns ein Extrazug nach Erlangen. Dort wanderten wir in langem Zuge durch die Stadt, betrachteten die Universitätsgebäude, die um einen herrlichen alten Park wunderschön gelegen sind, und besichtigten dann das im Jahre 1900 von Prof. Dr. Otto Fischer neu erbaute Chemische Universitätslaboratorium. Im großen Hörsaale gab Herr Prof. Fischer zuerst einen einführenden Überblick über die Geschichte des chemischen Studiums in Erlangen; er gedachte des größten Chemikers, der in Erlangen studiert hat, Justus von Liebig, und der hervorragenden Männer, die unsere Wissenschaft dort gelehrt haben, wie v. Gorup-Besanez, J. Volhard, Emil Fischer, Th. Curtius, L. Knorr, E. Beckmann. Dann schilderte er die Geschichte des Baues des neuen Laboratoriums und lud uns zur Besichtigung ein. Wir alle kamen zu der Überzeugung, daß Otto Fischer in diesem Institut trotz recht knapper Mittel ein Muster von Zweckmäßigkeit geschaffen hat. Klarer Grundriß, reichlicher Raum, gutes Licht, praktische Einrichtungen trifft man durchweg.

Sodann zogen wir zum Kellerfest, das in dem schönen Berggarten der Henningerbrauerei stattfand. Hier entwickelte sich ein äußerst fröhliches Leben, begünstigt durch das schöne, warme Wetter, das vorzügliche Bier und die liebenswürdige Aufnahme durch die Erlanger, der Herr Privatdozent Dr. Gutbier treffliche Worte lieh. Das ganze Treiben unterschied sich an Ausgelassenheit kaum von dem auf der benachbarten Erlanger „Bergkirmeß", deren Töne sich in die unserer Musikkapelle mischten. Im Namen des Vereins dankte den Erlangern Herr Dir. Dr. Krey mit zündenden, humorvollen Worten. Ungern trennten wir uns am späten Abend von der gastlichen Stätte.

Der Sonnabend Vormittag war wiederum Besichtigungen gewidmet. In drei Gruppen wurden wir geführt in die Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg, in das Städt. Gaswerk und in das Bayer. Gewerbemuseum und das Königl. Verkehrsmuseum.

Nachmittags fand eine Führung durch die Bayerische Jubiläums-Landesausstellung statt, der sich abends ein geselliges Beisammensein in der Ausstellung anschloß.

Leider mangelte es dem Berichterstatter an Zeit, um sich an den für Sonntag, den 10. Juni, anaußerhalb des offiziellen Programms angesetzten Ausflügen nach Rothenburg o. T. und nach Ranna (oberes Pegnitztal in der fränkischen Schweiz), Besichtigung der im Bau befindlichen städtischen Wasserleitung und der Krottenseer Höhle zu beteiligen. Ich kann aber diesen Bericht nicht schließen, ohne den Kollegen aus Nürnberg und Erlangen auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank aller Teilnehmer für die so wunderbar schön gelungene Hauptversammlung 1906 auszusprechen; sie wird uns allen unvergeßlich bleiben!

Auf Wiedersehen in Danzig 1907! *R.*

Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe.

Von Fabrikdirektor Dr. Sigmund Littmann.

(Schluß von S. 1044.)

Nachdem wir somit das Selen auf seiner ganzen Wanderung durch den eigentlichen Bleikammerbetrieb und auch bei der Fabrikation von englischer Schwefelsäure begleitet haben und aus praktischen Daten die Umkehrbarkeit der Gleichungen:

$$Se + O_2 \rightleftarrows SeO_2$$
$$SeO_2 + 2SO_2 \rightleftarrows Se + 2SO_3$$

beobachten konnten, liegt es mir nun ob, einige wichtige theoretische Schlüsse zu ziehen.

Es wurde mit Sicherheit konstatiert:

I. Unter gewöhnlichen Bleikammerbedingungen wird Selen, resp. alle seine dort vorkommenden Modifikationen, überall zu seleniger Säure oxydiert, wo Bildung von Nitrosylschwefelsäure stattfindet, andererseits entsteht selenige Säure auch überall, wo Nitrosylschwefelsäure vorwiegend durch Hydrolyse zersetzt wird; beide Bildungsweisen von SeO_2 werden durch gleichzeitig anwesenden Überschuß von schwefligen Gasen nicht wesentlich beeinflußt.

Eine weitere Beweisführung hierfür ist überflüssig; ich erinnere nur einerseits an die angeführten Beobachtungen im Gay-Lussac und im größten Teil der aktiven Kammern, andererseits an die bei der Gloversäure geschilderten Verhältnisse (Durchschnittsmuster), sowie an den Umstand, daß das in der Bodensäure zeitweilig ausgefällte rote Selen bei nitroserem Betriebe anläßlich der hydrolytischen Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure wieder vollständig oxydiert wird.

Dieser für Se weniger wichtige Satz könnte nun für die Bleikammertheorie selbst eine gewisse Bedeutung erlangen; selenreichere Betriebe natürlich vorausgesetzt, gestattet er nämlich umgekehrt die Folgerung, daß man in allen Teilen eines Kammersystems, wo bei vollständiger Abwesenheit von SeO_2 nur elementares Se auffindbar ist, selbst von einer intermediären Nitrosylschwefelsäureverbindung absehen müßte, denn nicht nur anläßlich Bildung der letzteren, sondern auch bei der hydrolytischen Zersetzung müßten sich zum mindesten Reste von seleniger Säure vorfinden. Es handelt sich um den sogenannten Eintrittszustand, in welcher vorwiegend NO-haltigen und reichlich Schwefelsäure bildenden Region wir die Gleichung:

$$2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_5NH$$

annehmen sollten[10]) und zwar in unserem Falle: im Eintrittsrohr, im vordersten und auch unteren Teile der Kammer (denn die sonst bezüglich Schwefelsäurebildung identischen Zonen des Gloverturms werden durch die zugeführte Nitrose in bereits besprochener Weise — soweit es sich um Se handelt — einigermaßen alteriert). Diese Ansicht wird sicherlich nicht entkräftet durch die Ergebnisse der von mir ausgeführten Versuchsreihe mit verteilter Gaszuleitung (sie wurde schon dort als Arbeitsweise mit gestörter Nitrosebildung bezeichnet), sahen wir doch, daß, entgegen der früheren Arbeit in dem unteren Teil der Kammer der SeO_2-Gehalt bedeutend reduziert, hingegen starke Ausscheidung von elementarem Se gefunden wurde, welches auch unsere Bodensäure diesmal ständig rot färbte. Der Vermutung, daß bei dieser — auch intensiveren — Arbeitsweise mehr schwefliges Arbeiten vorlag, will ich gleich a priori entgegentreten — weitere Publikationen folgen demnächst — denn die Betriebsverhältnisse, also auch Salpeterzufuhr, waren durchaus dieselben; trotzdem hier der Nitrosylschwefelsäure eine viel untergeordnetere Rolle zufiel, war die Kammeratmosphäre durchaus nitros, allerdings vorwiegend NO-haltig; dabei war der Betrieb in jeder Beziehung geregelt und ökonomisch, was durch vielmonatliches Arbeiten unanfechtbar an den Tag gelegt wurde.

Mindestens in qualitativer Beziehung ist somit das Se gewissermassen ein recht wertvoller Indikator bei Beurteilung der Vorgänge in den Kammern selbst.

Weniger wichtig erschien mir die Aufklärung der Frage, ob wir es vorübergehend etwa mit einer der Nitrosylschwefelsäure analogen Nitroselenosäure zu tun haben.

Unsere Beobachtungen gestatten weiter die Schlußfolgerung:

II. Der Hauptanteil des im Bleikammerbetriebe von der Abröstung bis zur vollendeten Schwefelsäurebildung mit den Gasen fortgeführten Selens kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile und in niedrigerer Oxydationsstufe — wahrscheinlich SeO-Stufe — stehende Selenverbindung sein, welche je nach vorwiegend schwefliger oder nitroser Umgebung zu elementarem Se reduziert, resp. zu SeO_2 oxy-

[10]) Lunges Handbuch der Sodaindustrie 1, 674 (1903).

Digitized by Google

diert wird, und dies in wiederholt umkehrendem Spiele. An SO_2- oder SO_3-Moleküle gebunden ist diese Verbindung längere Zeit beständig und, in (nitrosefreier) Schwefelsäure gelöst, bei einem gewissen, von Konzentrations- und Temperaturverhältnissen weniger beeinflußten Gleichgewichtszustande existenzfähig.

Diese letztere Lösung ist es, die ich, als gebundenes Se bezeichnet, in den verschiedensten Stadien des Kammersystems faktisch gefunden hatte, und welche ja vielfach auch sonst, bei unvollständigen Reduktionen durch schweflige Säure, im Laboratorium beobachtet werden kann; identische Umstände bewirken wahrscheinlich, daß sich oft sogar in chemisch reiner Schwefelsäure[11]) ein allmähliches Ausfallen von rotem Se zeigt usw. Ich konstatiere sofort hier, daß es mir auch nicht gelungen ist, das vielgesuchte SeO selbst zu isolieren; dieses ist, in Schwefelsäure mittlerer Konzentration gelöst, stets als schweflig- oder schwefelsaure Verbindung vorhanden, ebenso wahrscheinlich im gasförmigen Zustande, der sich jedoch noch mehr unseren direkten Beobachtungen entzieht. Nichtsdestoweniger glaube ich, im Gegensatze zu den bisherigen Ergebnissen, zumindest über Vermutungen hinausgekommen zu sein. — Viele Forscher (H. Schulze[12]), C. Paal und C. Koch[13]), Gutbier[14]) allein und im Vereine mit Lohmann[15]) usw.), die sich mit kolloidalem Se befaßt haben, werden in der vorliegenden Form vielleicht das kolloidale Se erblicken — teilweise nicht mit Unrecht; doch sei hier nochmals betont, daß ich stets den Zustand bespreche, in welchem sich das Se vor seiner durch freies Auge bemerkbaren Ausscheidung befindet.

Es muß a priori zweifelhaft erscheinen, daß die im Schwefelsäurebetriebe für gewöhnlich auffindbaren und hinreichend bekannten zwei Endprodukte: Se und SeO_2, von denen ja keines unter 150° mehr flüchtig ist, einen so weiten Weg vom Kiesofen bis in die Hinterkammer zurücklegen können, und dies unter mannigfaltigst abwechselnden Oxydationen und Reduktionen, bei Temperaturen, die oft zur Winterszeit auch nur 10° betragen. Ein mechanisches Mitreißen könnte wohl angenommen werden, ist aber sicherlich keine befriedigende Erklärung. Wir trafen ferner Se und SeO_2 an Orten, wo man sie am wenigsten oder in gegenteiliger Form erwartet hätte, daneben aber eine Se-Verbindung, die uns sowohl in Gasform (Analyse der Kiesofengase; es betreten etwa 80% des Gesamtselens die Kammern, ein Teil davon sogar die kalte Hinterkammer usw.) als auch schwefelsaurer Lösung (denitrierte Gloversäuren, Tropfsäuren, Destillatsäuren, auch gut denitrierte Kammersäure usw.) insofern auffällig erschien, als dieselbe durch Zeit, Verdünnung, Abkühlung, Licht usw. (und quantitativ oft erst nach Zusatz von HCl) das Se zum Vorschein brachte. Unstreitig handelt es sich bei diesem Zerfall um einen Reduktionsvorgang, aber ebenso unstreitig war es nicht die selenige Säure, die hier reduziert wurde, sahen wir doch vielfach, daß sich letztere aus unserer fraglichen Verbindung schon durch allergelindeste Oxydationsmittel (Reste von Nitrose, NO, sogar Luft) quantitativ bildete, indem nach derartiger Vorbehandlung selbst auf Zusatz von HCl kein Se mehr ausgeschieden werden konnte, da sich in der Lösung nur mehr SeO_2 vorfand. Aus diesen einfachen Daten bezüglich Leichtflüchtigkeit (Gasform), leichtem Zerfall (Reduktion) und leichter Oxydierbarkeit andererseits ergibt es sich, daß wir es an allen diesen Orten mit einer zwischen Se und SeO_2 stehenden Verbindung, also logischerweise: SeO-Verbindung zu tun haben. Das vielfache Vorkommen des gebundenen Se, im Zusammenhange mit den bisher geschilderten Erscheinungen, läßt auch keinen Zweifel darüber, daß diese Oxydationsstufe — wenigstens vorübergehend — den Hauptanteil im Kammerbetriebe für sich beansprucht. Den wichtigsten Beweis für meine Behauptung erblicke ich gerade in der leichten Oxydationsfähigkeit dieser Selenverbindung (gleichgültig ob sie gasförmig oder in Lösung ist), denn im Gegensatze hierzu können wir uns ohne weiteres von der verhältnismäßig schwierigen Oxydierbarkeit des elementaren Se selbst überzeugen, sogar wenn dasselbe sich in einer Art status nascendi befindet. Bekanntlich besitzt die neutrale Na_2SO_3-Lösung die Fähigkeit, Se zu lösen[16]). Es entsteht dabei das Na-Salz der Selenoschwefelsäure: H_2SeSO_3. Aus der Lösung scheidet sich jedoch bei Zusatz von schwächsten Mineralsäuren das Se wieder rot aus. Diese Ausscheidung erfolgt aber quantitativ auch dann, wenn wir schwache Salpetersäure, also direkt ein Oxydationsmittel, zusetzen. Eine ähnliche Erscheinung tritt auf, wenn wir grüngefärbte Se-Lösung (in konz. H_2SO_4) in gewöhnlichem Wasser oder in mit etwas HNO_3 angesäuertem Wasser zur Ausfällung bringen. Ich fand ferner, daß rotes oder metallisches Se mit einem verd. Gemisch von $H_2SO_4 + HNO_3$ auf dem Wasserbad behandelt, selbst nach einer Woche nur bis zu 7% oxydiert wird. Ein Strom von NO, Luft oder O verändert suspendiertes rotes Se überhaupt nicht usw.

Handelt es sich in unserem Falle nun wirklich um die SeO-Stufe? Außer den soeben geschilderten Reaktionen stehen mir ausschlaggebende quantitative chemische Beweise naturgemäß nur unvollständig zur Verfügung. Die einschlägige Literatur ist sehr lückenhaft, indem als einziges Kriterium (Berzelius) der an faulen

[11]) Schlagdenhauffen und Pagel, Chem. Rep. **24**, 89 (1900); Orlow, Chem.-Ztg. **23**, 66 (1901); Tunnicliffe und Rosenheim Chem. Rep. **25**, 106 (1901).

[12]) J. prakt. Chem. [2] **32**, 320 (1885).

[13]) Berl. Berichte **38**, 526 (1905).

[14]) Z. anorg. Chem. **32**, 106 (1902) und **34**, 448 (1903).

[15]) Z. anorg. Chem. **42**, 325 (1904) und **43**, 384 (1905).

[16]) Schaffgottsch, Poggendorffs Ann. **90**, 66; Rathke, J. prakt. Chem. **95**, 1 (1865).

Digitized by Google

Rettig erinnernde Geruch zu nehmen wäre. Für unsere Zwecke, die weniger auf rein theoretische Studien gebaut sind, ist es nun bis zu einem gewissen Grade weniger von Bedeutung, ob wir es hier wirklich mit SeO oder einen noch niedrigerem Oxyde, etwa Se_2O, zu tun haben, mit welcher angeblichen Verbindung Lenherr[17]) derzeit noch einzig dasteht. Lenherr hält die Verbindung SeO überhaupt für unwahrscheinlich, da uns von den Cl-Verbindungen des Se nur $SeCl_4$ und Se_2Cl_2 bekannt sind. Der Analogieschluß ist nicht ganz zutreffend, gibt es doch eine wohlbekannte Verbindung H_2Se, der übrigens Lenherr selbst, an der Ansicht Pierce (und auch Sacc[18]) festhaltend, den Rettiggeruch zuschreibt. Es sind dies meiner Überzeugung nach jedenfalls nur Vermutungen. Ebenso wie ich die Ansicht Rathkes[19]), daß der Rettiggeruch nur von Selenkohlenstoff Se_2C herrührt, gar nicht teile. Ich gebe zu, daß Se_2C nach Rettig riecht, aber ein Beweis für die Nichtexistenz von SeO ist dies sicherlich nicht. Mit ebenso viel Recht könnte man nämlich behaupten, daß die im Schwefelsäurebetriebe bei SO_2- oder SO_3-Dämpfen häufig auftretenden äußerst penetranten Gerüche — oft schon beim schwachen Ausstoßen der Kiesöfen gut bemerkbar — von einer Schwefelverbindung des Se herrühren. Verbrennt man z. B. bei einem Versuche im Laboratorium mit Se zusammengeschmolzenen S im O- oder Luftstrome, so findet man bei diesen nach Durchgang von verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten (hintereinander: NaOH, Wasser, HCl) stark nach Rettig riechenden Flüssigkeiten, sogar im Aspirator noch einen ziemlich bedeutenden Rettiggeruch; selbstverständlich ist hier die Bildung von Se_2C gänzlich ausgeschlossen. — Bei diesem Versuche, ebenso bei den stark riechenden Schwefelsäuredämpfen, handelt es sich um eine unvollständige intermediäre Reduktion zu SeO. Ich möchte also an der ursprünglichen Berzeliusschen Ansicht festhalten, jedoch mit der Verallgemeinerung, daß wir es bei allen Operationen mit Se und Se-Verbindungen, wo Rettiggeruch auftritt, mit einer vorübergehenden Bildung von SeO zu tun haben (also nicht nur bei unvollständigen Oxydationen). Bei längerem Arbeiten mit Se wird man diesen Geruch gar nicht los. Die Bildung von SeO tritt somit sehr häufig, wenn nicht gar allgemein auf, und ich halte es für wahrscheinlich, daß bei allen lichtroten Fällungen, besonders wenn die Nuance gar nicht mit der Temperatur im Einklang steht, ferner überall, wo Se nur allmählich zur Ausscheidung kommt, ebenso bei allen Anlässen, wo kolloidales Se entsteht[20]), dem Ausfallen eine stufenweise Reduktion voranging, d. h. immer SeO als Zwischenkörper entstand.

[17]) Chem. Centralbl. II, 1898, 659.

[18]) Ann. chim. [3] **21**, 119.

[19]) Berl. Berichte **36**, 600 (1903).

[20]) Eine Verallgemeinerung in dem Sinne, daß der kolloidalen Ausscheidung von Metallen usw. überhaupt stets ein Zustand vorausgehen muß, in welchem sich dieselben vorübergehend in Form eines niedrigeren Oxydes (Sulfides usw.) befinden, wäre möglicherweise auch nicht unzulässig.

Ich möchte hier zum Vergleiche das verwandte Tellur heranziehen, welches leichter oxydierbar und etwas schwerer reduzierbar als das Se ist; bekanntlich existiert dessen Monoxyd, TeO, im freien Zustande. Meinen Erfahrungen gemäß nehme ich sogar an, daß letzteres häufig mit dem elementaren Te verwechselt wird, indem vielfach durch Reduktion, auch elektrolytisch, dargestellte pulverförmige Präparate nicht ganz reines Te, sondern zumindest teilweise TeO sind, wovon ich mich öfters bei Analysen überzeugte. Ja, ich erkannte sogar ein von einer mit Recht best renommierten Firma bezogenes chemisch reines Te-Präparat (Tellur met. puriss. pulv.) als chemisch reines TeO. (Jedenfalls dürften sich hieraus vielfache Ungenauigkeiten bei der Untersuchung des Te erklären, so sei hier z. B. auch darauf hingewiesen, daß TeO schon in kalter konz. H_2SO_4 die charakteristische amethystrote Färbung gibt, hingegen reines Te-Metall erst bei höherer Temperatur.)

Im Kammerbetriebe haben wir es jedenfalls mit einer schwefelsauren oder schwefligsauren Verbindung des SeO zu tun, und ich möchte in Kürze die bisher bekannten Sulfoverbindungen des Se, soweit sie für unsern Fall in Betracht kommen können, besprechen. Die Selenoschwefelsäure, H_2SeSO_3, können wir aus bereits erwähnten Gründen ganz fallen lassen. Sie ist übrigens nur in Form von Salzen bekannt, bei Anwesenheit von Mineralsäuren nicht beständig, was auch, wenigstens in der Hitze, für die Selentrithionsäure $H_2SeS_2O_6$ gilt, welch letztere von Rathke und H. Schulze (loc. cit.) auf verschiedene Weise erhalten wurde. Schulze fand bei seinen Studien über das Verhalten von SeO_2 zu SO_2 (sowie über kolloidales Se), daß die Reaktion: $2SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = Se + 2H_2SO_4$ unvollständig ist und im wasserfreien Zustande überhaupt nicht vor sich geht. Bei Anwendung gasförmiger schwefliger Säure ist die Reaktion in verd. Lösung ebenfalls unvollständig, weil seiner Ansicht nach das wasserlösliche, kolloidale Se entsteht, welches aber durch Säuren wie alle Kolloide zerstört wird. Ist SO_2 im Überschuß vorhanden, so entsteht die Selentrithionsäure, welche durch Schwefelsäure nur in heißem und nicht verdünntem Zustande zersetzt wird (identisch mit der Rathkeschen Verbindung). Bei Überschuß an SeO_2 hingegen will Schulze eine Säure von der Zusammensetzung $H_2SSe_2O_6$ gefunden haben, deren Wesen und Konstitution jedoch noch weniger aufgeklärt ist. — So interessant seine diesbezüglichen Untersuchungen im allgemeinen und auch für unseren Fall sind, könnte es sich um die hypothetischen freien Säuren bestenfalls in unseren schwefelsauren Lösungen handeln; doch lassen auch hier die Schulzeschen Bestimmungen bezüglich richtiger Zusammensetzung der Säuren aus dem Grunde manchen Zweifel entstehen, weil er den Überschuß der schwefligen Säure statt durch CO_2 durch einen Luftstrom entfernt hatte, wobei, wie wir gesehen haben, weitgehende Oxydation stattfinden kann. Seine Behauptung, daß man SeO_2 im SO_2-Strom unverändert destillieren kann, unterstützt er dadurch, daß bei Zutritt von Feuchtigkeit rote Selenausscheidung erfolgt;

Digitized by Google

meinen Beobachtungen nach ein jedenfalls unzureichendes Argument.

Das größte Interesse müssen wir hingegen der bereits kurz behandelten Verbindung $SeSO_3$ Selenschwefeltrioxyd, entgegenbringen, welche von R. Weber[21]), Divers und Shimosé[22]) und C. Schultz-Sellak[23]), auch im Zusammenhange mit den ähnlichen Verbindungen des Te ($TeSO_3$) und des S (SSO_3) studiert wurde, ohne daß diese Studien zur genauen Ermittlung der Konstitution geführt hätten. Nach Angaben der Forscher erfolgt die Darstellung allgemein durch Auflösen von Se im wasserfreien Anhydrid; nach dessen Entfernung ein gelbes Pulver obiger Zusammensetzung resultiert, welches sich in konz. englischer Schwefelsäure mit grüner Farbe löst (die allgemein bekannte Reaktion beim qualitativen Nachweis von Se); bei schwacher Verdünnung geht die Farbe in Braun über, bei stärkerer erfolgt rote Selenausscheidung. Weber bezeichnet es als Dithionoxyd, in welchem also ein Atom S durch Se ersetzt ist. Divers und Shimosé fanden verschieden gefärbte Modifikationen desselben gleicher Zusammensetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt die Verbindung in SeO_2, SO_2 und Se.

Sowohl aus den Literaturangaben als eigenen Untersuchungen (öfters auch gestützt auf Analogieschlüsse mit dem in dieser Beziehung besser aufgeklärten Verhalten des Tellurs), bin ich zu der Ansicht gekommen, daß „gebundenes" Selen dieser Verbindung sehr nahe stehen muß, ja ich möchte es, solange kein Gegenbeweis vorliegt, als der Zusammensetzung nach identisch, aber in der Konstitution verschieden ansprechen.

Die Bildung der bekannten grüngefärbten Lösung von Se in konz. H_2SO_4 (praktisch bereits besprochen), erfolgt laut Gleichung:

$$\text{I. } Se + 2SO_3 = (\mathbf{Se}SO_3)SO_3 \ .$$

Die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur gut haltbar, zerfällt aber, sobald das als Lösungsmittel fungierende SO_3-Mol.[24]) unter das Doppelhydrat verdünnt wird; also schon bei mäßiger Konzentrationsabnahme:

$$\text{II. } (\mathbf{Se}SO_3).H_2SO_4.H_2O = 2H_2SO_4 + Se$$

nicht ganz quantitativ, weil die grüne Lösung von Anfang an schon etwas SeO_2 enthält. Bei höheren Temperaturen (270°) zersetzt sich unsere grüne Verbindung unter Entfärbung der Flüssigkeit:

$$\text{III. } (\mathbf{Se}SO_3)SO_3 = SeO_2 + 2SO_2$$

ebenfalls nicht ganz quantitativ, weil sich etwas Se verflüchtigt. Beim Erhitzen hat sich also das Se allmählich auf Rechnung des SO_3 bis zu SeO_2 oxydiert; möglicherweise kann sich aber bei einer gewissen Temperatur (wo noch kein namhaftes Entweichen von SO_2 zu konstatieren und unsere Lösung auch noch nicht gänzlich entfärbt ist) auch eine Zwischenstufe gebildet haben, etwa derartig:

$$\text{IV. } (\mathbf{Se}SO_3)SO_3 = \mathbf{SeO}.SO_2.SO_3 \ .$$

Die rechte Seite der Gleichung wollen wir uns als Grundschema merken; selbes soll zum Ausdrucke bringen, daß bei Fortschreiten der Temperatur aber noch unvollendeter Oxydation die Verbindung $SeSO_3$ intermolekular derartig dissoziiert ist, daß sich Se bloß bis zu SeO oxydiert hat, auf Rechnung des einen Mol. SO_3, an das so entstandene SO_2-Mol. chemisch gebunden und im zweiten unveränderten SO_3-Mol. gelöst ist.

Bevor die Reihe an den O des zweiten Mol. SO_3 kommt — bei Zunahme der Oxydation anläßlich fortgesetzten Erhitzens — könnte ferner für kurze Zeit auch eine derartige Umlagerung erfolgen: $SeO.SO_3.SO_2$, was nicht unwahrscheinlich ist zu jener Zeit, wo unsere grüne Lösung noch nicht entfärbt ist, aber schon sehr namhafte Entwicklung von SO_2 erfolgt.

Die grüne Selenverbindung zeigt also bei Temperaturzunahme Oxydation des Se, andererseits aber erfolgt schon bei mäßiger Konzentrationsabnahme Reduktion, wobei das ausgefällte rote Se jedoch sehr schwer oxydierbar ist (sogar konz. Salpetersäure verhindert die Ausfällung nicht).

Welchen Anforderungen muß nun unser gebundenes Se entsprechen? Es muß als solches noch in Schwefelsäuren mittlerer Konzentration (etwa bis zum spez. Gew. 1,45) existenzfähig sein, ferner durch die schwächsten oxydierenden Agenzien in SeO_2 übergehen, während — erst bei weitgehender Verdünnung — die geringsten reduzierenden Anlässe einen Zerfall bewirken. Beim Erhitzen nimmt nun unsere grüngefärbte Lösung tatsächlich mehr oder weniger die Eigenschaften des gebundenen Se an, d. h. durch die Umlagerung im Sinne der Gleichung IV. erhält der Körper insofern ein festeres Gefüge, als derselbe ohne Zerfall auch in schwächerer Schwefelsäure haltbar, gleichzeitig aber viel empfindlicher gegen Oxydationsmittel wird. — Ein qualitatives Experiment überzeugt uns hiervon sofort: nehme ich kalte grüne Selenlösung und verdünne sie schwach, (unter spez. Gew. 1,78), so fällt alles Se rot aus; im Filtrate findet selbst bei stärkster Verdünnung keine Nachfällung statt. Gieße ich ferner die kalte Lösung beispielsweise in verd. Salpetersäure, so fällt das rote Se ebenfalls quantitativ aus. Ich erhitze nun die grüne Lösung etwas über 200°, verdünne bis auf das spez. Gew. 1,5; es fällt allerdings noch immer etwas Se aus, aber in dem nun bedeutend schwächern Filtrate kann man bei stärkerer Verdünnung oder auf Zusatz von HCl namhafte rote Nachfällung konstatieren. Gieße ich die heiße grüne Lösung in verd. HNO_3 und sorge dabei auch für vollständige Abkühlung, so findet höchstens ganz schwache, oft aber überhaupt gar keine Se-Ausscheidung statt, diesmal hat also die HNO_3 vollkommene Oxydation bewirkt.

Auf den soeben angeführten charakteristischen Unterschieden basiert nun mein nachfolgend ge-

[21]) Poggendorffs Ann. **156**, 531 und J. prakt. Chem. [2] **25**, 218 (1882).

[22]) Chem. Centralbl. II, 1883, 401.

[23]) Berl. Berichte **4**, 113 (1871).

[24]) Einfachheitshalber wurde meistens der wasserfreie Zustand in Betracht gezogen.

Digitized by Google

schildertes quantitatives Verfahren bei einer mit Herrn Chemiker E. Buchwald zusammen ausgeführten Versuchsreihe über das Fortschreiten der Oxydation in der grünen Lösung bei sukzessivem Erhitzen. — Se wurde in konz. H_2SO_4 gelöst; es mußte bis auf 125° erhitzt werden, worauf eine grüngefärbte Lösung mit etwa 3% Se-Gehalt resultierte, von welcher genau gleiche Teile in dazu bestimmte Eprouvetten gebracht im Sand- und Paraffinbade erhitzt wurden. Sowohl in der kalten Lösung, als bei den festgesetzten Temperaturhöhen (siehe Diagramm) kamen stets 3 Muster zur Untersuchung. In dem ersten wurde der Gesamtselengehalt bestimmt; der Inhalt des zweiten, in reines destilliertes Wasser gegossen, ergab im Filtrate den Gehalt an SeO_2; das dritte Muster hingegen wurde in eine 10%ige HNO_3 eingegossen; die in diesem Filtrate gefundene selenige Säure war nun teilweise ein Oxydationsprodukt des SeO. Auf diese Weise ließ sich für jeden zur Bestimmung gelangenden Temperaturgrad ein Bild über das jeweilige Verhältnis von Se : SeO : SeO_2 erhalten. — Ich fand vor allem, daß sich die Methode trotz mancher Fehler viel besser verwenden ließ, als ich ursprünglich angenommen hatte. Die Resultate habe ich im nachfolgenden Diagramm graphisch dargestellt.

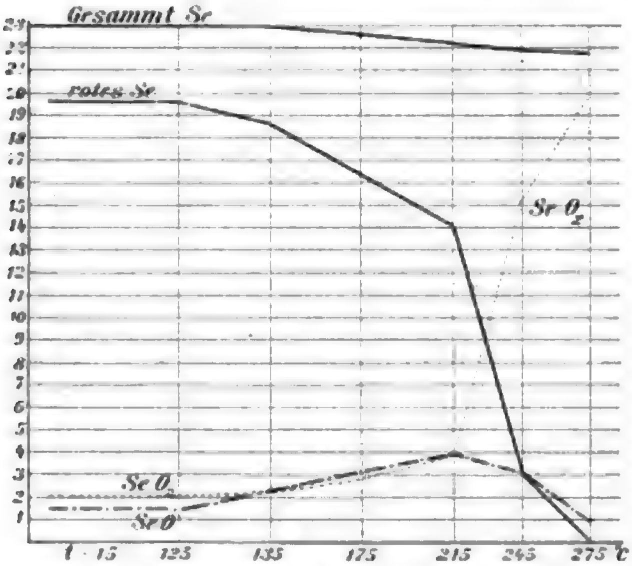


Fig. I.

Die Abszisse versinnlicht die Temperatur, die Ordinate den entsprechenden Se-Gehalt; die Linie, welche den Gehalt an SeO_2 darstellt, ist punktiert; die für SeO strichpunktiert; während die ausgezogene Linie das rote Se, welches als solches noch zur Ausscheidung kam, zum Ausdruck bringt. Die oberste Linie zeigt uns die Abnahme des Gesamtselengehaltes während des ganzen Versuchs infolge Verflüchtigung. — Als qualitative Merkmale führe ich vor allem folgendes an: Bei Zunahme der Temperatur konnte in der einfach durch Wasser verd. Lösung immer stärkerer Rettiggeruch konstatiert werden, auch machte sich nach und nach Schwerfiltrierbarkeit bemerkbar, d. h. es bildete sich eine Selenform, welche auch noch im Filtrate, also nur allmählich zur Ausfällung gelangte. — Wir sehen bis etwa 215° eine ziemlich gleichmäßige Abnahme an rotem Se, gleichzeitig eine beinahe ganz parallel gehende Zunahme von SeO und SeO_2. Bei etwa 230° ändern sich die Verhältnisse insofern, als hier auffallend starke Zunahme an SeO_2 erfolgt, dem entsprechend starke Abnahme von rotem Se, ebenso fällt auch die Kurve für SeO, welches am Ende des Versuches bei 275°, wo die Lösung entfärbt und beinahe alles in SeO_2 übergeführt war, nunmehr einen ganz minimalen Teil ausmachte. — Dieses Diagramm zeigt uns nun das Bild, welches wir in sehr verdünnten Lösungen, also bereits nach Zerstörung des grünen Se erhalten. Trotzdem hier meistens schon Dissoziationsmaximum vorhanden war, gestatten die Resultate manch interessante Folgerungen. Hauptsächlich sehen wir, daß bei Temperaturen über 215° die Oxydation zu SeO_2 plötzlich eine viel intensivere wird, während bis zu diesem Punkte de facto im Sinne meiner ursprünglichen Annahme intermolekular eine ständige Zunahme an SeO stattfindet. — Ich glaube aber nicht fehlzugreifen, wenn ich in dem nun nachfolgenden Diagramm II auch ein annähernd richtiges Bild über die Verhältnisse in der konz. Lösung selbst zum Ausdrucke bringe:

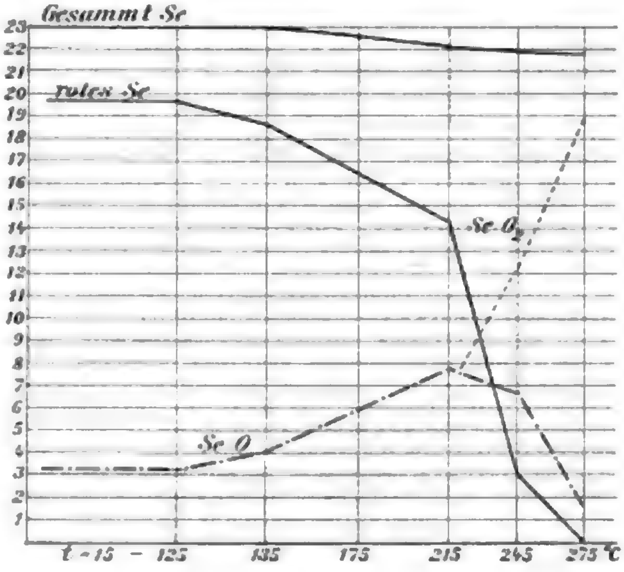


Fig. II.

Der Umstand, daß bis zu der Temperatur von etwa 230° SeO_2 und SeO nahezu ganz gleiche Werte aufwiesen, läßt darauf schließen, daß die in den verd. Lösungen bestimmte selenige Säure sich in konz. Lösung nicht vorfindet, sondern nur ein beim Verdünnen entstandenes Sekundärprodukt ist, im Sinne der Gleichung $2SeO = Se + SeO_2$. Diese Annahme kann vielleicht willkürlich sein. Ich will zu ihrer Unterstützung nur erwähnen, daß sich das im isolierten Zustande wohlbekannte TeO bei Zusatz von HCl wie ein Gemisch von $Te + TeO_2$ verhält, und daß bei dem weniger beständigen SeO bereits eine Verdünnung durch Wasser genügt, den vorher erwähnten Zerfall zu bewirken. Wir haben also bis zu Temperaturen von 230° in unserer konz. Säure überhaupt keine selenige Säure, sondern nur die intermolekulare Dissoziation **SeO**.SO_2, und müssen somit bis zu diesem Punkte mit der doppelten Menge SeO rechnen. Das in diesem Sinne nunmehr korrigierte Diagramm II für den konz. Zustand zeigt uns also sehr genau, daß bei der erwähnten Temperatur von etwa

Digitized by Google

230° die intermolekulare Dissoziation beendigt ist, und daß erst jetzt plötzlich eine wirkliche Oxydation zu SeO_2 beginnt infolge weiterer Oxydation des SeO selbst. Nahe dieser Temperatur ist, das Verhältnis Se : SeO : SeO_2 = 1 : 1 : 1, also ein Gleichgewichtszustand eingetreten. Aus dem Paralellgehen der SeO_2- und SeO-Linien (Diagramm I) ließe sich dann noch darauf schließen, daß wir es wirklich mit der SeO-Gruppe zu tun haben und nicht mit Se_2O. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, daß sofort bei Beginn der Grünfärbung Bildung von SeO, vielleicht sogar überhaupt als färbendes Prinzip, auftritt (siehe TeO in kalter Schwefelsäure).

Wollten wir nun einen ähnlichen Zustand für den Kammerprozeß selbst zur Erklärung heranziehen, so müßten wir uns vor allem damit befreunden, daß die molekularen Zustände eines trockenen Gasgemisches — wenigstens in dieser Beziehung — analog denen in konz. Lösungen sind. Die Umkehrbarkeit und Unvollständigkeit der Gleichung:

$$SeO_2 + 2SO_2 \rightleftarrows Se + 2SO_3$$

läßt ein Zwischenprodukt ähnlicher Konstitution erwarten, wie wir es bei unserer grünen Lösung anläßlich Temperaturerhöhung festhalten konnten im Sinne der Reaktion:

$$Se + 2SO_3 = \overleftrightarrow{\mathbf{SeO}.SO_2.SO_3} = SeO_2 + 2SO_2.$$

Diese Gleichung von rechts nach links gelesen spricht somit dafür, daß wir es auch in Gasform mit ähnlichen Verhältnissen zu tun haben, insofern es sich um unvollständige Reduktion der SeO_2 durch SO_2 handelt. Andererseits ist es aber auch nicht unwahrscheinlich, daß unser Zwischenkörper als Produkt unvollständiger Oxydation entstehen kann, wenn wir im Kiesofen gleich von Hause aus die Gleichung:

$$Se + 2SO_2 + O_2 = \mathbf{SeO}.SO_2.SO_3$$

gelten lassen, indem nämlich daselbst beim großen Überschuß von S, resp. SO_2 das Se überhaupt nicht bis zu SeO_2 oxydiert wird.

Auf diese Weise können wir stets genau auf dasselbe trimolekulare Grundschema kommen, welches uns nicht nur das häufige Auftreten des SeO-Radikals erklärt, sowohl in Gasform als auch gelöst in Schwefelsäuren aller Stärkegrade, mit denen wir es beim eigentlichen Kammerbetriebe zu tun haben, sondern auch alle Sekundärreaktionen, wie sie anläßlich Verdünnung und Temperaturänderungen in oxydierenden und reduzierenden Medien zu SeO_2 oder Se führen.

Die O-Übertragung ist jedenfalls eine viel trägere, als allgemein angenommen wird; aber ganz indifferent, wie dies Schulze (loc. cit.) behauptet, können SeO_2 und SO_2 in Gasform und wasserfreiem Zustande gegeneinander bei entsprechender Temperatur auch nicht sein.

Ich werde mich nicht dagegen abschließen, wenn diese theoretischen Auseinandersetzungen in der Weise modifiziert werden sollten, daß es sich bei den fraglichen Zwischenkörpern eigentlich um selensubstituierte Trithionsäuren handelt; mir war es darum zu tun, ein — allerdings labiles — aber wohl charakterisiertes und sehr reaktionsfähiges SeO-Radikal (mit schwächerem Säurecharakter als die selenige Säure) zum Ausdruck zu bringen, und hierzu erschien mir die von mir gewählte Ausdrucksweise als die einfachste. Dieses interessante Thema ist durch vorliegende Ausführungen noch lange nicht erschöpft. So möchte ich unter andern annehmen, daß von dem Punkte an, wo wirkliche Oxydation zu SeO_2 aus SeO (siehe Diagramm II) beginnt, in der konz. Lösung eigentlich auch nicht freies SeO_2, sondern Selensesquioxyd Se_2O_3(= SeO + SeO_2) existiert. Reste desselben erteilen auch der bei 275° wohl als entfärbt bezeichneten, aber in Wirklichkeit immer braunen Schwefelsäure die Farbe. Dieses Selensesquioxyd scheint ziemlich stabil zu sein, denn mittels meiner Permanganatmethode (siehe später) konnte ich in den verschiedenen, häufig auftretenden braungefärbten Selenformen auf ähnliche Zusammensetzung kommen. Auch die eingangs erwähnte braungefärbte Lösung, welche stets beim Zusammenschrumpfen des roten gallertigen Se auftritt, ergab ähnliche Zusammensetzung, nachdem sie aus sehr großen Quantitäten mühevoll isoliert wurde.

Bei dem verwandten Tellur mit seiner amethystroten Verbindung $TeSO_3$ und dem besser studierten TeO, lassen sich die soeben beschriebenen Verhältnisse in präziserer Weise verfolgen.

Sollte sich nun in der Triade des Schwefels der Schwefel selbst derartigen Umlagerungen völlig entziehen?

Diese Frage gehört wohl streng genommen nicht hierher; ich konnte mir jedoch nicht versagen, schon hier, vorläufig ohne Verbindlichkeit, anzudeuten, welch interessante Perspektive sich bei Übereinstimmung bieten würde.

S in Anhydrid gelöst gibt bekanntlich die blaue Verbindung Schwefelsesquioxyd $S_2O_3 = SSO_3$, neuerlich auch als sehr kräftiges Reduktionsmittel für praktische Zwecke empfohlen (Witt [25])). Wollten wir nun auch hier bei Temperaturerhöhung derartige Umlagerungen gelten lassen, wie bei der analogen Se- und Te-Verbindung, d. h. im Sinne der Gleichung:

$$S + 2SO_3 = \overleftrightarrow{\mathbf{SO}.SO_2.SO_3} = 3SO_2$$

wieder ein ähnliches Zwischenprodukt erhalten, so würde diesmal das trimolekulare Schema zum Ausdruck bringen, daß unter gewissen Bedingungen ein Komplex von 3 Mol. SO_2-Gas derartig zusammengesetzt erscheint, daß außer der unveränderten Ursubstanz, SO_2, ein labiles und sehr reaktionsfähiges SO-Radikal, ferner ein bereits fertiggebildetes SO_3 vorhanden ist, welche beide letzteren vielleicht nur einer geringen physikalischen Einwirkung bedürfen (Licht, Druck, Elektrizität, Temperaturänderung, Verdünnung usw.), um als fertiges Anhydrid zu erscheinen; das SO_3 braucht nämlich nur mechanisch abgespalten zu werden, das SO ist jedenfalls allen chemischen Einflüssen leichter zugänglich, also auch dem O der Luft.

Würden wir nun annehmen, daß anläßlich der massenhaften Entwicklung von SO_2 im Kiesofen infolge der großen Hitzegrade gleichzeitig

[25]) Lunge, Handbuch usw. 1091 (1903).

ein Teil des S sublimiert resp. nur unvollständig oxydiert wird, oder etwa gar zugeben, daß bei hohen Temperaturen für unmeßbar kurze Zeit eine Art Autoreduktion innerhalb eines SO_2-Molekülkomplexes erfolgen kann, so könnten wir uns die oft sehr bedeutende sofortige Bildung von Anhydrid beim Abrösten von Schwefelkies und auch reinem Schwefel durch das aktive SO-Radikal erklären. Es könnten ferner katalytische Wirkungen, das Anhydridverfahren selbst (Kontaktsubstanzen und Kontaktgifte), teilweise sogar der Bleikammerprozeß und, schließlich auch die verschiedene Wertigkeit des S in andere Beleuchtung kommen. Ganz fremd wird uns das SO nicht erscheinen, da es ja ein wohlbekanntes Hydrat desselben: die hydroschweflige Säure, H_2SO_2, gibt.

Und nun kehre ich auf praktisches Gebiet zurück, indem ich vom Standpunkte der Selenfabrikation einige Mitteilungen mache; es soll hierdurch gleichzeitig angedeutet werden, in welchem Maße und auf welche Weise man während der Betriebsstadien und auch in fertigen Schwefelsäuren das Selen möglichst zur Abscheidung bringen, d. h. die Ausbeute an Selen vergrößern kann.

Untersucht man die Röstgase auf ihren Selengehalt, so findet man immer bedeutend mehr Selen, als man zum Schlusse aus den sich darbietenden Rohmaterialien (Glover- und Bleikammerschlamm) gewinnen kann, denn wie wir gesehen haben, entstehen uns bedeutende Verluste in Form von SeO_2, welche sich sowohl in der Glover- als in den Kammersäuren immer vorfindet; auch das gebundene Selen, welches nur allmählich zur Ausscheidung kommt, bildet einen beträchtlichen Verlust, da all diese Säuren meistens sofort zu anderweitiger Verwendung kommen.

Ich habe bereits erwähnt, daß das reichhaltigste aller Ausgangsmaterialien für Selenerzeugung, nämlich der in der Gloversäure abgesetzte oder auf derselben schwimmende dunkelrote Selenschlamm kaum einige Prozente des verbrannten Gesamtselens enthält. Bei gewöhnlicher Arbeitsweise, wo dem Gloverturm gleichzeitig Denitrifikation und Konzentration zufällt, läßt sich nun an eine namhafte Ausbeuteverbesserung kaum denken; selbst wenn man Gelegenheit hätte, das gebundene Selen, d. h. die blutrote Nachfällung von Gloversäuren, quantitativ abzuscheiden und leicht zu gewinnen, könnten an dieser Stelle insgesamt ungefähr nur 20—25% des Gesamtselens zurückgehalten werden, da der Hauptanteil etwa 75—80% Se mit den Gasen in die Kammer gelangt. Aber auch in dem Falle, wenn man zwei Glovertürme, den einen hiervon nur als eine Art Waschturm, betreiben wollte, könnte wesentlich bessere Abscheidung und Gewinnung nur dann zu erwarten sein, wenn man zum Waschen des Turmes eine sehr verdünnte H_2SO_4 anwenden würde und möglichst unter Zusatz einer katalytisch reduzierenden Substanz z. B. HCl (wegen der unvollständigen Fällung durch SO_2 in rein schwefelsauren Medien). Die Anwendung derartiger Hilfsmittel wäre jedoch nicht am Platze, da nicht nur der Schwefelsäurebetrieb selbst darunter leiden würde, sondern weil auch die Gewinnung des äußerst fein suspendierten Selens durch Filtration oder Klärenlassen der betreffenden Glover-(Wasch-)Säure als eine sehr zeitraubende, unrentable Operation zu bezeichnen ist.

In kühlgehaltenen Staubkammern und langen Rohrleitungen oder Vorkammern setzt sich das Selen besser ab. Unser Augenmerk müssen wir aber in erster Linie der in den Kammergasen befindlichen Hauptmenge des Selens zuwenden, d. h. trachten, daß dasselbe möglichst in Form von dunklem, elementarem Selen in den Bleikammerschlamm gelangt und nicht hauptsächlich als SeO_2 in die Kammersäure. Der Weg hierzu ist bereits durch meinen Versuch mit verteilter Gaszuführung angedeutet worden; man wird bei rationeller Gaszuleitung (z. B. auch beim Tangentialverfahren) sicherlich bedeutend selenärmere Bodensäure und umso reicheren Bleikammerschlamm erhalten, und es ist somit als wirksamstes Mittel zur Entfernung des Selens, schon während des Betriebes, ein möglichst wenig nitroses Arbeiten zu empfehlen in dem Sinne, daß man trachtet, übermäßige Bildung von Nitrosylschwefelsäure hintanzuhalten. Auf diese Weise kann man meiner Erfahrung gemäß den Gehalt der Kammersäure an SeO_2 auf etwa $^1/_3$ reduzieren und dementsprechend den Bleikammerschlamm sehr wesentlich an Selen anreichern. Die Verhältnisse gestalten sich noch viel günstiger, wenn man die rotgefärbte Kammersäure vor ihrer Verwendung, etwa durch ein einfaches Filter, vom suspendierten Selen befreit. Gänzliche Abscheidung von Selen (besonders gebundenem Selen) ist wohl auf diese Weise auch nicht zu erreichen, und die endgültige Reinigung bietet so manche Schwierigkeit.

In verdünnteren Säuren bis etwa Maximum 50° Bé. (Kammersäure und Destillatsäure) führt Ausfällung mit H_2S oder besser BaS vollständig zum Ziele und ist jedenfalls einem Zusatze von Reduktionsmitteln — aus öfters erwähnten Gründen — oder etwa einer zeitraubenden elektrolytischen Behandlung vorzuziehen. In etwas stärkeren Säuren, falls vorhergehende Verdünnung nicht geboten, muß man sich darauf beschränken, die Mißfärbung zu verhüten, indem man alles Selen durch Oxydationsmittel in SeO_2 oder SeO_3 überführt. Bei Glover- und ähnlichen Säuren genügt es oft, einen starken Luftstrom durchzuleiten, um die durch Zerfall von gebundenem Selen verursachte rote Ausscheidung und Färbung zu verhindern; eventuell kann, wo statthaft, Salpetersäure in kleinster Menge zugegeben werden, während man in ganz konz. Säure durch etwas Permanganat oder ein Superoxyd die grünfärbende Se-Verbindung bis zu H_2SeO_4 oxydiert; dies darf aber stets erst in den fertigen Säuren geschehen, also nicht vor Eintrit in die Platinapparate, oder auch nur, falls die Säure nicht etwa zum Scheiden von Gold und Silber bestimmt ist.

Zur Darstellung von Selen aus dem Glover- oder Bleikammerschlamm gibt es eine Reihe von Methoden, auf die ich, da in jedem größeren Handbuche vorhanden, nicht weiter eingehen will. Ich arbeite seit Jahren mit bestem Erfolge nach folgendem billigen und einfachen Verfahren: Der Schlamm wird mit konz. H_2SO_4 und dem Selengehalte entsprechender Menge Natronsalpeter

versetzt und das Gemisch vorerst unter mäßiger Verdünnung (anfangs nicht unter 85% Monohydrat) gut durchgerührt; hierauf folgt Behandlung mit Dampf, bis die Säure etwa 30° Bé. zeigt, und sodann werden mittels Luftstrom etwa noch vorhandene Stickoxyde entfernt. Im Filtrate samt Waschwässern wird nach Zusatz von etwas HCl oder NaCl das Selen durch einen gereinigten SO_2-Strom (vom Kiesofen) als rote Gallerte gefällt, welche dann durch vorsichtiges Erwärmen, nach bestimmten Vorschriften, zu einer kompakten Rosette zusammengeballt wird; letztere bildet sich nur dann in tadelloser Form und Reinheit, wenn während der Operationen keine störenden Verunreinigungen hinzu gekommen sind. Diese Art der Selenabscheidung ist aus qualitativen und quantitativen Gründen, besonders beim fabrikmäßigen Betriebe, der pulverförmigen vorzuziehen. Nach Auswaschen mit H_2O, wobei stets eine wasserlösliche b r a u n e Zone entsteht (eingangs erwähnt) und Trocknen bei etwa 105° zeigen diese Rosetten einen Gehalt von ungefähr 99% Se, der Rest ist meistens $PbSO_4$ und SiO_2; durch Extraktion derselben oder Sublimation der Rosetten läßt sich dann ein chemisch reines Produkt erzielen.

Meinen Erfahrungen gemäß ist diese Methode, besonders bei minderhaltigem Bleikammerschlamm, sehr vorteilhaft und ökonomisch. Man erleidet ungefähr nur 3% Verluste, die aber auch nicht infolge schlechten Aufschlusses, sondern meistens durch die Waschwässer entstehen. Die häufig angewendete KCy-Methode ist bei kleinerem Gehalte des Rohmaterials weniger zu empfehlen und bei fabriksmäßigem Arbeiten sicherlich auch sehr unangenehm.

Indem ich zum Schlusse noch auf eine kurze Besprechung der qualitativen und teilweise auch quantitativen A n a l y s e d e s S e eingehe, soll dies nur in jenem Rahmen und zu dem Zwecke erfolgen, um den Schwefelsäurechemiker möglichst vor Irrtümern zu bewahren, da man häufig einige Färbungen der Säure fälschlich dem Se zuschreibt. — Außer der grüngefärbten Lösung von $SeSO_3$ in konz. Schwefelsäure, die aber unter Umständen nicht bequem erhaltbar ist, kennen wir keine charakteristisch und intensiv gefärbten Selenverbindungen (die Reaktion mit Diphenylamin ist ganz unverläßlich, Cedeïn kann leicht zu Verwechslungen Anlaß geben), und sind somit beim qualitativen Nachweise mehr oder weniger auf die Rotfärbung des durch Reduktionsmittel aus selenigsauren Verbindungen gefällten Se selbst angewiesen; liegt ja auch den meisten quantitativen Bestimmungen die Reduktion zugrunde. Ganz abgesehen von der Brauchbarkeit der einzelnen üblichen Reduktionsmittel (schweflige Säure, H, Ferrosulfat, Zinnchlorür, Acetylen, Jodkalium, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin, phosphorige und unterphosphorige Säure usw.) wird man sich wohl mit einem Nachweise von Mengen innerhalb der Grenzen 0,001—0,0001% Se begnügen müssen und selbst da einige Übung und individuelle Beobachtungsgabe vorausgesetzt. Um nun die Reaktion bei sehr kleinen Se-Mengen möglichst scharf zu gestalten, müßten, meiner Ansicht nach, alle Reduktionsmittel, welche nur bei etwas höherer Temperatur oder gar Kochhitze quantitative Ausscheidung des Se bewirken, nach Möglichkeit ganz umgangen werden, denn das rote Selen könnte sich leicht, infolge beträchtlicher Volumenverminderung und Dunkelfärbung bei etwas höherer Temperatur, der Beobachtung teilweise entziehen, die Reaktion somit viel weniger empfindlich werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, wäre das Z i n n c h l o r ü r (resp. dessen nach bekannter Vorschrift bereitete klare salzsaure Lösung) allen anderen Reduktionsmitteln vorzuziehen, da es aus selenigsauren Verbindungen momentane und vollständige Ausscheidung von rotem Se bewirkt und zwar schon bei Zimmertemperatur und selbst bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen nitroser Verbindungen, mit deren Anwesenheit man ja in Betriebssäuren meistens rechnen muß. Letzterer Umstand erschwert den Nachweis des Se beispielsweise bei Anwendung von F e r r o s u l f a t (überhaupt höchst unempfindlich) oder auch s c h w e f l i g e r S ä u r e. Diese letztgenannten und häufig gebrauchten Reagenzien bewirken unter Umständen nicht nur unvollständige Reduktion, sondern können auch zu T ä u s c h u n g e n Anlaß geben und dies nicht nur bei analytischen Prüfungen, sondern i m B e t r i e b e s e l b s t, soweit es sich um etwas konzentriertere und nicht ganz nitrosefreie Schwefelsäuren handelt. Es genügt oft, Gloversäure und Nitrose zusammenzugießen, um eine rotviolette Färbung zu erhalten, ja selbst Gloversäure allein, falls nicht genügend denitrifiziert, wird beim Erkalten oft blutrot; ein Körnchen Na_2SO_3 bewirkt in unverdünnter Nitrose Rotfärbung usw. Bei oberflächlicher Beobachtung könnten all diese Färbungen, da täuschend ähnlich, dem Se zugeschrieben werden, stammen aber in Wirklichkeit unstreitig von der rotgefärbten Eisenverbindung der Stickoxyddisulfosäure, vom E i s e n n i t r o s o d i s u l f o n a t $Fe[NO(SO_3)_2]_3$, welche Verbindung von S a b a t i e r[25]), T r a u t z[26]) und jüngst auch R a s c h i g[27]) (mit anderer Zusammensetzung und Ferronitrosisulfat benannt) eingehend studiert wurde, und mit welcher wir es auch einige Male im Verlaufe dieser Abhandlung zu tun hatten (blutrote Gloversäure falls noch etwas nitros, 61,5° Bé. Gloversäuremuster, die im Innern der Kammer bei verteilter Gaszuführung aufgefangenen rot- und braugefärbten Säuremuster). Im Originalzustande ist diese Rotfärbung sehr beständig, geht bei vorsichtiger Verdünnung in ein gut haltbares Braun über, während bei starker Verdünnung die betreffende Säure meistens ganz farblos wird und auch keinen roten Niederschlag gibt. Beim Selen — besonders beim gebundenen — müßte gerade entgegengesetzte Erscheinung auftreten. Wo also, wie bei den meisten Betriebssäuren, etwas nitrose Reste und Eisensulfate zugegen sind, kann bei Einwirkung eines schwach reduzierenden Agens (SO_2) die dem Se sehr ähnlich gefärbte Eisenverbindung zum Vorschein kommen; da nun bei qualitativer Prüfung $FeSO_4$ oder SO_2 geradezu Anlaß zum Entstehen derselben geben können (allerdings nur in etwas stärkeren Säuren), verdient

[25]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1417, 1479, 1537 und **123**, 255 (1896).

[26]) Z. physikal. Chem. **45**, 599 (1904).

[27]) Diese Z. **18**, 1309 (1905).

Digitized by Google

das Zinnchlorür, welches weitgehendere Reduktion bewirkt, auch diesbezüglich den Vorzug. Man kann es auch zur quantitativen Bestimmung kleiner Se-Mengen auf kolorimetrischem Wege gut verwenden.

Unter Umständen verwende ich beim qualitativen Nachweise folgendes einfaches und empfindliches Verfahren: Die selenigsäurehaltige Schwefelsäure wird in verd. Zustande mit einem KJ-Körnchen versetzt, das ausgeschiedene J mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ aufgenommen, wobei das rote Se in fein suspendiertem und charakteristischem Zustande zurückbleibt, um jedoch nach kurzer Zeit infolge des $Na_2Se_2O_3$-Überschusses in die zitronengelbe Schwefelverbindung (analog der durch H_2S gefällten) überzugehen. Man hat also doppelte Kontrolle, und etwa vorhandene N_2O_3, As_2O_5 usw., welche ebenfalls J ausscheiden, stören nicht.

Bei sehr geringen Mengen oder in stark mißfarbigen Säuren ist es ratsam, das Se vorerst durch Elektrolyse an der Kathode zu konzentrieren und nach Auflösen in einem Tropfen Salpetersäure weiterzuprüfen.

Bei den äußerst zahlreichen quantitativen Bestimmungen, die ich im Verlaufe meiner Studien über das Se ausführen mußte, handelte es sich meistens um sehr kleine Mengen, in diesen Fällen war ich naturgemäß auf maßanalytische Methoden angewiesen, resp. ich mußte mir ein entsprechendes, rasch ausführbares Titrierverfahren zurechtlegen, bei welchem sämtlichen störenden Verunreinigungen, mit denen man es in Betriebssäuren zu tun hat (nitrose Verbindungen, As, Fe, SO_2 usw.), Rechnung getragen ist; denn bei den bisher bekannten meistens auf Reduktion, oft auch auf ganz hypothetischen Reaktionen beruhenden titrimetrischen Se-Bestimmungen ist dies kaum der Fall.

Das oxydimetrische Verfahren mittels Permanganat ist kurz folgendes: Die zu untersuchende Schwefelsäure — oder auch sonstiges Rohmaterial — wird im Wasserbade wiederholt mit starker Salpetersäure behandelt, bis vollständige Lösung des Se erfolgt, ohne jedoch bis zur Trockene oder beginnendem Abrauchen der Schwefelsäure einzudampfen, hierbei werden As, Fe, SO_2 organische Substanzen usw. vollständig, Se hingegen nur bis zu SeO_2 oxydiert. Außer letzterem sind also beim Verdünnen nunmehr niedrigere Stickoxyde vorhanden, welche vor der nun folgenden weiteren Oxydation von SeO_2 zu SeO_3 entfernt werden müssen, was sich durch einen gereinigten kräftigen Luftstrom, welchen man durch die heiße und wiederholt verd. Lösung bläst, insofern vollkommen bewerkstelligen läßt, daß ein Teil dieser niederen Stickoxyde ausgeblasen, der andere, größere, hingegen in HNO_3 übergeführt wird, welche aber in verdünntem Zustande die Titration mit Permanganat absolut nicht beeinflußt. Man titriert nun die verdünnte und mäßig warme, schwefelsalpetersaure Lösung mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. Chamäleonlösung und nimmt nach kurzer Zeit den Überschuß mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure zurück (namhafter Überschuß der letzteren ist zu vermeiden). Die Oxydation von SeO_2 zu SeO_3 erfolgt glatt und quantitativ, und das Verfahren kann in dieser Form als für SeO_2 spezifisch bezeichnet werden (was bei der Permanganatmethode Gooch und Clemens[28]) nicht der Fall ist). Im Vergleiche mit der CyK-Methode erhält man die befriedigendsten Resultate, und dieses Schnellverfahren verdient (sämtliche Operationen können im Verlaufe von 1 bis $1^1/_2$ Stunden ausgeführt sein) oft sogar den Vorzug gegenüber dieser gewichtsanalytischen Methode. Dem Schwefelsäurechemiker, der oft ganz kleine Mengen Se (und dies bei Anwesenheit vorher erwähnter Verunreinigungen) bestimmen muß, sei es wärmstens empfohlen. Von den zahlreichen Kontrollversuchen (auch durch die Herren Chemiker M. Schlesinger und E. Buchwald ausgeführt) diene als Beleg für die Brauchbarkeit dieses Titrierverfahrens, daß man beispielsweise in korrespondierenden Glover- und Gay-Lussacsäuren genau denselben Gesamtselengehalt findet, obwohl die beiden Säuren sowohl das Se selbst, als auch die begleitenden und störenden Verunreinigungen in grundverschiedenen Oxydationsstufen enthalten und im Originalzustande ganz bedeutende Unterschiede im Permanganatverbrauche aufweisen würden. Bei Anwesenheit von Te ist das Verfahren insofern unbrauchbar, daß man nur die Summe der beiden Elemente bestimmen kann (auch scheidet sich ein Teil durch die Behandlung mit HNO_3 als unlösliches TeO_2 ab); in diesem Falle ist eine Abänderung nötig.

Brassó, am 7. April 1906.

Studien über das Knappsche Borultramarin.

Von Josef Hoffmann.

(Eingeg. d. 26./3. 1906.)

Dr. Knapp in Braunschweig beschrieb eine Blaufärbung bei Borglas, welche Erscheinung gelegentlich einer Untersuchung über Gelbfärbung von Gläsern durch Schwefelnatrium im allgemeinen beobachtet wurde[1]).

Auf Anregung des Herrn Prof. Storch an der technischen Hochschule in Prag habe ich es unternommen, diese Erscheinung, welche Knapp zur Annahme veranlaßte, daß es sich um die Bildung eines ultramarinähnlichen Körpers handle, näher zu studieren, die Bedingungen ihres Zustandekommens zu ermitteln, und durch die Untersuchung der einzelnen Produkte Aufklärung über die Natur der die Blaufärbung bedingenden Verbindung bzw. die Ursache der Blaufärbung zu gewinnen.

Erhitzt man in einem Porzellantiegel entwässerten Borax über der Gebläseflamme zum Schmelzen und trägt in das klare Boraxglas Schwefelnatrium ein, so färbt sich der Schmelzfluß gelb, bei größeren Sulfidmengen braun oder schwärzlichbraun. Setzt man die Erhitzung am Gebläse fort, so wird die Farbe des Schmelzflusses lichter, und

[28]) Z. anorg. Chem. **9**, 360 (1895).

[1]) Dingl. Journ. **233**, 479—480 (1879).

Digitized by Google

endlich entfärbt sich derselbe vollständig. Es verhält sich sonach das Boraxglas analog wie ein Silikatglas.

Setzt man jedoch zu einem gelb oder braun gefärbten Boraxglase Borsäure zu, so tritt, was Knapp schon beobachtet hat, nachdem das Aufschäumen der Masse beendigt ist, bei Zusatz von geringen Mengen Borsäure zunächst nur eine Veränderung der Färbung des Glasflusses in ein dunkleres Braungelb bis Schmutzigbraun auf, bei einem Zusatze größerer Mengen von Borsäure aber färbt sich der Glasfluß, der gleichzeitig zähflüssig zu werden beginnt, mehr weniger rein blau.

Je nach dem Mengenverhältnisse, in welchem das Schwefelnatrium einerseits und die Borsäure andererseits dem Borglase zugesetzt werden, ist diese Blaufärbung bald heller, bei geringem Natriumsulfidzusatze, bald tief dunkelblau und in dickeren Schichten bis undurchsichtig, fast schwarz erscheinend, während bei gewissen geringen Zusätzen von Borsäure zu einem durch Schwefelnatrium gelb gefärbten Boraxglase wohl noch die Mischfarbe von Gelb und Blau, ein deutliches Grün auftritt.

Für die Gewinnung eines tiefblauen Borultramarins wurden die Mischungsverhältnisse

Borax	3,6 g
Borsäure	1,5 „
Natriumsulfid	0,9 „

bewährt gefunden.

Glasflüsse, welche eine geringere als die angegebene Borsäuremenge auf das gleiche Mischungsverhältnis von Borax und Schwefelnatrium enthalten, oder solche in denen der Schwefelnatriumgehalt über die Grenzen des angeführten Verhältnisses sich erhebt, zeigen eine grüne oder ins Braune ziehende Färbung, die sich jedoch auf Zusatz von Borsäure wieder in ein reines Blau überführen läßt. Bei Anwendung eines Natriumpolysulfides in gleichem Mengenverhältnisse ist keine wesentliche Verschiedenheit der Farbennuancen der Schmelze bemerkbar.

Erhitzt man blaue oder grüne Borultramarine bei hohen Temperaturen anhaltend, so brennt zunächst sichtbar ein Teil des enthaltenen Schwefels ab, wobei sie sich beständig lichten und schließlich vollkommen farblos werden.

Schwefel als solcher liefert bei Einführung in eine Borax-Borsäureschmelze gleichfalls eine deutlich blau gefärbte Schmelze von gleichem Verhalten wie die mit Schwefelnatrium erhaltene. Bei dem Umstande, daß der Schwefel beim Eintragen in die glühende Schmelze jedoch zum Teile abbrennt, war es nicht möglich, eine Bestimmung des für die Erzielung einer satt tiefblauen Schmelze erforderlichen Mengenverhältnisses auszuführen.

An Stelle der Natriumverbindungen lassen sich auch die korrespondierenden Kaliumverbindungen verwenden; man erhält hierbei gleichfalls blaugefärbte Schmelzflüsse.

Versuche, durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid und Schwefelnatrium allein eine blaue Schmelze zu erhalten, lieferten, wie vorauszusehen war, gleichfalls ein positives Resultat, doch bedarf es hierzu eines großen Überschusses von Borsäureanhydrid, und haben quantitative Versuche ergeben, daß ein günstigstes Verhältnis das von 2 g Natriumsulfid zu 17 g Borsäureanhydrid ist.

Versuche, die blaue Borschmelze nur aus Borsäure und Schwefel zu erhalten, fielen, wie die Versuche, das blaue Produkt aus Borax und Schwefel allein zu gewinnen, negativ aus.

Dagegen kann man aus einer durch Schwefel gelb gefärbten Boraxschmelze durch Zusatz von P_2O_5 einen blauen Glasfluß herstellen, und ebenso gelingt dies durch Zusatz von Alaun[2]); in letzterem Falle wurden bei Einhaltung der eben angeführten Gewichtsverhältnisse 1,6 g Alaun verwendet. Versetzt man eine durch Schwefel oder Schwefelnatrium gelb gefärbte Boraxschmelze mit einigen Tropfen Schwefelsäure und erhitzt, so sieht man die Probe sich stellenweise tiefblau färben. Ein Säureüberschuß wandelt in wenigen Augenblicken die blaue Masse in eine weiße glasige Schmelze um. Ähnlich wirken Schwefelsäureanhydridkriställchen.

Analog färbt Salzsäure eine durch Schwefel oder Schwefelnatrium gelb gefärbte Boraxschmelze tiefblau.

Am besten gelingt der Versuch beim Ansäuern der Boraxmasse mit HCl und nachträglichem Einführen von Natriumsulfid, doch erhält man auch bei nachträglicher Zutat von HCl bei einer gelb gefärbten Boraxmasse dasselbe Resultat.

Das durch Salzsäure bzw. Schwefelsäure erzeugte blaue Borglas wird bei weiterem Erhitzen viel rascher farblos als das auf gewöhnliche Weise erhaltene Borultramarin.

Leitet man in eine Natriumtriboratlösung[3]) Schwefelwasserstoff ein, so erhält man beim Eindampfen eine schaumige Masse, die beim Ausschmelzen blau gefärbt wird.

Ähnlich gefärbte Schmelzen, wie die bisher angeführten, erzielt man aus dem Phosphorsalze unter Anwendung von Schwefelnatrium bzw. elementarem S und Borsäure.

Ein in eine Phosphorsalzschmelze hineingeworfener Kristall von Schwefelnatrium nimmt am Rande manchmal eine lichtblaue Färbung an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Borsäure erzeugt eine bleibende himmelblaue Färbung im gesamten Schmelzflusse. Besser gelingt der Versuch,

---

[2]) Schmilzt man grünes Tonerdeultramarin mit Borsäure zusammen, so wird es bekanntlich blau. Grünes oder blaues Ultramarin, in eine Boraxschmelze eingeführt, erzeugte nach meinen Versuchen eine bräunlichgelbe bis rötlichgelbe Masse, die auf Borsäurebeigabe lichtblau gefärbt wurde. Löst man die erhaltene Schmelze in Wasser, so verbleibt ein farbloser Rückstand, während alle anderen Bestandteile des Glases ohne Färbung in Lösung gehen. Beim Kochen der Schmelze mit Wasser war Schwefelwasserstoffentwicklung wahrzunehmen. Daß blaues Kieselultramarin in Boraxschmelze eine Zersetzung erleidet, scheint unbekannt zu sein, zumal in Dammers Handbuch III, 205 (Tabelle) angegeben ist, daß grüne und blaue Ultramarine in Boraxschmelzen bei hohen Temperaturen keine Veränderung zeigen, dagegen violette hellblau gefärbt werden. Zu den Versuchen verwendete ich blaue Ultramarine aus der Sammlung der Staatsrealschule in Elbogen, ein grünes Ultramarin von der Firma E. Merck in Darmstadt.

[3]) 23,08% Na_2O, 76,92% B_2O_3.

Digitized by Google

wenn Borsäure und Schwefelnatrium gleichzeitig in die Phosphorsalzschmelze eingetragen werden.

Versuche, das Natriumsulfid durch andere Sulfide zu vertreten, gaben bei Anwendung von Borax und Borsäure bei Calcium-, Baryum- und Strontiumsulfid positive Resultate. Die erzeugten Gläser waren aber nie so tiefblau gefärbt wie jene, die bei Verwendung von Alkalisulfiden erhalten werden konnten. Überdies unterscheiden sich die Sulfide der alkalischen Erden von den Alkalisulfiden dadurch, daß sie bei Verwendung von Borsäure allein keine homogenblauen Gläser erzielen. Die Bildung schwer schmelzbarer Borate dürfte die Entstehung einer homogenen Färbung hindern.

Es lag nahe, die Versuche auf die dem Schwefel nahestehenden Elemente Selen und Tellur auszudehnen.

Substituiert man bei den Versuchen den Schwefel durch Selen[4]), so erhält man bei Verwendung von Borax zunächst eine licht rosa gefärbte Schmelze; bei Zusatz von weiteren Selenmengen färbt sich der Fluß braun und wird endlich mißfarbig, erkaltet erscheint er rotbraun. Borsäure überführt das Produkt in eine scharlachrote Schmelze.

Wesentlich anders verhält sich dagegen das Selen in reiner Phosphorsalzschmelze; dasselbe verteilt sich in derselben und erteilt ihr eine graue, graphitähnliche Färbung, welche auf Zusatz von Borsäure keine wesentliche Änderung erfährt.

Wird Tellur in geschmolzenen Borax eingeführt, so tritt keine charakteristische Färbung der Schmelze auf. Das Tellur wird von dem Schmelzflusse nur sehr spärlich gelöst und bildet in dem Flusse einen Regulus, um welchen herum die Schmelze eine leichte Gelbfärbung zeigt.

Dagegen färbt Tellurnatrium eine Boraxschmelze je nach der Menge des Zusatzes gelb, braun bis schwarz, Borsäure verfärbt den Schmelzfluß mißfarbig, nach dem Erkalten erscheint er braun.

Phosphorsalz und Tellurnatrium liefern ein rotbraunes Glas, das auf Borsäurezusatz bernsteingelb gefärbt wird.

Nach diesen empirischen Versuchen wurde zur Analyse und zum Studium der Eigenschaften des Borultramarins geschritten.

Gegenüber den atmosphärischen Einflüssen scheint das blaue Borultramarin ziemlich widerstandsfähig zu sein. Ich bin im Besitze von Proben, die weit über ein Jahr alt sind, die ihre Farbe erhalten, jedoch einen Teil ihres Glanzes eingebüßt haben. Gläser aus chemisch reinem Material halten sich besser, als jene aus unreinem. Möglicherweise liegt der Grund, daß Borultramarine beim Liegen den Glanz zum Teil verlieren, auch darin, daß die glasige Masse allmählich kristallinische Struktur bekommt.

Die Proben haben in glasigem Zustande beiläufig die Härte 5 der Mohsschen Skala. Das Pulver eines dunkelblauen Produktes ist hellblau gefärbt. Blaue Borultramarine sind nur schwer in Wasser löslich, die Lösung selbst ist farblos und reagiert alkalisch. — Verdünnte Salzsäure löst die Probe schon in der Kälte auf, entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff in reichlichen Mengen. — Während des Auflösungsvorgangs im Wasser ist selbst beim Kochen kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, jedoch kann H_2S mit Bleipapier in Spuren nachgewiesen werden. Die blauen Borate hinterlassen einen in Wasser unlöslichen Rückstand, der sich der Hauptsache nach als Kieselsäure erweist. Außerdem wurden nachgewiesen: Na_2O, B_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3, SO_2 und SO_3. Das Sulfid des Ultramarins läßt sich mittels Zinksulfats als Zinksulfid ausfällen, der hierbei erhaltene Niederschlag gibt bei Zersetzung mittels Salzsäure, der im Ultramarin enthaltenen Schwefelmenge keine entsprechende Schwefelwasserstoffreaktion. Das Filtrat dieses Niederschlags zeigt auf HCl-Zusatz keine S-Abscheidung, demzufolge Thiosulfate im Borultramarin ausgeschlossen erscheinen. Auch beim Kochen mit $AgNO_3$ ergibt sich keine Andeutung einer Sulfidbildung. Analog verhält sich die Lösung gegen $CuSO_4$. Dagegen entwickelt das Filtrat mit Zn und HCl versetzt Schwefelwasserstoff, der mit alkalischer Bleilösung nachweisbar ist. Mithin könnte aus dieser qualitativen Untersuchung der Schluß gezogen werden, daß die Probe thiosulfatfrei ist, jedoch ein Sulfid bzw. Sulfit enthalte. Man kann mit Hilfe von Borax und Borsäure, auch mittels Natriumthiosulfat, Borultramarine erzeugen, doch enthält das erhaltene Produkt niemals eine Spur Thiosulfat, da sich dieses bei der zur Borultramarinbildung erforderlichen Temperatur in Sulfid und Sulfat zersetzt.

Die Sulfidmenge des Borultramarins ist, nach der qualitativen Analyse zu schließen, in schwarzen Boraten größer als in durchsichtigen, blauen Gläsern. Der schwefligen Säure, sowie der vorhandenen Schwefelsäure ist zunächst kein zu großer Wert beizumessen, da sie sich naturgemäß als Oxydationsprodukte einer sulfidischen Schmelze beim Glühen an der Luft bilden müssen.

Eine vorgenommene quantitative Analyse[5]) ergab folgende Werte:

1,07% Gesamtschwefel,
1,38% SiO_2,
1,49% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$,
25,81% Na_2O,
70,30% B_2O_3.

[4]) Kieselsäuretonerdeultramarine, bei welchen an Stelle des S Selen oder Tellur eingeführt wurden, sind von Leykauf (W. J. 1876, 555) hergestellt worden. Auch Guimet (A. ch. ph. [5] **13**, 102; Dingl. Journ. **221**, 222, sowie Plicque (Bll. soc. chim. **28**, 518 [1877]) und D. Morel (Bll. soc. chim. **28**, 522 [1878]) beschäftigten sich mit diesen Ultramarinen. Ihre Farben ähneln sehr den durch die genannten Elemente gefärbten Borgläsern. Selenultramarine sind braun und purpurrot, Tellurultramarine gelb bis grün.

[5]) Bei dieser Analyse wurde der Gesamtschwefel nach erfolgter Oxydation mittels K_2CO_3 und KNO_3 als $BaSO_4$ bestimmt, das Natrium nach Vertreiben der SiO_2 und der B_2O_3 mittels HF und H_2SO_4 im Rückstand als Na_2SO_4 bestimmt, zur Ermittlung des Borsäuregehalts wurde nach Abscheidung der SiO_2 mittels NH_4Cl, und nach Ent-

Digitized by Google

Die Kieselsäure und auch zum Teil das $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ stammen aus dem Tiegel.

Vergleicht man die prozentische Zusammensetzung des wasserfreien Borax mit den gefundenen Analysenzahlen, so erklärt sich daraus die Unmöglichkeit, die blaue Borschmelze nur aus Borax herzustellen.

Borax:
30,70% Na_2O, 69,30% B_2O_3.
Schmelze:
25,81% Na_2O, 70,30% B_2O_3.

Da die Schmelze sich wasserfrei erwies, so entsteht die Frage, ob Wasser bei der Bildung des Ultramarins überhaupt eine Rolle spielt. Um diese Frage beantworten zu können, wurde wasserfreies Material, entwässerter Borax, Borsäureanhydrid, sowie Natriumsulfid, das im Kohlensäurestrome bei einer Temperatur von 120° getrocknet wurde, in nachstehenden Gewichtsmengen verwendet[6]):

0,9	Na_2S_3	entwässert
67,67	Borax	„
24,70	B_2O_3	„

Die Darstellung mit wasserfreiem Material gelingt ohne weiteres, wasserfreies Material verdient sogar den Vorzug, da der Prozeß in kürzester Zeit beendigt ist, und das Aufschäumen der Masse in Wegfall kommt. H$_2$O spielt daher bei der Ultramarinbildung keine Rolle.

Es ist beim Versuche keinesfalls nötig, daß die Borsäure nachträglich in die sulfidische Boraxschmelze eingetragen werde; mengt man die zur Herstellung des Borultramarins erforderlichen Substanzen innigst in gepulverter Form, erhitzt die Masse am Gebläse, so wird das bekannte Resultat erzielt.

Zur Herstellung von blauen Ultramarinen genügen auch niedrigere Temperaturen, als sie ein Gebläse liefert, bei Anwendung eines Teclubrenners wird genügend Wärme hierfür erzeugt; bei niederen Temperaturen wirkt ein Verrühren günstig, da es das Vermengen der Masse in halbflüssigem Zustande unterstützt.

Die niedrigste Temperatur, bei welcher sich die Blaufärbung beim Borate nooh bildet, ist die Schmelztemperatur des $CaCl_2$. (Allgemein bei 720° angenommen.)

Schmilzt man Borax, Borsäureanhydrid und Schwefelnatrium bei Temperaturen unter 700° zusammen, so resultiert kein blaues Borultramarin, da das Sulfid verbrennt, bevor das Borat genügend in Fluß gerät[7]).

Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr beim Erhitzen des Borultramarins führen zur früheren Entfärbung. Auch anhaltendes Glühen im Wasserstoffstrome bewirkt völlige Entfärbung des blauen Glases, die höchst erzielbaren Gebläsetemperaturen eines Sievertschen Benzingebläses entfärben es in kürzester Zeit, gewöhnlichen Kieselsäureaufschlüssen mit Kalium-Natriumcarbonat widersteht die Farbe des Borultramarins.

Dampft man die wässerige Lösung eines tiefblauen Ultramarins zur Trockene ein, so entsteht beim Anschmelzen der Masse neuerlich ein blaues Produkt, das gelichtet erscheint. Nach wiederholter Lösung, Eindampfung und Ausschmelzen der Massen kann eine Entfärbung wahrgenommen werden.

Da Kieselsäure in der Substanz enthalten ist, und Körper der dritten Gruppe in der Schmelze nachgewiesen wurden, so wäre es erwünscht, diese zu eliminieren, da man sonst an eine künstliche Bildung von Sodalith, Noscan, Hauyn[8]) oder Lazurit in der Boraxschmelze glauben könnte, da diese Mineralien zum Teil selbst blau gefärbt sind oder unter besonderen Umständen Blaufärbung annehmen können. Deswegen wurde chemisch reines Material im Platintiegel verschmolzen, welche Untersuchung

---

fernung der Ammoniumsalze mittels reinster KOH, mit HCl unter Anwendung von Methylorange neutral titriert und die freie B_2O_3 unter Zusatz von Glycerin bei Anwendung von Phenolphtaleïn bestimmt.

Belege für die Analyse:

Einwage 0,4995			
	0,0157	$BaSO_4$;	1,07% SO_3,
Einwage 0,5636			
	0,0078	SiO_2:	1,38% SiO_2,
	0,0084	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	1,49% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.
Einwage 0,6407			
	0,3787	Na_2SO_4;	25,80% Na_2O,
Einwage 0,9832			
	20,35 ccm KOH (J 0,9705);		70,30% B_2O_3.

[6]) Werden geringe Gewichtsmengen vorstehendem Verhältnisse angepaßt, so empfiehlt es sich, des Abbrennens des Sulfids wegen, die Gewichtsmenge desselben etwas zu vergrößern.

Da die feine Pulverisierung des glasigen Borax, wie sie zur Herstellung des Borultramarins erforderlich ist, der Zähigkeit des Materials wegen eine unangenehme Arbeit ist, untersuchte ich, bei welchen Temperaturen der Borax wasserfrei wird. Flammentemperaturen, die Zn anschmelzen, genügen nicht, um Borax völlig wasserfrei zu machen. Temperaturen, die Borsäureanhydrid flüssig machen, erzeugen aber aus dem monoklinen Borax krümliche Massen, die sich einfach brechend erweisen, welche aus amorphen Partikeln bestehen, die wasserfrei sind. Steigert man die Temperatur bis zum völligen Anschmelzen, das bei 880° erfolgen soll, so ergibt sich hriebei kein Gewichtsverlust. Zweckmäßig erschien es, um leicht pulverisierbaren, nicht glasigen Borax herzustellen, die Boraxmasse bei 100° vorzutrocknen, wobei bereits 5—6 aq entweichen, die Masse zu pulvern, sie längere Zeit der Temperatur der Borsäureanhydridschmelze auszusetzen. Der entwässerte Borax zieht an der Luft wieder Wasser an und muß daher in gut schließenden Glasflaschen aufbewahrt werden.

[7]) Die Muffelöfen, in welchen die Probe mit günstigen Resultaten erzielt wurde, hatten eine Temperatur zwischen 800—1000° (mit Segerkegel gemessen). Die Brenndauer der Muffeln variierte zwischen 10—15 Minuten. Vorheriges Anwärmen des Tiegels erwies sich unzweckmäßig, da sonst der S abbrannte, ehe die Schmelze in Fluß geriet.

[8]) Bekanntlich können kristallisierte Silikate künstlich in Boraxschmelzen gewonnen werden. Hauyn gibt nach Dresel mit S erhitzt eine blaue Färbung zu erkennen. Sodalith, Nosean und Hauyn sind bekanntlich Doppelsilikate, ersterer ist vorwiegend ein Natriumaluminiumsilikat mit NaCl verbunden, Nosean ein Natriumaluminiumsilikat mit Na_2SO_4. Hauyn ein Natrium-Kaliumsilikat in Verbindung mit $CaSO_4$. Fe_2O_3 kann in dieser Mineralgruppe substituierend für Al_2O_3 auftreten.

durch ihr positives Resultat den Beweis lieferte, daß weder Körper der dritten Gruppe, noch Kieselsäure zur Erzeugung von Borultramarin nötig sind. Die Auflösung derartiger kieselsäurefreier blauer Ultramarine geht ohne Hinterlassung jeglichen Rückstandes vor sich.

Daß die Färbung des Borultramarins sulfidischer Natur ist, geht aus vergleichenden Analysen von Borgläsern hervor, welche durch Erhitzen in farblose Gläser umgewandelt wurden. Drei Tiegel, die mit der gleichen Mischung beschickt waren, wurden verschieden lang geglüht, die erste Schmelze wurde im Momente der tiefblauen Färbung unterbrochen, die zweite ca. $^3/_4$ Stunden erhitzt, bis sie lichtblau wurde, die dritte 2 Stunden geglüht, bis zur vollständigen Entfärbung. Die entstandenen Produkte wurden in bezug auf den S-Gehalt analysiert:

Schmelze I	Schmelze II	Schmelze III
0,52% S	0,13% S	0% S

Aus diesen Analysen ersieht man, daß der Sulfidschwefel in den ersten Phasen des Schmelzflusses am meisten vorhanden ist, dieser sich im Laufe des Glühprozesses vermindert, bis er im farblosen Glase nicht mehr nachzuweisen ist.

Wiewohl im allgemeinen angenommen wird, daß die Färbung bei den gewöhnlichen Tonerdekieselsäureultramarinen sulfidischer Natur ist, so nimmt H. Blackmore entgegen der allgemeinen Ansicht an, daß sie einem niederen Aluminiumoxyde zuzuschreiben sei, das er durch Reduktion des Al_2O_3 mit C_2H_2 bekam[9]). Die allgemein herrschende Theorie über Tonerdeultramarine fände im Borultramarin, dessen Färbung sulfidischer Natur ist, eine Stütze.

Löst man grünes Ultramarin in Wasser, so hat bereits die Lösung eine gelblichgrüne Färbung, beim Kochen derselben kann mittels Pb-Papier H_2S-Reaktion deutlich erhalten werden, auf Salzsäurezusatz entsteht eine von abgeschiedenem Schwefel herrührende Trübung; auch beim Kochen der wässerigen Lösung, sowie Verdünnung mit Wasser zeigt sich dieselbe. Grüne Borgläser enthalten offenbar Na_2S, das durch Nitroprussidnatrium deutlich nachweisbar ist, und zeigen überdies nach vorgenommenen quantitativen Versuchen einen größeren S-Gehalt als die blauen Ultramarine.

Zur mikroskopischen Untersuchung des Borultramarins wurde das Material gewöhnlich in Form dünnster Fäden verwendet, nur ausnahmsweise wurden Dünnschliffe unter Anwendung indifferenter Öle hergestellt.

Grüne Gläser zeigen bei achthundertfacher Vergrößerung (Oc. II.-Obj. 8a R M) eine gelbgrüne Grundmasse, mit zahlreichen Hohlräumen durchsetzt, die beim Abblenden farblos erscheinen. Blaue Ultramarine haben eine bläuliche Grundmasse mit weniger zahlreichen Hohlräumen durchsetzt.

Meine Beobachtungen stimmen nicht mit den von Knapp gemachten überein, welcher das schwarze Glas als farblos bezeichnet, das von einem fein verteilten trübenden Körper durchsetzt sei, der tiefschwarze Farbe habe und bei auffallendem Licht fahles Aussehen mit metallischem Glanze zeige. Offenbar ließ sich Knapp durch die Gaseinschlüsse der Hohlräume, die ich oben erwähnte, täuschen. Von mir untersuchte schwarze Gläser waren, unter dem Mikroskope betrachtet, homogen, meist blaugefärbte Gläser, die sich in polarisiertem Lichte bar aller Kristalleinschlüsse erwiesen.

Auf Grund der Knappschen Beobachtungen, daß blaues Borglas bei fortgesetztem Schmelzen in der Weißglut nochmals schwarz werde, eine Erscheinung, die ich niemals beobachtet habe, weist Guckelberg in seiner Abhandlung[10]) auf den eigenartigen Zusammenhang des Borglases mit geschmolzenen Ultramarinmassen hin, die in solchem Zustande keinen Farbstoff mehr darstellen. Gukkelberg beschreibt das blaue Borglas als farbloses, mit zahlreichen Bläschen ausgestattetes, in deren Hohlräumen ein feiner schwarzer Körper abgelagert sei, den er spiegelnd fand. Diese Erscheinung erweckte sein besonderes Interesse, da ihm diese gemachten Beobachtungen analog erschienen mit den von Zirkel und Vogelsang beobachteten Mikrostrukturen des Noseans und Hauyns einerseits und des Avanturins und analoger Gläser andererseits. Die von mir beobachteten schwarzen Gläser zeigten niemals Einschlüsse in den Gasblasen, und niemals konnte ich eine Analogie mit Nosean, Hauyn oder Lazurstein finden. Infolgedessen läßt sich die Färbung des Borultramarins nicht ohne weiteres auf optischer Grundlage erklären.

Wiewohl blauer und schwarzer S in der Literatur[11]) beschrieben ist, so können die Angaben

---

[9]) J. Soc. Chem. Ind. **16**, 219—223 (1897). Z. anorg. Chem. **20**, 155 (0000).

[10]) Liebigs Ann. 1882, 213.

[11]) Den Wöhlerschen blauen S erhält man beim Fällen einer $FeCl_3$-Lösung mit H_2S-Wasser. Nach gemachten Erfahrungen wäre hinzuzufügen, daß die Fällung nur dann gelingt, wenn das H_2S-Wasser einigermaßen konzentriert ist, und im Überschusse beigegeben wird. Bei Einleitung eines sehr raschen H_2S-Stromes in die Eisenchloridlösung fällt nur gewöhnlicher Schwefel. Bisher ist niemals der Beweis geführt worden, daß die entstandene, rasch vergängliche blaue Färbung von S herrührt. Die Färbung, die nur wenige Sekunden in ursprünglicher, tiefblauer Nuance besteht und sodann unter Abscheidung von S lichter wird, um schließlich vollkommen zu verschwinden, könnte auch einer unbeständigen Eisenverbindung zukommen, da Fe bekanntlich die Tendenz zeigt, in gewissen Verbindungen mit blauer Farbe aufzutreten. Rhodankalium nimmt beim Erhitzen in der Rotglut eine blaue Farbe an, welche beim Abkühlen wieder verschwindet, welche Nöllner, dem durch Dissoziation ausgeschiedenen blauen S zuschreibt. (Michaelis I, 544.)

Beim Studium von Färbungen von Phosphorsalzschmelzen beobachtete ich, daß diese durch Sulfide blau gefärbt werden können, ihre Farbe aber nur bei bestimmten Temperaturen entsteht. Entwässert man in einem Porzellantiegel Phosphorsalz, trägt Na_2S und P_2O_5 ein, so kann bei einem bestimmten Verhältnisse der Substanzen, das sich der Flüchtigkeit des P_2O_5 wegen nicht zahlenmäßig feststellen läßt, die Schmelze bei einer Temperatur von ca. 900° eine schöne himmelblaue bis indigoblaue Färbung erlangen, die beim Abkühlen beständig leichter wird und schließlich vollständig verschwindet. Neuerliches Erhitzen wiederholt diese Erscheinung. Dieser Versuch hat gewisse Ähnlichkeit mit der Farbenveränderung des Sulfocyan-

Digitized by Google

von Wöhler, Magnus, Knapp usw. nicht ohne weiteres bestätigt werden, und ist die Existenz dieser Modifikation unbewiesen, überdies läßt sich S als solcher aus Borultramarin durch kein für den S sonst übliches Lösungsmittel extrahieren, außerdem widerspräche auch zum Teil die relativ bedeutende Feuerbeständigkeit der Annahme, daß elementarer S das färbende Prinzip im Borultramarin sei.

Da die Ansicht herrscht, daß zur Herstellung des blauen und grünen Tonerdeultramarins Luft unumgänglich notwendig sei, so wurden Versuche angestellt, ob diese auch zur Herstellung des blauen Borultramarins erforderlich wäre. Nach vorgenommenen Experimenten ergab sich, daß man in der Reduktionsflamme mit Hilfe von Borax, Na_2S und Borsäure blaue Perlen erzeugen könne, während die Oxydationsflamme diese entfärbe. Die zur Gewinnung des blauen Borultramarins erforderlichen wasserfreien Substanzen ergeben unter Zuleitung von Kohlensäure sowie Stickstoff bzw. in evakuierten Glasröhren, auf die zur Ultramarinbildung erforderliche Temperatur erhitzt, ein tiefblaues Produkt. Mithin ist zur Bildung des blauen Ultramarins die Gegenwart von Luft nicht erforderlich.

Leitet man über ein Gemisch von entwässertem Borax und Borsäureanhydrid, im Verhältnisse gemischt, wie es zur Herstellung des Ultramarins verwendet wurde, getrocknetes Schwefelwasserstoffgas bzw. Schwefelkohlenstoff in kontinuierlichem Strome, so zeigt sich beim Erhitzen der Schmelze eine herrliche azurblaue Färbung, die mit der Dauer der Glühoperation dunkle und gleichfarbige Gläser erzielen läßt, wie bei der Synthese auf bekannte Art.

Die Lösung der Gläser im Wasser, die im Schwefelkohlenstoffe hergestellt werden, gelingt nur zum Teile, fein verteilter S ist in der Lösung suspendiert; die Farbe dieser blauen Gläser ist in diesem Falle häufig gelblichgrün. Beim Filtrieren der Lösung hinterbleibt im Filter Kohle und Schwefel. Bei Borultramarinen, die in Schwefelwasserstoff hergestellt werden, fehlen im allgemeinen unlösliche Rückstände. Schwefelsäure fand sich nie in größeren Mengen vor, mithin dürfte dieser keine Rolle bei der Ultramarinbildung zukommen.

Um der Frage über die färbende Verbindung im Ultramarin näher zu treten, mögen die Gruppen Na_2O und B_2O_3 genauer ins Auge gefaßt werden. Bei einer Substitution des O durch S entstünde aus dem Na_2O das Na_2S, aus dem B_2O_3 das B_2S_3. Dem Na_2S ist eine Blaufärbung kaum zuzuschreiben, da dieses, für sich in Boraxschmelzen eingeführt, keine Blaufärbung bewirkt. Wäre eine Substitution des O in B_2O_3 anzunehmen, so könnte B_2S_3 in Boraxschmelzen eingeführt, eine dem Borultramarin analoge Färbung hervorrufen. Bei jeder Substitution des O im Borate durch S wäre eine Erklärung gegeben, warum trotz des Luftabschlusses die Oxydationsprodukte des S im Ultramarin sich vorfinden. Die Sulfitreaktion[12]) wäre eine mit der Substituierung des O des Borates durch S parallel laufende Nebenreaktion.

Schmilzt man B_2S_3 mit Na_2O zusammen, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen, eine rötlichbraune bis schwärzliche Masse.

Ein ähnliches Produkt erhält man beim Erhitzen von B_2S_3[13]) mit elementarem Natrium in evakuierten Röhren, wobei sich gleichzeitig weiße Sublimate an den kälteren Enden des Rohres bilden. Führt man B_2S_3 in eine entwässerte Boraxschmelze bei Abhaltung des Luftsauerstoffes ein, so färbt sich bei geringen Zugaben die Schmelze orange, fügt man so viel B_2S_3 hinzu, bis die Zusammensetzung des Triborates erreicht ist, so entsteht eine schwärzliche Masse.

Daher könnte man annehmen, daß beim blauen Borultramarin nur eine teilweise Substitution des O der Säure erfolgt sei. Diese Annahme wäre mit den Ansichten von Dollfuß und Goppelsröder in Einklang zu bringen, die es für wahrscheinlich halten, daß Kieselsäuretonerdeultramarine Tonerde-

kaliums, dessen Blau in der Rotglut erscheint, beim Abkühlen wieder verschwindet.

Knapp glaubt an die Existenz einer schwarzen S-Modifikation, die Schmelzen wie Cyankalium, NaCl usw. blau zu färben vermöge. Allein die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Erzeugung des schwarzen S gestatten nicht, die angegebene Form zu fassen.

[12]) Nur die Annahme, daß Natriumsulfit das im entwässerten Zustande unter Luftabschluß bei Temperaturen etwas über 450° nach der Gleichung $4\ Na_2SO_3 = Na_2S + 3\ Na_2SO_4$ zerlegt wird, in eine Boraxschmelze eingeführt, resistenter wäre, würde die Sulfitreaktion von Borultramarinen, die im getrockneten Schwefelwasserstoffstrome hergestellt wurden, erklären. Im Gegenfalle müßte angenommen werden, daß das im blauen Borultramarine enthaltene Sulfid nicht nach den allgemein üblichen Methoden völlig ausfällbar wäre.

[13]) Das B_2S_3 stellte ich mir nach den drei in der Literatur beschriebenen Methoden her. Durch Verbrennen von amorphem B in S-Dampf, durch gelindes Erhitzen von B in getrocknetem kontinuierlichem H_2S-Strome und aus B_2O_3 und C mit S_2C. Berzelius (Pogg. Ann. **2**, 145, Wöhler und Deville (Ann. Chim. [3] **52**, 90; Liebigs Ann. **105**, 72; Fremy (Ann. Chim. (3) **38**, 312; Compt. r. d. Acad. d. d. sisences Cr. **35**, 27, 36, 178; Liebigs Ann. **84**, 227; J. 341 [1852]; 327 [1852]).

Die einfachste Methode ist wohl die der Herstellung des B_2S_3 aus amorphem B durch Glühen desselben im H_2S-Strome. Einige ermittelte Eigenschaften des B_2S_3 mögen angeführt werden. Die seidenglänzenden Nädelchen zeigen unter dem Mikroskope farbloses Aussehen, enthielten zahlreiche Gasblasen, die bei Kristallgebilden rascher Entstehungsweise häufig bemerkt werden können. In Mandelöl gebettet, hellen sich diese auf, die Gasräume verschwinden. Die Kristallmasse hat einen vom Öle nur wenig verschiedenen Brechungsexponenten, den Habitus langgestreckter Nadeln, die teils verzerrt und verbogen erscheinen. Die Untersuchung im polarisierten Lichte wurde mit einem Fueßschen Mikroskope, Obj. 4, 7, Occ. 2, beiläufig 75- bzw. 240facher Vergrößerung vorgenommen. Die geraden, nicht verzogenen Kriställchen zeigen alle Doppelbrechung mit gerader Auslöschung, die verbogenen weisen Störungen auf und löschen schief aus. Untersuchungen mit dem Gipsplättchen ergaben in der Längsrichtung die geringste Elastizität. Wiewohl die Kristallform für konoskopische Untersuchung zu klein ist, so kann nach dem angeführten Verhalten das tesserale, monokline und rhombische Kristallsystem ausgeschlossen werden.

Digitized by Google

silikate sind, in welchen ein Teil des O durch S ersetzt ist[14]).

Auf die Frage, welches Borat die Blaufärbung erzeuge, gibt die Analyse eines kieselsäurefreien Ultramarins Auskunft. Zur Herstellung wurde nur die möglichst geringste Borsäure, die zur Bildung der blauen Farbe erforderlich ist, hinzugesetzt. Die Analyse ergab[15]):

22,95% Na_2O,
76,78% B_2O_3,

ein Borat, daß als Triborat, $Na_2O.3B_2O_3$ anzusehen ist.

Glüht man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Pentaborate der Reihe nach im H_2S- bzw. CS_2-Strome, so kann man konstatieren, daß erst Triborate die Blaufärbung geben, jedoch aus Tetraboraten sich besonders schöne Gläser erhalten lassen.

Für diese Versuche eignen sich auch mit Vorteil Kaliumborate, und erzielte ich die tiefsten Färbungen mit einem Borate von der Zusammensetzung 23,86% K_2O, 76,14% B_2O_3[16]).

Borate, die im allgemeinen durch Schwefel blau gefärbt werden, erhalten, im Schwefelwasserstoffstrome geglüht, eine Blaufärbung, die bei fortgesetzter Behandlung dunkler und schließlich schwarz wird. Die Sulfit- und Sulfidreaktion dieser schwarzen Gläser ist stärker als in dunkelblauen Ultramarinen.

Da Bor und Aluminium verwandte Elemente sind und beide in die dritte Gruppe des periodischen Systems der Elemente eingereiht erscheinen, ist eine innige Beziehung ihrer Ultramarine anzunehmen.

---

14) Veröff. ind. Ges. Mülh. **45**, 193 (1875). Dingl. Journ. **220**, 337, 481 (1875).

15) Einwage
0,4134
0,2171 Na_2SO_4: 22,94% Na_2O,
Einwage 0,6870
15,40 ccm KOH
J(KOH) 0,9787 76,78% B_2O_3.

16) Einwage
0,4506
4,50 ccm H_2SO_4
(J 0,50684 auf normal
2,28078) d. i. 23,86% K_2O.

Gelegentlich des Umschmelzens dieses Borates in einem völlig reinen Platintiegel wurde bei Anwendung einer Leuchtgasflamme eine ausgesprochene Blaufärbung erhalten. Das verwendete Borat war nach vorgenommener Analyse völlig frei von fremden Substanzen. Da wiederholte Versuche mit Leuchtgas dasselbe Resultat ergaben, bei Verwendung eines B a r t h e l schen Spiritusbrenners diese Erscheinung nicht zeigten, so konnte nur der Schwefelgehalt des Leuchtgases Ursache der Verfärbung sein.

Die Mengen des aufgenommenen Schwefels durch Gewichtszunahme zu ermitteln, ergaben keine völlig zuverlässigen Zahlen, da Borate beim starken Glühen einen Gewichtsverlust zeigen, um so mehr, als die Operation in diesem Falle viele Stunden fortgesetzt werden muß. Vgl. diesbezüglich die Angaben von S i g m u n d W a l d b o t t, Ann. Soc. **16**, 410—418 (000); Chem. Centralbl. 1894, II, 268; D a m m e r N. IV, 666 [1903]. Entwässerter Borax erleidet beim Erhitzen einen Gewichtsverlust, der von der Oberfläche abhängig und der Erhitzungszeit annähernd proportioniert ist.

Beide erscheinen als homogene Körper, die mit, HCl versetzt, H_2S entwickeln und hohe Temperaturen nicht ohne Entfärbung ertragen können. Oxydationsprozesse, wie Schmelzen im Sauerstoffstrome sowie Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat bewirken Entfärbung; Glühen im Wasserstoffstrome wirkt auf beiderlei Ultramarine bei niederen Temperaturen analog, endet bei den höchsten Temperaturen mit der Zerstörung des Farbstoffs bei den Borultramarinen. Auch durch naszierenden Wasserstoff und andere Reduktionsmittel werden beiderlei Ultramarine zerstört.

Die Entstehung der Blaufärbung bei Borultramarinen beginnt bei einer Temperatur von etwa 700°, welche Temperatur nach G u i m e t s Untersuchungen auch jene ist, bei welcher die Färbung der Aluminiumultramarine beginnt.

R. H o f f m a n n ist der Ansicht, daß bei der Umwandlung der Aluminiumultramarinmasse in blaues Ultramarin eine innere Umlagerung des Schwefels stattfindet, die er auf einen inneren Oxydationsvorgang zurückführt. G u c k e l b e r g e r wies in seiner Abhandlung darauf hin, daß es überflüssig sei, Na_2S zur Bildung des Kieselsäuretonerdeultramarins heranzuziehen, und gibt dem Schwefel eine intraradikale Stellung. Nach B r ö g g e r - B ä c k s t r o m ist das Ultramarin eine Sodalithverbindung mit verketteten Schwefelnatrium-Aluminiumgruppen.

Einer besonderen Verkettung des Schwefels und der Ansicht, daß Schwefel nicht als elementarer Schwefel oder Na_2S im Ultramarin auftritt, widersprechen die Reaktionen des Borultramarins nicht, im Gegenteil sind sie eine Stütze der Annahme, daß Natriumsulfid und elementarer Schwefel als solche nicht im blauen Ultramarin als wesentliches Prinzip vorhanden sind.

Das im Kieselsäure-Aluminiumultramarin auftretende Sulfat, sowie Thiosulfat, ist nach dem Verhalten des Borultramarins zu schließen, als Verunreinigung anzusehen. Die Sulfite im Borultramarin können zum Teile bei der Substitution des Sauerstoffs entstanden sein. Wasser, sowie die Gegenwart von Luft spielt für die Erzeugung der Borultramarine keine Rolle.

Zum Schlusse meiner Abhandlung statte ich Herrn Hofrat Prof. Dr. W i l h e l m G i n t l für seine bereitwilligen Ratschläge besten Dank ab, sowie ich auch Herrn Prof. O t t o G r a s in Prag für die Unterstützung bei der Ausführung mancher Operationen bestens danke.

E l b o g e n, im Februar 1906.

Ein Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan.

Von Dr. phil. F. MICHEL, Staßfurt.

(Eingeg. d. 4./5. 1906.)

Dadurch, daß man Acetylen bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur in Brom einleitet, welches von einer Schicht Wasser bedeckt ist, läßt sich bekanntlich eine Anlagerung des Broms

Digitized by Google

an das Acetylen glatt herbeiführen. Das im wesentlichen aus s-Tetrabromäthan bestehende Produkt ist nach dem Entsäuern durch Schütteln mit verd. Natronlauge und dem Entwässern mit Chlorcalcium genügend rein, um vermöge seines hohen spez. Gew. (2,96) zur Trennung von Mineralien und dgl. auf Grund der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte zu dienen. Als geeignetes Verdünnungsmittel für diesen Zweck hat sich Terpentinöl erwiesen.

Die analoge Chlorverbindung $CHCl_2—CHCl_2$ läßt sich hingegen durch direkte Vereinigung von Acetylen und Chlor nicht darstellen, da unter gewöhnlichen Verhältnissen die beiden Gase bei ihrer Mischung explodieren, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von molekularem Kohlenstoff. Man ist daher auf die Benutzung eines Chlorüberträgers angewiesen. Als solcher diente im vorliegenden Fall bisher ein Gemisch von Äthylenchlorid und Aluminiumchlorid (Mouneyrat, Bll. Soc. chim. Paris [3] **19**, 447—452 [1898]), ferner Antimonpentachlorid (Berthelot und Jungfleisch, Liebigs Ann., Suppl. **7**, 253—254 [1871]; ferner Sabanejeff, Liebigs Ann. **216**, 262 [1883]).

Die für die Technik wertvollen Eigenschaften des Acetylentetrachlorids, hauptsächlich sein Lösungsvermögen für gewisse Substanzen, gaben die Veranlassung, ein Verfahren zu suchen, welches der eben genannten, kostspieligen Chlorüberträger nicht bedarf. Ein solches wurde auf Grund folgender Erwägungen gefunden.

Das Acetylentetrachlorid läßt sich betrachten als ein Homologes des Tetrachlorkohlenstoffs, da die Moleküle dieser beiden Körper um : CH_2 differieren. Letzteren kann man aber, außer durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Antimonchlorid (Hofmann, Liebigs Ann. **115**, 264 [1860]), darstellen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelchlorür bei Gegenwart von Eisenpulver (D. R. P. 72 999): $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$. Es wurde daher versucht, in dieser Reaktion den Schwefelkohlenstoff durch das ebenfalls stark endothermische Acetylen zu ersetzen, indem in ein zum Sieden erhitztes Gemisch von Schwefelchlorür mit etwa 1—2% Ferrum reductum trockenes Acetylengas eingeleitet wurde. Da die Bildung sehr reichlicher Mengen von Hexachloräthan nachgewiesen werden konnte, ergab sich, daß nicht allein die beabsichtigte Anlagerung von Chlor an das Acetylen, sondern auch eine Substitution der beiden Wasserstoffatome herbeigeführt worden war. Schwefelchlorür allein, ohne Zusatz von Eisenpulver, erwies sich unwirksam als Chlorüberträger. Es wurde daher folgender Versuch ausgeführt:

In ein Gemisch von Schwefelchlorür mit 3% Ferrum reductum wurde Chlor eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 60% festgestellt werden konnte, dann das Gemisch, nach Entfernung des im Apparat vorhandenen freien Chlors, bei Zimmertemperatur mit Acetylen nahezu gesättigt. Das dickflüssige Reaktionsprodukt wurde aus einem auf 140° erhitzten Chlorcalciumbade unter einem Druck von 150 mm Quecksilber abdestilliert, das gelbe Destillat zur Zerlegung beigemengten Schwefelchlorürs längere Zeit mit Wasser geschüttelt und zuletzt mit Wasserdampf abgetrieben. Nach der Trennung des übergegangenen farblosen Öls von der darüberstehenden Wasserschicht und dem Trocknen mit Chlorcalcium konnte durch fraktionierte Destillation s-Tetrachloräthan abgeschieden werden.

Diese Versuche bilden die Grundlage für die nachstehend beschriebenen Darstellungsverfahren, welche dem Salzbergwerk Neustaßfurt durch Patente geschützt sind.

s-Tetrachloräthan.

In ein Gemisch von Schwefelchlorür mit etwa 1% seines Gewichtes Ferrum reductum leitet man Chlor, dann, nach Verdrängung der unabsorbierten Reste dieses Gases durch Kohlendioxyd, einen durch Chlorcalcium getrockneten Strom von Acetylen. Einen Teil der hierbei entstehenden Reaktionswärme beseitigt man durch gelinde Kühlung, so daß die Temperatur des Gemisches nicht über 40° steigt. Sobald die Absorption an Lebhaftigkeit nachläßt, unterbricht man das Einleiten des Acetylens, entfernt die im Apparat noch vorhandenen Reste dieses Gases durch einen Strom von trockenem Kohlendioxyd und leitet dann Chlorgas in das Reaktionsgemisch. Nachdem so die Mischung zur Aufnahme von neuen Mengen Acetylen befähigt worden ist, verdrängt man das im Absorptionsapparat vorhandene, nicht absorbierte Chlor durch Kohlendioxyd und leitet unter Regulierung der Temperatur Acetylen ein. Dieses wechselweise Einleiten der beiden reagierenden Gase setzt man so lange fort, bis die Absorption an Lebhaftigkeit zu wünschen übrig läßt.

Um das erhaltene Produkt aufzuarbeiten, sättigt man es zuletzt annähernd mit Acetylen, so daß nur noch ein geringer Gehalt von Schwefelchlorür vorhanden ist. Nachdem man diesen durch anhaltendes Schütteln mit Wasser beseitigt hat, treibt man das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf ab. Das übergegangene schwere Öl wäscht man mit verdünnter Sodalösung, trennt es mechanisch von dieser, trocknet es mit Chlorcalcium und zerlegt es durch fraktionierte Destillation in seine Bestandteile: s-Tetrachloräthan (Kp. 147°), Pentachloräthan (Kp. 159°) und Hexachloräthan (F. u. Kp. 186°); die beiden letztgenannten sind nur in relativ geringer Menge vorhanden. Im „Vorlauf" findet sich Trichloräthylen (Kp. 88°)

Hexachloräthan.

Man leitet durch ein in gelindem Sieden befindliches Gemisch von Schwefelchlorür mit etwa 1 bis 2% Ferrum reductum, welches in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben enthalten ist, trockenes Acetylen ein. Daß hierbei eine Reaktion stattfindet, gibt sich äußerlich schon dadurch zu erkennen, daß in der ganzen Flüssigkeit feine Gasbläschen aufsteigen. Sobald die Einwirkung nachläßt, verdrängt man die im Absorptionsapparat vorhandenen Gase durch Kohlendioxyd und leitet in die heiße Flüssigkeit so lange Chlor ein, bis sich gelbe Dämpfe zeigen, welche durch den Kühler nicht mehr vollkommen verdichtet werden können. Nach Verdrängung der im Apparat befindlichen Gase

Digitized by Google

durch Kohlendioxyd wird wieder Acetylen eingeleitet und so fort.

Um aus dem Gemisch das Hexachloräthan abzuscheiden, läßt man zuletzt so viel Chlor absorbieren, daß aller Schwefel in Schwefelchlorür übergeführt ist. Die noch heiße Flüssigkeit gießt man von der zum Teil an der Gefäßwandung haftenden schwarzen, amorphen Ausscheidung ab und läßt sie erkalten. Hierbei kristallisiert ein Teil des Hexachloräthans aus, den man gut absaugt und zwischen Fließpapier preßt. Die Mutterlauge wird nach Zusatz von etwas Eisenpulver am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und wieder, wie oben beschrieben, wechselweise mit Acetylen und Chlor behandelt. Aus dem heiß abgegossenen Reaktionsprodukt scheiden sich neue Mengen von Hexachloräthan ab, das man ebenfalls durch Absaugen und Abpressen gewinnt. Dieses Verfahren kann man öfters wiederholen. Um die schließlich verbleibende Mutterlauge aufzuarbeiten, destilliert man einen Teil des darin enthaltenen Schwefelchlorürs ab, um eine Anreicherung an Hexachloräthan herbeizuführen, so daß beim Erkalten des Rückstandes neue Kristallabscheidungen stattfinden.

Um das so erhaltene rohe Hexachloräthan zu reinigen, sublimiert man es im Wasserdampfstrom, indem man als Kühler und gleichzeitig als Vorlage zweckmäßig einen großen Rundkolben benutzt. Das Sublimat wird durch Absaugen und Abpressen von Wasser befreit und aus Alkohol umkristallisiert.

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

B. Fischer. Einiges über Sterilisation und ihre Anwendung in der Apotheke. (Apoth.-Ztg. **21**, 179—181. 7./3. 1905. Berlin.)

Verf. bespricht das Sterilisieren von Flüssigkeiten in Apotheken und empfiehlt für Mengen bis zu ca. 200 ccm die Verwendung von Infundierbüchsen mit durchlöchertem Unterteil und zylinderförmigem Aufsatz. Eine solche Vorrichtung stellt einen Sterilisierapparat einfachster Konstruktion für strömenden Wasserdampf vor. Als Flaschenverschluß empfiehlt er Gummiplatten nach Soxleth und mit Mull unterlegte und mit Pergamentpapier überbundene Wattepfropfen. Für Flüssigkeitsmengen von ca. 1 ccm empfiehlt er — im Text näher beschriebene, eigens dazu ausgezogene Glasröhren, Ampullen —, die mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt, zugeschmolzen und durch einstündiges Erhitzen im strömenden Wasserdampf oder Kochen in einer Schale mit Wasser — erforderlichen Falles Kochsalzlösung — sterilisiert werden. *Fritzsche.*

Utz. Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser. (Chem.-Ztg. **30**, 299—300. 4./4. 1906. Würzburg.)

Da die Filtration des Wassers durch Papier Fehlerquellen einschließt, wird für die Untersuchung trüber Wässer die Verwendung des Neubauer-Tiegels empfohlen. Das Filtrat dient zur Bestimmung der oxydierbaren Stoffe, während der Tiegelinhalt nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen und gegebenenfalles weiter untersucht werden kann. Zweckmäßig werden die suspendierten Bestandteile zuerst absitzen gelassen und erst zuletzt in den Tiegel gebracht, um die Filterschicht nicht vorzeitig zu verstopfen. *C. Mai.*

Bruno Domenico. Über die Anwendung der Bierhefe in der Therapie. Klinisch-therapeutische Studie. (Zentralbl. f. Stoffw.- u. Verdauungs-Krankh. **6**, 000. Nov. 1905. Cervinara.)

Von sämtlichen Bierhefepräparaten gibt Verf. wegen der gleichmäßigen, therapeutischen Wirkung und der Haltbarkeit in Pulverform der „Trygase-Riedel" den Vorzug. In allen 14 erwähnten Krankheitsfällen verschiedenster Art — Furunkulosis, chronische Bronchitis, Diabetes usw. — hat Verf. günstige Erfolge zu verzeichnen. Verf. erblickt vor allem darin einen Vorteil, daß es durch Trygasezufuhr Diabetikern ermöglicht wird, eine gewisse Quantität kotbildender Substanzen, vor allem Brot, zu genießen, weil sich durch die Hefe ein Teil der Kohlenhydrate umsetzen läßt. Der Gebrauch von Bierhefe als Medikament hat sich als absolut unschädlich erwiesen. *Fritzsche.*

Sartorius. Zur Aufbewahrung der Blutegel. (Apothekerztg. **21**, 7. 3./1. 1906. Marburg.)

Verf. erblickt günstige Lebensbedingungen für Blutegel darin, daß man sie in einer weithalsigen, 3—5 l fassenden hellen Glasflasche aufbewahrt, die zu $^{9}/_{10}$ mit Leitungswasser gefüllt ist und gleichzeitig mehrere hühnereigroße, mit Algen bewachsene Steine aus fließendem Gewässer enthält. Die Flasche ist mit Leinwand oder Gaze zu verschließen und an einen hellen Ort ans Fenster zu stellen. Die Pflanzen entwickeln so viel Sauerstoff, als die Blutegel zum Leben gebrauchen, und verwenden ihrerseits wieder alles, was die Egel abgeben. Im Verlauf von sieben Monaten war ohne Wasserwechsel kein einziger gestorben. *Fritzsche.*

Dr. C. Wulff. Natrium arsenicicum. (Apothekerztg. **20**, 1025—1029. 15./12. 1905.)

Verf. tritt für die Aufnahme von Natriumarseniat an Stelle der Arsensäure ins Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuche ein. Er erinnert daran, daß die verschiedensten Pharmakopöen bisher kein einheitliches Präparat hierin führen. Es steht jedoch nach dem Brüsseler Kongreß zur Vereinheitlichung der Vorschriften für starkwirkende Arzneimittel, im Jahre 1902, eine einheitliche Vorschrift in Aussicht. Hierzu schlägt Verf. vor, nicht das wasserfreie, sondern das 7 Mol. Kristallwasser haltige Salz — $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$ — aufzunehmen, weil ersteres hygroskopisch, letzteres dagegen unter normalen Temperatur- und Luftverhältnissen durchaus beständig ist. Auch tritt Verf. für eine einheitliche Prüfungsvorschrift dieses Präparates ein. Er bringt die jodometrische Methode, wie sie bereits im Ergänzungsbuche für die Natriumarseniatlösung vorgesehen ist, in Vorschlag. *Fritzsche.*

Digitized by Google

H. Cormimboeuf. Bestimmung von Jod in Jodthymol. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 453—454. 15./12. 1905.)

Thymoljodide (Aristole) des Handels enthalten sehr wechselnde Mengen — 15—45% — Jod und oft erhebliche Mengen Chlor. Der Verf. bestimmt die Halogene wie folgt. 0,5 g Thymoljodid werden mit 3 g reiner, calcinierter Soda innig gemengt und in einem Nickel- oder Platintiegel langsam zum Schmelzen erhitzt. Man löst die Schmelze in Wasser, filtriert von unverbrannter Kohle ab, versetzt das Filtrat mit der Hälfte seines Volumens Ammoniak und fällt mit überschüssigem Silbernitrat. Das Jodsilber wird in üblicher Weise weiter behandelt. Im Filtrat vom Jodsilber fällt man das Chlorsilber durch Ansäuern mit Salpetersäure. *V.*

H. Blau. Das p-Phenylendiamin. Technisch-pharmazeutische Studie. (Separatabdruck a. d. Zeitsch. des Allg. Österr. Apoth. Ver. **1**, 00 [1906].)

p-Phenylendiamin findet sich als technisches Produkt unter dem Namen „Ursol" im Handel. Je nach seiner Provenienz bildet es wasserhelle Brocken oder grob kristallinische, unregelmäßige Klumpen von äußerlich schmutzig grauvioletter Farbe. Es ist ein unentbehrliches Färbematerial der Fellfärbereien und findet auch in der Kosmetik als nahezu ungefährliches Haarfärbemittel Verwendung. Ursolstaub übt lästige Reizwirkungen auf die Atmungsorgane aus, die Verff. mit Vorbehalt „der Blausäure" zuschreibt. Den Lösungen des p-Phenylendiamins kommt diese nachteilige Wirkung nicht zu. Durch Lösungen wird die Haut nur dann angegriffen, wenn eine Zersetzung des Diamins stattgefunden hat. Das für Färbereien etc. in Betracht kommende Zersetzungsprodukt ist nicht das Chinondiimid, sondern die Bandrowskische Base, $C_{18}H_{18}N_6$. Eine Chinondiimidgefahr besteht sonach für erwähnte Färbereien nicht. — Einen ungiftigen Ersatz für p-Phenylendiamin gibt es zurzeit noch nicht. Hingegen hat Verf. einen sicheren, leicht ausführbaren Nachweis des p-Phenylendiamins in seiner sogenannten Ligninreaktion aufgefunden, die darin besteht, daß Lösungen dieser Verbindung auf Holz oder holzfaserhaltigen Stoffen „ziegelrote Färbungen" erzeugen, die durch Säuren, besonders Essigsäure, verstärkt, durch Alkali aber verhindert werden. Die rote Farbe ist wochenlang beständig. Die Reaktionsgrenze liegt zwischen 1% und 0,002‰. *Fritzsche.*

Alfred Wöhlk. Zur Untersuchung des Urotropins (Hexamethylentetramins). (Z. anal. Chem. **44**, 765—766. Dezember 1905. [Mai 1905.] Kopenhagen.)

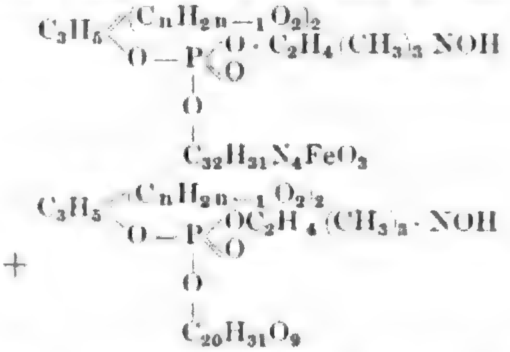
Verunreinigungen von Hexamethylentetramin in wässeriger Lösung durch Ammoniumsalze, Amide und Paraformaldehyd werden mittels des Neßlerschen Reagens an einer auftretenden gelbbraunen oder braunen Farbe oder an der Ausscheidung von Quecksilber erkannt. *Wr.*

M. Freund und **P. Horkheimer. Zur Kenntnis des Cytisins.** (Berl. Berichte **39**, 814—825. [8./7. 1905] 10./3. 1906. Frankfurt a. M.)

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über das Cytisin beschreiben die Verff. das β-Nitronitrosocytisin, das β-Nitrocytisin, das α-Nitrobromcytisin und das α-Nitronitrosobromcytisin. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dibromcytisin entsteht nicht Dibromnitrocytisin, sondern Dibromnitrosocytisin. Durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff in schwefelsaurer Lösung wird das Cytisin in die Base $C_{11}H_{20}N_2$, Tetrahydrodesoxycytisin oder kurzweg Hydrodesoxycytisin genannt, von dem zahlreiche Derivate beschrieben werden. Die Base enthält eine Imidgruppe und ein tertiär gebundenes Stickstoffatom. *pr.*

Gablin & Co. Über Neurämin. (Pharm.-Ztg. **51**, 77. 24./1 [1900]. Paris.)

Neurämin, eine aus je einem Teile Hämalin und Smilacin und zwei Teilen Lecithin bestehende Verbindung vom F. 128° und folgender Konstitution:



Neurämin stellt eine in Alkohol, Äther und Aceton leicht lösliche, homogene, wachsähnliche, braunrote Masse vor. *Fritzsche.*

Ernst Schmidt. Über Xanthinbasen. (Apothekerztg. **21**, 213—214. 17./3. 1906. Marburg.)

Verf. gibt einen kurzen Überblick über Arbeiten seines Institutes auf dem Puringebiete. Im Anschluß an Verf. Untersuchungen über Koffein und Theobromin stellte 1897 van der Sloten einige Homologe des Koffeins, das Äthyl-, Propyl- und Isobutyltheobromin und H. Pommerehne durch Methylierung von Xanthinsilber eine Xanthinbase dar, die mit „Pseudotheobromin" bezeichnet wurde, weil sie wohl in der Formel mit Theobromin, Theophyllin und Paraxanthin übereinstimmte, in ihren chemischen Eigenschaften aber davon abwich. — Von Alkyltheophyllinen wurden durch W. Schwabe das Äthyl-, N-Propyl-, Isopropyl- und Benzyltheophyllin hauptsächlich durch Alkylierung von Theophyllinkalium, bei Gegenwart von Alkohol, nach den von E. Schmidt für die Überführung des Theobromins in Koffein und von W. van der Sloten und H. Pommerehne für die Umwandlung des Theobromins in Homokoffeine angewendeten Verfahren gewonnen. Die Eigenschaften genannter Verbindungen sind folgende: 1. Äthyltheophyllin $= C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$, F. 154°, feine weiße, leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser lösliche Nadeln.

2. N-Propyltheophyllin $= C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$, F. 99—100°, kleine, wasserlösliche Nadeln. 3. Isopropyltheopyllin $= C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$, F. 140°, im übrigen wie bei 2. 4. Benzyltheophyllin $C_7H_7(C_7H_7)N_4O_2$, F. 158°, weiße, dem Koffein sehr ähnliche, in H_2O schwerlösliche Nadeln. In bezug auf die Eigenschaften der Salze erwähnter Verbindungen sei auf den Text verwiesen. *Fritzsche.*

Digitized by Google

C. G. Conkley. Über Stovain und dessen Anwendung. (Sonderabdruck aus Repert. d. prakt. Mediz. 1905, 1—3. Neu-York.)

Stovain ist salzsaures Dimethylaminobenzoyldimethyläthylcarbinol, F. 175°; Kristallform glänzende Nädelchen, löslich in absolutem Alkohol 1 : 5, Reaktion gegen Lackmus schwach sauer, gegen Methylorange neutral. Wässerige Stovainlösungen vertragen ein 20 Minuten andauerndes Sterilisieren bei 115°; von 120° ab beginnt die Spaltung des Stovains. Stovainlösungen riechen nach altem Fisch und schmecken bitter. Verf. verwendet Stovain als lokales Anästhetikum mit bald dem gleichen, bald besserem Erfolge als mit Kokain. *Fritzsche.*

David Howard. Chinarinden und deren Kultur. (J. Soc. Chem. Ind. **25**, 97—100. 15./2. [8./1.] 1906. London.)

Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die allmähliche Entdeckung und Erkennung des Wertes der Chinarinden bespricht Verf. die Verbreitung und Veredelung der Cinchonaarten. Rinden der Gattung Cinchona und Remgia kamen ursprünglich nur innerhalb einer ganz bestimmten Zone des östlichen Abhanges der südamerikanischen Andenkette vor, bis besonders die Spezies „C. succirubra und C. officinalis" unter manchen Schwierigkeiten nach Britisch-Indien, einem Lande ähnlicher klimatischen Verhältnisse verpflanzt und dort, wie auch später auf Ceylon, kultiviert wurden. Dem Engländer Sir C l e m e n t s M a r k h a m und dem Schotten M a c I v o r gebühren die Hauptverdienste hierbei. Der Erfolg war ein überraschender. Kultivierte Rinden enthielten oft 3—4 mal mehr an Alkaloiden als wilde; nämlich bis zu 10% und darüber, wobei der Alkaloidgehalt weniger von den Wachstumbedingungen, mehr von der Baumsorte abhängig ist. Stickstoffdüngung übt einen günstigen Einfluß auf die Alkaloidausbeute aus. Die Gewinnung erwähnter Rinden geschieht nach der Methode M a c I v o r s , die Bäume werden nicht gefällt, sondern es werden in etwa Einzollabständen Längsstreifen der Rinde unter tunlichster Schonung des Cambiums herausgeschnitten und danach getrocknet. Der so geschälte Baum wird zur Abhaltung von Licht und Luft mit Moos umwickelt und zunächst ein Jahr der Heilung überlassen, wonach die bei der ersten Schälung unberührt gebliebenen Rindenstücke ebenfalls entfernt werden können. Nach 2—3 Jahren ist bereits die neu entstandene Rinde wieder schälfähig. Der Sitz der Alkaloide ist im Rindenparenchym; Holz und Blätter enthalten kein Chinin. Stammrinden sind alkaloidreicher als Zweigrinden. Die zweite, regenerierte Rinde enthält ebenfalls mehr Alkaloide als die ursprüngliche natürliche; ferner bestehen auch noch Qualitätsunterschiede, besonders bei C. succirubra; während nämlich die erste Rinde vorwiegend Cinchonidin enthält, besitzt die zweite Rinde oft kein Cinchonidin, dafür aber Chinin. Der Chiningehalt kann auch durch geeignete Bastardbildung günstig beeinflußt werden. Verf. gedenkt dann der holländischen Chinarindenkultur auf Java. Er beschreibt, wie der englische Kaufmann L e d g e r von einem Indianer der Westküste Amerikas, namens Manuel, der seine Tat durch die Hand der eigenen Stammesgenossen mit dem Leben büßen mußte, eine stattliche Menge Samen eines der herrlichsten Bäume erhielt, diese zur Hälfte nach Britisch-Indien und zur Hälfte nach Java verkaufte. Nur auf Java glückte der Anbau der neuen Cinchona-Species, Cinchona Calisaya-Ledgeriana dank des Umstandes, daß der Samen in sehr geschickte Hände gelangte. Man erzielte damit auf Java die chininreichsten Rinden, mit 10% Chinin, die größten Dividenden 60% bei einer Jahresausbeute von ca. 12 000 000 M. Verf. erinnert weiter an die Überproduktion auf Java und das gewaltige Fallen der Preise. Heute aber ist England nicht mehr auf die javanische Rinde der Holländer angewiesen; es erhält jetzt kultivierte Calisayarinde der Anden, und Succirubrarinde aus Westafrika. Auch von der Kultur auf Jamaica verspricht man sich das Beste. Die synthetische Gewinnung des Chinins ist bisher mißglückt, einer dieser Versuche P e r k i n s führte anstatt dessen zur Entdeckung der Anilinfarben. An den Vortrag des Verfs. schloß sich eine Diskussion, auf die im Text verwiesen sei. *Fritzsche.*

P. van der Wielen. Extractum Chinae fluidum. (Apothekerztg. **21**, 46—47. 17./1. [1906]. Amsterdam.)

Verf. hat sich schon seit Jahren mit der Bereitung von Extractum Chinae fluidum beschäftigt. Bereits 1903[1]) hat er eine Vorschrift hierüber veröffentlicht, wonach die Chinarinde mit einer Menge Salzsäure extrahiert wird, die zur Zerlegung der in der Chinarinde vorhandenen Salze erforderlich ist; einer Menge also, die die Verbindungen der Alkaloide mit organischen Säuren in die Chlorhydrate umwandelt und in Lösung bringt. Die Methode zur Ermittlung der erforderlichen Menge HCl ist im Text ersichtlich. Die Darstellung des Chinaextraktes gestaltet sich kurz so: Das Chinarindenpulver wird mit Wasser, Glycerin und d e r b e r e c h n e t e n Menge HCl vier Stunden maceriert. Dann wird alles in einen Perkolator gebracht und nach erfolgtem Abtropfen der Rückstand wieder mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und weiter percoliert. Die Percolation wird solange fortgesetzt, bis mit 10%iger Natriumcarbonatlösung, besser NaOH-Lösung, keine Trübung erfolgt. Danach wird das Percolat im Vakuum zu einem Extrakte bestimmter Dichte eingedunstet. Im Extrakte ist die Alkaloidmenge, nach einer ebenfalls im Texte beschriebenen, sehr bequemen Weise zu bestimmen und danach das Extrakt dahin mit Spiritus, Wasser und Glycerin zu vermischen, daß das Extrakt 5% Alkaloid, 10% Glycerin und 10% Spiritus (90 Vol.-%) enthält. Ein gutes Chinaextrakt soll eine klare, braunrote, in Wasser klarlösliche oder nur wenig trübe Flüssigkeit sein, deren Trübung durch wenig HCl verschwindet. Die wässerige Lösung (1 : 10) soll gegen Kongopapier nicht sauer reagieren. *Fritzsche.*

A. Astruc und Pégurier. Methode zur Bestimmung von Pyramidon. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 302—303. 15./8. 1905.)

Für die quantitative Bestimmung von Pyramidon wenden die Verff. Pikrinsäure an und empfehlen

[1]) Pharm. Weekblad **40**, 638—650 [1903].)

Digitized by Google

folgendes titrimetrisches Verfahren: 0,231 g Pyramidon werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm $^1/_{20}$-n. Pikrinsäurelösung versetzt. Dann wird einige Minuten lang geschüttelt; darauf wird filtriert. 25 ccm des Filtrats versetzt man mit Phenolphtaleïn und titriert die überschüssige Pikrinsäure mit $^1/_{20}$-n. Lauge zurück. Sind n ccm Lauge verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt x an reinem Pyramidon aus der Gleichung x = (40—4n) . 5. *F.*

G. Patein. Eine neue Methode zur Untersuchung von Pyramidon. (Ann. chim. anal. appl. **10**, 337—340. 15./9. 1905.)

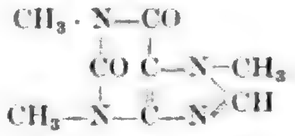
Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten von Antipyrin und Pyramidon gegen Formaldehyd; ersteres bildet ein schwerlösliches Kondensationsprodukt: Diantipyrinmethan, letzteres dagegen nicht. Ein Gemisch von 0,8 g Pyramidon und 0,2 g Antipyrin wurde mit 5 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure und 2 ccm 40%iger Formaldehydlösung versetzt und verschlossen 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 4 Stunden im Wasserbade bei 100° stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man noch 10 ccm Wasser und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu und läßt erkalten. Der entstandene Niederschlag — bei reinem Pyramidon entsteht keine Fällung, sondern die Flüssigkeit bleibt klar — wurde abfiltriert, gewaschen und gewogen; gefunden 0,18—0,2 g Kondensationsprodukt; berechnet 0,214 g. Das Filtrat wurde wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt; nach dem freiwilligen Verdunsten des Chloroforms blieben 0,8 bis 0,82 g reines Pyramidon zurück. Dies Verfahren ist für die meisten Zwecke genügend scharf. *F.*

G. Pégurier. Methode zur volumetrischen Bestimmung von Pyramidon und Antipyrin in Gemischen beider. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 392—393. 15./10. 1905.)

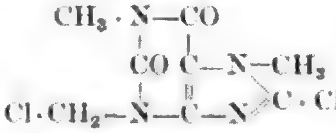
Pyramidon reagiert gegen Helianthin wie ein einbasischer Körper, während Antipyrin vollständig neutral reagiert. Man bestimmt zunächst die Summe beider Körper durch Titration mit Pikrinsäure nach A s t r u c und P é g u r i e r (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 302; Ref. diese Z. **19** 1097 [1906]). Dann löst man wieder 0,231 g der Probe in 10 ccm Wasser, fügt 2 Tropfen Helianthinlösung hinzu und neutralisiert genau mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure oder Schwefelsäure. Darauf titriert man weiter mit Pikrinsäure und Phenolphtaleïn wie bei der ersten Bestimmung. Aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen verbrauchten Pikrinsäuremenge ergibt sich der Gehalt an Pyramidon resp. Antipyrin. *F.*

Emil Fischer und Friedrich Ach. Verwandlung des Kaffeïns in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin. (Berl. Berichte **39**, 423—435. 10./2. [24./1.] 1906. Berlin.)

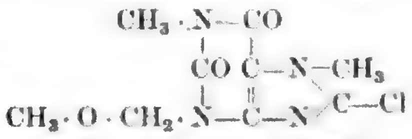
Wie bekannt, gehen Xanthin und dessen Methylderivate, Heteroxanthin, Paraxanthin, Theophyllin und Theobromin beim weiteren Methylieren in Kaffeïn über. Im folgenden handelt es sich um eine Rückgewinnung der letzterwähnten Produkte durch Abspaltung von Methyl aus Kaffeïn. Erwähnte Rückbildung geschieht auf folgende Weise: Durch Behandlung von Kaffeïn mit PCl_5 usw. entsteht, wie weiter unten kurz ausgeführt, Dichlorkaffeïn, das beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Formaldehyd und Chlorparaxanthin zerfällt. Dieser Prozeß durchläuft offenbar 2 Phasen: Zuerst entsteht 8-Chlorkaffeïn und durch weitere Aufnahme eines 2. Cl-Atomes an der in Stellung 3 befindlichen Methylgruppe das 3 - C h l o r m e t h y l - 8 - c h l o r p a r a x a n t h i n, kurz 3^1.8 - D i c h l o r k a f f e ï n, F. korr. 145—146°, Kristallform meist warzenartig verwachsene Nadeln; 3^1-Chlor im 3-Methyl. Das Chloratom jener Verbindung ist äußerst beweglich; durch Kochen mit Wasser erfolgt HCl-Abspaltung unter gleichzeitiger Formaldehydentwicklung (Methylenaustritt). Endprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute das 8 - C h l o r p a r a x a n t h i n, dessen Verwandlung in P a r a x a n t h i n längst bekannt ist. — A l k o h o l e wirken milder auf 3^1.8-Dichlorkaffeïn als Wasser; in methylalkoholischer Lösung tritt an Stelle eines Cl-Atomes Methoxyl, es resultiert 3^1 - M e t h o x y - 8 - c h l o r k a f f e ï n, F. korr. 130—131°, Kristallform aus Methylalkohol feine, glänzende Nadeln. — D i c h l o r k a f f e ï n entsteht auch durch Einwirkung f r e i e n Chlors; von 160° an entsteht hauptsächlich obiges 3^1.8-Dichlorkaffeïn, bei ca. 100° das davon in vieler Hinsicht abweichende Isomere 7^1.8 - D i c h l o r - k a f f e ï n, das beim Kochen mit Wasser die Gruppe $CClH_2.CH_2$ als HCl und HCHO verliert, sich in 8 - C h l o r t h e o p h y l l i n verwandelt und schließlich — wie bekannt — zu T h e o p h y l l i n reduziert werden kann. — Das 7^1.8-Dichlorkaffeïn liefert durch Einwirkung von Natriumäthylatlösung 7^1.8 - D i ä t h o x y k a f f e ï n, F. korr. 125—126°. — Kaffeïn, mit einem Überschuß von Chlor behandelt, gibt chlorreichere Verbindungen als die bisher erwähnten; so verwendet man am besten eine Auflösung von Chlor in Phosphoroxychlorid bei 160° zur Gewinnung von T e t r a - c h l o r k a f f e ï n, $C_8H_6N_4O_2Cl_4$, F. korr. 129 bis 130°, das bei längerem Kochen mit Essigsäure reichlich C h l o r x a n t h i n neben Formaldehyd und Salzsäure liefert, woraus Verff. schließen, daß alle 3 Methylgruppen des Kaffeïns Cl aufgenommen haben; übereinstimmend hiermit ist die Verwandlung des Tetrachlorkaffeïns durch Erwärmen mit Natriummethylatlösung in ein T e t r a m e t h - o x y k a f f e ï n, $C_{12}H_{18}N_4O_6$, F. korr. 119—121°, umwandeln läßt. Durch sukzessive Abspaltung von Methyl mit Hilfe der Chlorverbindungen ist es also jetzt möglich, aus dem Kaffeïn z w e i D i - m e t h y l x a n t h i n e (Paraxanthin und Theophyllin), e i n M o n o m e t h y l x a n t h i n (Heteroxanthin) und schließlich das X a n t h i n selbst zu gewinnen. Hierzu folgende erläuternde Formeln:



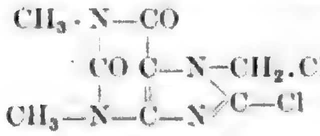
Kaffeïn



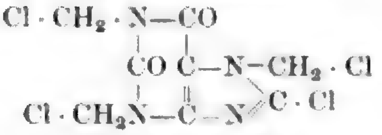
8-Chlorparaxanthin



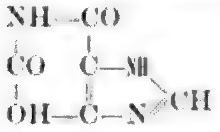
3¹.Methoxy-2-Chlorkaffeïn



7¹.8-Dichlorkaffeïn



Tetrachlorkaffeïn

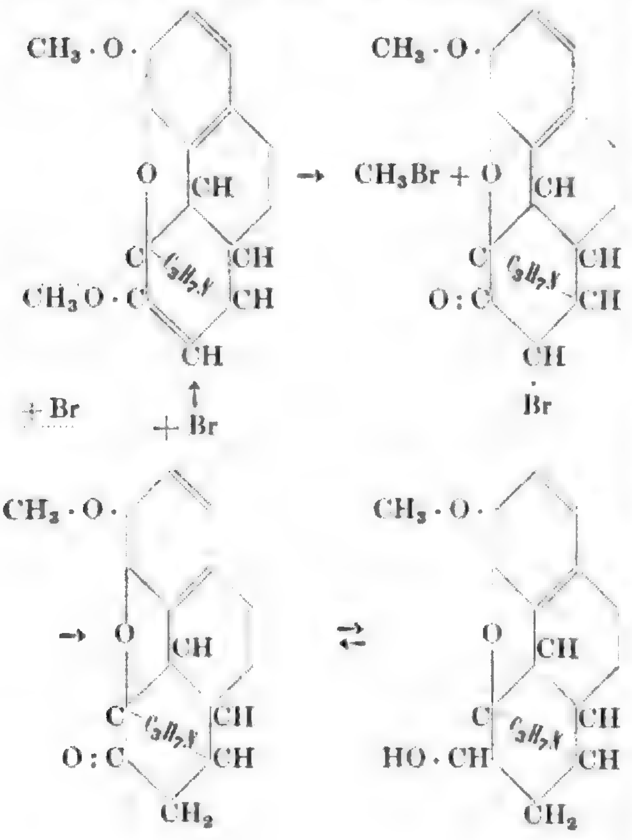


Xanthin

Fritzsche.

M. Freund. Untersuchungen über das Thebain. (Berl. Berichte **39**, 844—850. 10./3. [21./2.] 1906. Frankfurt a. M.)

Bei der Einwirkung von Brom auf Thebain entsteht ein leicht veränderliches Additionsprodukt, aus dessen Zersetzungsprodukten das prachtvoll kristallisierende Bromcodeïnonbromhydrat isoliert wurde, welches durch naszierenden Wasserstoff in das von A c h und K n o r r beschriebene Codeïnon ($C_{18}H_{19}NO_3$) übergeführt wird. Da letzteres nach den Beobachtungen derselben Forscher durch Reduktion in Codeïn übergeht, so ist die Verwandlung von Thebain in Codeïn durchgeführt. Dieser Übergang wird durch folgende Formeln illustriert:



pr.

Lloyd Howard. Bemerkung zur Trennung von Strychnin und Brucin. (Analyst **30**, 261—263. August 1905.)

Nach der K e l l e r schen Methode zur Trennung von Strychnin und Brucin soll angeblich nur 96% des vorhandenen Strychnins gefunden werden. Da der Verf. häufig über 100% fand, hat er die Methode in verschiedenen Richtungen nachgeprüft und gefunden, daß bei Beobachtung genügend niedriger Temperaturen das Brucin vollständig nach der K e l l e r schen Methode entfernt werden kann, ohne daß vorhandenes Strychnin angegriffen wird. So wurden z. B. aus einem Strychnin-Brucingemisch beim Stehenlassen mit dem Säuregemisch gefunden: bei 21° nach 3¹/₂ Stunden 90,32%, nach 17 Stunden nur 80,7%, dagegen bei 0° nach 2 Stunden 100,7%, nach 17 Stunden 100,3%. *V.*

Frederick B. Power und Frank Tutin. Die chemische Prüfung von Aethusa Cynapium. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1461—1476. 29./9. [1905]. London.)

Über die Chemie der Bestandteile von Aethusa Cynapium Lin., einer Umbellifere, die als kleiner Schierling neben der Petersilie in Gärten zuweilen zu finden ist, lagen bisher wenige Daten vor. Zur chemischen Erforschung dieses Gebietes diente Verff. das im Juli und August in nördlichen und südlichen Gegenden von London gesammelte Kraut mit völlig entwickelten, aber noch grünen Früchten. Jede Pflanze wurde vor der Verarbeitung von einem berufenen Botaniker auf die Identität nachgeprüft. Im zerquetschten Zustande zeigten die Blätter, entgegen der in botanischen Werken ausgesprochenen Ansicht, keinen unangenehmen, sondern einen schwach aromatischen und die grünen Früchte einen mehr petersilieartigen Geruch. 61¹/₂ kg frischer Pflanzen lieferten nach dem Trocknen in warmer Atmosphäre 12 kg lufttrockenen Materials, wovon zunächst 11 kg mit heißem Alkohol vollständig extrahiert wurden. Nach dem Einengen dieses Auszuges zu einem dunkelgefärbten Extrakte wurde letzteres mit Wasser vermischt und der Destillation im Dampfstrome unterworfen. Nach Beendigung der Destillation blieben im Gefäße eine harzige Substanz, A, und eine dunkelgefärbte, wässerige Flüssigkeit, B, zurück. — Das Destillat enthielt etwas A m e i s e n s ä u r e und 8,4 g = einer Ausbeute von 0,015% — bezogen auf frisches Kraut — eines sich schnell bräunenden, nicht näher beschriebenen Ö l e s. Die harzige Substanz, A, betrug 450 g, davon waren löslich: a) in leichtsiedendem Petroläther 56,8%, b) in Äther 14,2%, c) in Chloroform 4,4%, d) in Essigäther 0,2% und schließlich e) in Alkohol 6,6%, d. i. in Summa: 82,2%. — a) Im Petrolätherextrakt fanden Verff. P e n t a t r i a k o n t a n, $C_{35}H_{72}$, F. 74°, und einen kristallinischen A l k o h o l, F. 140—141°, $[\alpha]_D$ —35,7°, letzterer vermutlich ein Isomeres oder niedriges Homologes vom P h y t o s t e r i n, $C_{26}H_{44}O$. b) Das Äther-, wie das Alkoholextrakt, wurden mit Ätzkali geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und im Dampfstrome destilliert; es gingen über: A m e i s e n - und B u t t e r s ä u r e; im Destillationsrückstande wurde P r o t o c a t e c h u s ä u r e nachgewiesen. c) Die Bestandteile des Chloroform- und Essigätherextraktes konnten nicht näher

charakterisiert werden. In der eingangs erwähnten dunkel gefärbten, wässerigen Flüssigkeit B, die neben der besprochenen harzigen Substanz A bei der Destillation im Dampfstrom im Gefäße zurückblieb, fanden Verff. d-Mannit, F. 165—166°, wovon das Acetat vom F. 122—123° $[\alpha]_D + 21,9°$ dargestellt wurde, ferner i-Glucose und eine amorphe, gefärbte Substanz. Zur Gewinnung des flüchtigen Alkaloides aus Aethusa Cynapium wurden ca. 40 kg frisches Kraut mit Alkohol extrahiert, der Auszug eingeengt, mit Ätzkali versetzt und im Dampfstrome destilliert. Das Destillat war alkalisch. Die weitere Verarbeitung desselben ist im Texte ersichtlich. Es enthielt: ein flüchtiges Alkaloid mit dem charakteristischen Geruch nach Coniin und den Eigenschaften: leicht zu verharzen, bei der Oxydation Buttersäure abzuspalten und, wie Tierversuche bestätigen, physiologisch ähnlich wie Coniin zu wirken. Die Ausbeute an Chlorhydrat erwähnten Alkaloides betrug 0,12 g von 40 kg unzerkleinerten, frischen Krautes, d. i. 0,0003%. Es steht also nunmehr fest, daß Aethusa Cynapium ein dem Coniin in physikalischer, chemischer und physiologischer Hinsicht ähnliches Alkaloid, bzw. Gemisch, enthält.

Fritzsche.

Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen. (Nr. 164 663. Kl. 12*p*. Vom 6./12. 1900 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach den Patenten 129 031 und 133 587 darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten mit bestimmten Mengen löslicher Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlensauren oder ätzenden Alkalis versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. —

Die Gewinnung des zu therapeutischen Zwecken verwendbaren kolloidalen Wismutoxyds geschieht folgendermaßen: Von 50 g Wismutnitrat in 200 ccm Glycerin gelöst, werden 140 ccm mit etwas Wasser verdünnt und zu einer Lösung von 100 g lysalbinsaurem Natrium in etwa 2 Liter Wasser gegeben. Der entstehende Niederschlag wird mit wenig reiner 20%iger Natronlauge in Lösung gebracht, wobei stark alkalische Reaktion auftritt, dialysiert bis alle Salpetersäure verschwunden, und das Dialysationswasser nicht mehr alkalisch ist. Der Dialysatorinhalt wird im Vakuum zur Trockne verdampft. Das entstehende Produkt enthält etwa 11% Bi, es stellt ein helles, gelbes bis braungelbes Pulver dar, das sich sehr leicht in Wasser bereits in der Kälte mit gelblicher Farbe löst. In der Lösung ist das Wismut ohne vorherige Zerstörung des Moleküls nicht nachzuweisen. Durch Schwefelwasserstoff wird eine braune Färbung, aber keine Fällung bewirkt.

Wiegand.

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Meerzwiebelpräparats. (Nr. 167 225. Kl. 45*l*. Vom 30./3. 1904 ab. Herm. Musche in Magdeburg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren der Herstellung eines haltbaren Meerzwiebelpräparats, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwiebel selbst oder ein Zwiebelextrakt (Saft) mit bekannten Zusätzen, wie Fleisch, Zucker, Mehl usw., durchgekocht, in Gefäße gefüllt und nach deren luftdichtem Verschluß nochmals aufgekocht wird.

2. Ausführungsweise des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, bei welcher zwecks Vermeidung des doppelten Kochprozesses das rohe Präparat in Gefäße abgefaßt und in diesen Gefäßen nach deren luftdichtem Verschluß durchgekocht wird.

Die Zersetzung des Scillitins, des wirksamen Prinzips der Meerzwiebel, bei den älteren Präparaten, ist auf eine übermäßige Austrocknung zurückzuführen, die bei vorliegendem Verfahren vermieden wird.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals. (Nr. 165 984. Kl. 12*o*. Vom 8./8. 1903 ab. Dr. Simon Gärtner in Halle a. S.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Aminen auf Chloral mit verdünnten Säuren behandelt. —

Das erhaltene einheitliche und beständige Produkt besitzt hypnotische Wirkungen, wirkt auch anästhesierend und ist weniger giftig als Chloralhydrat. Von anderen Polychloralen unterscheidet es sich dadurch, daß es sich schon in Wasser und Alkohol von gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erhitzen unter Bildung von Chloralhydrat bzw. -alkoholat löst. Von dem früher durch Einwirkung von flüssigem Trimethylamin auf Chloral erhaltenen Produkt unterscheidet es sich dadurch, daß letzteres wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Polymeren bildete, das nicht ohne Zersetzung von klebrigen Beimengungen befreit werden konnte. Wahrscheinlich beruht dies auf der weit energischeren Einwirkung des Trimethylamins gegenüber anderen Aminen, infolge deren dieses Amin nur bei Gegenwart größerer Mengen indifferenter Lösungsmittel verwendbar ist. Außerdem wurde bei dem älteren Verfahren das Amin durch Überleiten von Luft entfernt, so daß es noch lange einwirken konnte und weitere Polymerisation verursachte.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden der Formel:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \Big\rangle C\,Br \cdot CO \cdot NH_2 \text{ bzw. } \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \Big\rangle C\,Br \cdot C \Big\langle \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix}.$$

(Nr. 166 359. Kl. 12*o*. Vom 23./4. 1903 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 158 220 vom 10./12. 1903); s. diese Z. **18**, 867 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 158 220 und 165 281 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus entsprechenden, nicht bromierten Dialkylessigsäuren erhältlichen Dialkylessigsäureamide mit Brom behandelt.

Die erhaltenen Produkte sind dieselben wie die des Hauptpatents und des ersten Zusatzpatents.

Karsten.

Digitized by Google

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen. (Nr. 167 462. Kl. 12*q*. Vom 9./1. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man die Dialkylaminobenzhydrole bzw. ihre Äther oder Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak erhitzt. —

Statt, wie im Verfahren des Pat. 167 053, von Stickstoffderivaten der Benzophenone (Oxim, Hydrazon usw.) auszugehen, kann man die Dialkylaminobenzhydrylamine nach dem vorliegenden Verfahren darstellen, das zwar beim Benzhydrol selbst bekannt ist, dort aber zu dem therapeutisch wertlosen Benzhydrylamin führt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren. (Nr. 168 406. Kl. 12*p*. Vom 7./7. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 163 136 vom 30./3. 1904; s. diese Z. **19**, 191 [1906].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 163 136 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern, darin bestehend, daß die Alkalialkoholate durch die Alkalimetalle oder deren Amide ersetzt werden. —

Die Ersetzbarkeit der Alkalialkoholate durch Alkalimetalle oder deren Amide war nicht vorauszusehen, weil die verschiedenen alkalischen Agenzien sich gegenüber den Ausgangsmaterialien sehr verschieden verhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der C-C-Diäthylbarbitursäure. (Nr. 167 332. Kl. 12*q*. Vom 12./4. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der C-C-Diäthylbarbitursäure, darin bestehend, daß man Phosgen auf Diäthylmalonamid bei einer über 100° liegenden Temperatur einwirken läßt. —

Während bei der Einwirkung von Phosgen auf Amide einbasischer Säuren Harnstoffderivate entstehen, tritt bei dem Diamid der Oxalsäure eine solche Reaktion nicht ein, so daß nicht vorauszusehen war, wie sich Phosgen gegenüber dem Diäthylmalonamid verhalten würde. Es konnte 1 Mol. Phosgen mit 2 Mol. des Diamids in Reaktion treten und sich dann mit einem zweiten Molekül Phosgen ein zwölfgliedriger Ring bilden. Auch war es denkbar, daß unter Wasserabspaltung sich das Nitril der Diäthylmalonsäure bildete. Letzteres tritt unter 100° in der Tat ein. Bei mehr als 100° jedoch, und zwar am besten bei 150°, bildet sich das Harnstoffderivat. Das gebildete Nitril geht bei der Aufarbeitung mit dem Phosgen in das Destillat über und kann in Amid zurückverwandelt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von an Kohlenstoff dialkylierten 2.4-Diimino-6-oxypyrimidinen. (Nr. 168 405. Kl. 12*p*. Vom 20./12. 1903 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 162 657 vom 10./11. 1903; s. diese Z. **18**, 1622 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 162 657, Kl. 12*p*, geschützten Verfahrens zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2.4-Diimino-6-oxypyrimidinen aus dialkylierten Cyanessigestern und Guanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten ohne Zusatz eines Kondensationsmittels aufeinander einwirken läßt. —

Die Möglichkeit, ohne Kondensationsmittel zu arbeiten, ist insofern überraschend, als die Dialkylcyanessigester im allgemeinen gegenüber den Cyanessigestern selbst, bei denen die Reaktion schon ausgeführt war, schwerer reagieren. Das erhaltene Produkt ist durch große Reinheit ausgezeichnet, die Aufarbeitung ist sehr vereinfacht, da die freie Base unter geeigneten Bedingungen direkt auskristallisiert. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze. (Nr. 167 879. Kl. 12*p*. Vom 30./7. 1903 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin. Zusatz zum Patente 158 620 vom 30./7. 1903; s. diese Z. **18**. 628 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 158 620 geschützten Verfahrens zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze, darin bestehend, daß man die alkylschwefelsauren Salze der Alkylapomorphiniumbasen in konzentrierter, wässeriger Lösung mit Metallsalzen umsetzt, deren basischer Bestandteil ein leicht lösliches Salz der Alkylschwefelsäure bildet. —

Die Reaktion verläuft z. B. im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{20}NO_2 . SO_4CH_3 + KBr = C_{18}H_{20}NO_2Br + CH_3SO_4K,$$

wobei das Alkylapomorphiniumsalz durch die anderen Salze ausgesalzen und nach Trennung von ungelösten anorganischen Salzen durch Umkristallisieren gereinigt wird. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung stark wasseraufnahmefähiger Salbengrundlagen. (Nr. 167 849. Kl. 30*h*. Vom 31./1. 1902 ab. Dr. Isaac Lifschütz in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung gegen Wasser, Medikamente und kosmetische Mittel indifferenter Salbengrundlagen mit hoher Wasseraufnahmefähigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man Vaseline oder ähnliche indifferente Fette mit wenigen Prozenten desjenigen alkoholartigen Stoffes verschmilzt, welchen man z. B. aus den Alkoholen des Wollfettes mit Methyl- oder Äthylalkohol auszieht, worauf die so erhaltene Salbenmasse mit Wasser oder wässerigen Lösungen von Medikamenten bzw. kosmetischen Mitteln verknetet werden kann. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß die Wasseraufnahmefähigkeit des Wollfettes, die überhaupt viel geringer ist als allgemein angenommen, nicht auf dem Gehalt an Cholesterin- und Isocholesterinestern beruht, sondern auf der Anwesenheit des wie angegeben extrahierbaren alkoholartigen Körpers. Schon ein Zusatz von 1% dieser Verbindung zu Vaseline ruft eine Wasseraufnahmefähigkeit von 150—200% hervor. Die erhaltenen Präparate sind jahrelang haltbar, ohne Veränderungen oder Zersetzungen zu zeigen, während andere in kurzer Zeit wieder Wasser abscheiden. *Karsten.*

Digitized by Google

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralfarben).

E. Lemaire. Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. (Génie civ. **48**, 308—312 u. 328—330. 10./3. u. 17./3. 1906.)

Verf. bespricht in recht anschaulicher Weise die hauptsächlichen Verfahren zur Nutzbarmachung des Luftstickstoffs (die ja den Lesern dieser Zeitschrift durch den Aufsatz von Neuburger[1]) u. a. bekannt sein dürften), und zwar im ersten Teile diejenigen Verfahren nebst Apparaten, die schon tatsächlich industriell versucht worden sind, nämlich das Kalkstickstoffverfahren von Frank und Caro, ferner die Verfahren von Bradley und Lovejoy, von Birkeland und Eyde und von Kowalski und Moscicki. Das Verfahren von Pauling, über das allerdings bislang nicht allzu viel bekannt geworden ist, das aber wahrscheinlich mit anderen elektrischen Verfahren in Wettbewerb treten kann, ist hier, wie auch in der erwähnten Arbeit von Neuburger nicht besprochen. Im zweiten Teile seiner Abhandlung erörtert Verf. die theoretischen Grundlagen für den Prozeß der Stickstoffverbrennung an Hand der bekannten Arbeiten von Muthmann und Hofer, Nernst, Rasch, Brode. Auch Verf. kommt zu dem Schluß, daß, wenngleich die elektrischen Verfahren bisher bei weitem noch nicht die hohen Ausbeuten ergeben haben, die theoretisch erreichbar erscheinen, wir doch in Anbetracht der schönen in wenigen Jahren erzielten Ergebnisse mit Ruhe der endgültigen Erschöpfung der Salpeterlager entgegenschauen können. *Wth.*

Otto Scheurer. Versuche über die Darstellung von Oxyden des Stickstoffs durch Hochspannungsentladungen in Luft. (Z. f. Elektrochem. **11**, 565—580. 1./9. [28./7.] 1905. Darmstadt.)

Die in großer Anzahl vorgenommenen Versuche haben im Vergleich zu der theoretisch geforderten eine nur sehr kleine Ausbeute geliefert. Gründe sind einesteils die verschiedenen Energieverluste des Ruhmkorffs, die Transformatorverluste und das Sinken der Primär- und Sekundärspannung, anderenteils der Umstand, daß nur kleine Flammen benutzt werden konnten. Um günstige Ergebnisse zu erzielen, wären große Flammenflächen anzuwenden, durch die die Luft mit passender Geschwindigkeit hindurchzuführen ist. Die Form des Entladegefäßes und der Elektroden sowie die Anordnung der Luftzufuhr und -abfuhr sind von größter Bedeutung für die Ausbeute. Erhöhte Energiezufuhr für ein gegebenes Luftvolumen verkleinert die Ausbeute. Feuchtigkeit wirkt zwar günstig, doch entsteht dann auch Ammoniak. Das Auftreten weißer, nicht absorbierbarer Dämpfe scheint auf das Entstehen noch unbekannter Stickoxyde hinzudeuten. *Dr—.*

Geo A. Hulett. Darstellung von Stickstoff aus Luft. (Am. Chem. J. **27**, 1415—1418. Juni 1905. University of Michigan.)

Die gebräuchliche Darstellung von Stickstoff aus Luft durch Behandeln mit glühendem Kupfer hat den Mangel, daß das Metall durch die sich bildende Oxydschicht bald unwirksam wird und den Sauerstoff dann nicht mehr mit Sicherheit völlig beseitigt. Verf. vermeidet diesen Übelstand, indem er zugleich mit der Luft Wasserstoff in einem Verbrennungsrohr über das Kupfer leitet. Durch passende Versuchsanordnung kann man auf diesem Wege leicht einen reinen Stickstoffstrom (mit 1% Argon) von beliebiger Dauer erhalten. Das sich bildende Wasser und die beigemengte Kohlensäure wird durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche beseitigt. Soll der Stickstoff sehr rein sein, so müssen Kautschukverbindungen an dem Apparat vermieden werden, und das Gas darf nicht in Gasometern über lufthaltigem Wasser aufbewahrt werden, weil es dann wieder Sauerstoff aufnimmt. *Dr—.*

[1]) Diese Z. **18**, 1761, 1810, 1842 (1905).

F. Häußer. Über die Verbrennung des Stickstoffs in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen. (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. 1906, 37. Kaiserslautern.)

Die Versuche wurden in einer ca. $^1/_2$ Liter fassenden Bombe ausgeführt; sie erstreckten sich auf die Messung der Explosionsdrucke und die Bestimmung der Stickoxydausbeute bei verschiedenen Anfangsdrucken zur Variation der Explosionstemperatur, und zwar in getrennten Versuchsreihen. Die Ergebnisse sind folgende. Die Stickoxydbildung in komprimierten, explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen entspricht mit guter Annäherung der Gleichgewichtsbestimmung nach Nernst. Der Gleichgewichtszustand wird in derartigen Gemischen im Temperaturgebiet von etwa 2100° ab während der Dauer der Höchsttemperatur erreicht. Die Stickoxydausbeute läßt sich durch Abschreckung des explodierenden Gemisches im Momente der Höchsttemperatur möglicherweise noch steigern und damit ein neuer Weg zur Bestimmung der wahren Explosionstemperaturen durch Vergleich mit dem auf andere Weise ermittelten Gleichgewicht gewinnen. Die Geschwindigkeit, mit der Stickoxyd zerfällt, muß im Temperaturgebiet von etwa 1600—1700° abs. ab schon sehr klein sein. *Mü.*

H. Pauling. Erzeugung von Salpetersäure. (U. S. Pat. Nr. 807 491. Vom 19./12. 1905.)

Atmosphärische Luft wird Funkenentladungen ausgesetzt, wobei der in der Luft enthaltene Stickstoff vollständig zu N_2O_3 umgewandelt wird. Das so erhaltene Gasgemenge wird mit neuer atmosphärischer Luft vermischt und in einem anderen Apparat der Einwirkung elektrischer Funken unterworfen. Der Sauerstoff der Luft wird dabei zu Ozon umgewandelt, das sich mit dem Stickstofftrioxyd verbindet und Salpetersäureanhydrid bildet:

$$N_2O_3 + 2O_3 = N_2O_5 + 2O_2.$$

Durch Zusatz von Wasser erhält man Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Will man die Säure direkt gewinnen gemäß der Gleichung:

$$N_2O_3 + H_2O + 2O_3 = 2HNO_3 + 2O_2,$$

so setzt man der Luft vor der elektrischen Behandlung Wasser zu, indem man sie durch ein mit Wasser gefülltes Gefäß leitet. *D*

Digitized by Google

F. Fischer und **F. Brähmer. Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation.** (Berl. Berichte **39**, 940—968. 10./3. [27./2.] 1906. I. chem. Instit. d. Universität Berlin.)

Ozon muß sich als endothermische Verbindung bei hoher Temperatur bilden, und in dem Gleichgewicht $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$ muß seine Konzentration mit zunehmender Temperatur wachsen. Während die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei hoher Temperatur von Traube (Berl. Berichte **18**, 1890 [1885]) nachgewiesen ist, und für die Entstehung des ebenfalls endothermischen Stickoxyds aus Stickstoff und Sauerstoff die theoretisch berechneten Verhältnisse durch quantitative Messungen bestätigt werden konnten (Nernst Nachr. k. Ges. Wiss. Gött. **1904**, 261), fehlt es bis jetzt an einem experimentellen Beweis für die Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen. Die Verff. haben diesen Beweis dadurch erbracht, daß sie Sauerstoff durch die verschiedensten Mittel inmitten flüssigen Sauerstoffs oder flüssiger Luft erhitzten. Sie verbrannten Wasserstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Holzkohle und Holz in flüssiger Luft; in allen Fällen wurde Ozon und außer beim Schwefelwasserstoff auch Stickoxyd nachgewiesen. Zum Nachweis diente das von Arnold und Mentzel (Berl. Berichte **35**, 1324 [1902]) empfohlene Tetrabasenpapier (Filtrierpapier getränkt mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-p_2-diamidodiphenylmethan). Der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd gelang nicht, auch dann nicht, wenn Wasserstoff in reinem flüssigen Sauerstoff verbrannt wurde. Ferner wurde Ozon erhalten beim Glühen von blankem Platin in flüssiger Luft, dabei blieb die Bildung von Stickoxyd aus. Ganz dieselben Resultate wurden mit glühenden Nernststiften erhalten. In reinem flüssigen Sauerstoff ließ sich blankes Platin nicht zur Weißglut bringen, es schmolz durch, wahrscheinlich infolge von Zerstäubung. Bei Anwendung eines mit einer Lösung von Zirkonchlorid und Yttriumnitrat „glasierten" Platindrahtes wurde Ozon erhalten, auch der glühende Nernststift erzeugte in flüssigem Sauerstoff Ozon. Der in flüssiger Luft zwischen Platin- oder Kupferdrähten erzeugte Lichtbogen läßt Ozon und Stickoxyd entstehen. — Bei dem Bogenlicht kommen möglicherweise neben den thermischen auch photochemische Einflüsse in Betracht, für das Funkenlicht ist von Lenard (Ann. d. Phys. **1**, 486 [1900]) die ozonisierende Wirkung sicher nachgewiesen. Durch einen besonderen Versuch stellten die Verff. fest, daß für den Nernststift nur der thermische Effekt in Frage kommt. — Zum Schluß werden quantitative Versuche beschrieben. Ein Nernststift wurde in flüssigem, von außen gekühltem Sauerstoff je 25, 50, 125 und 360 Minuten im Glühen erhalten. Dann wurde der ozonhaltige Sauerstoff verdampft und durch ein Zehnkugelrohr mit Jodkalium geleitet. Das Ozon wurde in bekannter Weise nach dem Ansäuern titriert. Die Versuche ergaben folgendes: Die Ausbeute an Ozon wächst nicht proportional der Zeit, sondern langsamer. Die Ozonkonzentration scheint einem Gleichgewichtszustand von etwa 1,5% Ozon zuzustreben. Das nach Nernst berechnete Verhältnis von Ozon zu Sauerstoff ergibt für 2321° einen Ozongehalt von 1,52%. Die Temperatur des glühenden Nernststiftes beträgt etwa 2200° (Clement Ann. d. Phys. **14**, 334 [1904]). Es scheint danach, als ob die Abkühlung des Ozons durch flüssigen Sauerstoff ohne nennenswerten Zerfall vor sich geht, und als ob die Zusammensetzungen der Ozonsauerstofflösung und der Gasphase um den glühenden Nernststift bei hinreichend langer Fortsetzung der Versuche identisch werden würden. — Über die Ökonomie des Verfahrens bemerken die Verff. noch, daß bei Herstellung einer 0,12%igen Lösung von Ozon in Sauerstoff für eine Kilowattstunde 3,5 g Ozon gewonnen werden. Die übliche Darstellung durch stille elektrische Entladung liefert bei demselben Energieaufwand etwa 15 g Ozon in einer Konzentration von 3—4%. *Sieverts.*

Menzel. Die Verarbeitung des Ammoniakwassers unter Berücksichtigung der in den letzten Jahren eingeführten Verbesserungen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 997 [1905].)

Die Darlegungen beziehen sich insbesondere auf die selbsttätigen Abflußventile an Abtreibeapparaten, die selbsttätigen Dampfkalkpumpen für die Zuführung des Kalks bei der Verarbeitung, die Anwendung der Zimpellschen Glocke bei der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak und die Ausscheidung der Kohlensäure durch Wärme. Die schon früher beschriebenen, in den ersten drei Fällen nötigen Einrichtungen (vgl. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **47**, 303 [1904]; **44**, 895 [1901]; **48**, 683 [1905]) haben sich durchaus bewährt. Betreffs Ausscheidung der Kohlensäure durch Wärme gibt Verf. eine Beschreibung der dafür dienenden Anlage in der Gasanstalt Charlottenburg. Letztere Arbeitsweise sei besonders für Gasanstalten zu empfehlen, welche englische, schlesische oder westfälische Kohle verarbeiten; sie ersparen dabei zwei Drittel der sonst erforderlichen Kalkmilch. Bei Verwendung sächsischer Kohlen, welche nur 0,9—1‰ Ammoniak gaben, wovon der größte Teil als gebundenes Ammoniak im Gaswasser auftritt, ist der Vorteil des neuen Verfahrens ein geringerer. *—g.*

Erich Müller und **Fritz Spitzer. Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial.** (Z. f. Elektrochem. **11**, 917—931. 5./11. [15./12.] 1905. Braunschweig.)

Während in sauren Ammoniumsulfatlösungen bei der Elektrolyse an der Anode Persulfat und Sauerstoff gebildet werden, tritt in alkalischer Lösung Stickstoff, Sauerstoff, Nitrit und Nitrat auf. Die nähere Untersuchung der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks in alkalischen Lösungen ergab, daß ihr Verlauf und das sich dabei einstellende Anodenpotential je nach dem Anodenmaterial verschieden ist. An Platinanoden entstehen bei hohem Anodenpotential hauptsächlich Stickstoff und Nitrat neben geringen Spuren von Sauerstoff und Nitrit. Dabei wurde regelmäßig ein durchschnittlich 23% betragender Verlust an Stromausbeute beobachtet, wofür bis jetzt noch keine Erklärung

Digitized by Google

gefunden wurde. An Anoden aus Cu, Ni, Fe und Co entstehen bei niedrigerem Potential als an Platin Stickstoff, Sauerstoff und Nitrit in wechselnden Mengen, an Co außerdem auch Nitrat. Platinanoden nehmen die Eigenschaften der aus Cu, Ni usw. bestehenden Anoden an, wenn man Salze der betreffenden Metalle zum Elektrolyten hinzusetzt; es scheiden sich dann die betreffenden Metalloxyde auf der Platinanode ab. Besonders bemerkenswert sind auf diesem Wege hergestellte Kupferoxydelektroden. An solchen kann man in ammoniakalischer Natronlauge das Ammoniak mit nahezu vollständiger Stromausnutzung in Nitrit überführen. Zur Erklärung der Wirkung der verschiedenen Metalle muß man annehmen, daß ihnen eine spezifisch katalytische Wirkung zukommt; von Bedeutung scheinen dabei nicht die Oxyde, sondern die Ionen zu sein.

Dr—

K. Zimpell. Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium in kontinuierlichem Betrieb. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 683 [1905].)

Verf. macht zunächst auf die Nachteile aufmerksam, die der bisher fast allgemein beibehaltene intermittierende Betrieb zur Umwandlung der befreiten Ammoniakgase in schwefelsaures Ammonium hat und weist darauf hin, daß, sobald es gelingt die im Hauptsaturator nicht absorbierten Ammoniakgase im Nachsättiger vollkommen oder doch nahezu vollkommen zu binden und dieser groß genug ist, um das eingeleitete Ammoniak am Ende des Sättigungsprozesses aufzunehmen, damit gleichzeitig das Problem der kontinuierlichen Betriebsweise der Salzerzeugung gelöst ist. Ein diesen Erwägungen Rechnung tragender, in der Originalabhandlung ausführlich beschriebener, von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. Berlin gelieferter Apparat, hat sich nach Verf. in der Praxis bestens bewährt.

—g.

Otto Diels und **Bertram Wolf. Über das Kohlensuboxyd I.** (Berl. Berichte **39**, 689—697. 24./2. [13./2.] 1906. I. chem. Institut d. Universität Berlin.)

Die Verff. haben die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonsäureäthylester studiert und dabei eine farblose, lichtbrechende, äußerst bewegliche Flüssigkeit erhalten, die sich bei der Verbrennung als wasserstofffrei erwies. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = 2C_2H_4 + 2H_2O + OC:C:CO.$$

Das entstehende Kohlensuboxyd siedet bei 7° (761 mm); es besitzt einen heftigen an Akrolein und Senföl erinnernden Geruch und reizt die Schleimhäute sehr stark. Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung und auf gasanalytischem Wege durch Verpuffung mit Sauerstoff festgestellt. Aus der nach der Methode von A. W. Hofmann ausgeführten Dampfdichtebestimmung ergab sich das Molekulargewicht 68,18, (für C_3O_2 berechnet: 68). Das Kohlensuboxyd verbrennt mit starkrußender, intensiv blau gesäumter Flamme. Es reagiert durchaus wie ein Anhydrid der Malonsäure: Wasser bildet Malonsäure zurück, Anilin führt es in Malonanilid, Ammoniak in Malonamid über. Mit trocknem Chlorwasserstoff entsteht Malonylchlorid. Beim Liegen in einem zugeschmolzenen Rohre bei Zimmertemperatur färbte sich das Kohlensuboxyd nach 1—2 Tagen gelblich, es schieden sich dann gelbe, immer dunkler werdende Flocken aus, schließlich wurde der Röhreninhalt zu einer dunkelroten festen Masse, die bei der Analyse sehr schwankende Werte gab (C: 51,3—59,6%; H: 0,08—0,7%). Das rote Produkt löste sich in kaltem Wasser mit außerordentlich intensiver eosinroter Farbe. Bei 37° verlief die Selbstzersetzung viel schneller. Es hinterblieb eine tiefschwarzrote, sehr harte Masse, die sich in Wasser nur zum Teil und mit dunkelbrauner Farbe löste. Bei 100° erfolgte die Umwandlung in wenigen Augenblicken. Vielleicht stehen die Zersetzungsprodukte in naher Beziehung zu der von Brodie (Liebigs Ann. **169**, 270 [1873]) und Berthelot (Bll. Soc. chim. Paris (2) **26**, 101 [1876]) angegebenen Verbindung C_4O_3, die bei Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kohlenoxyd entstehen soll. — Die Verff. wollen die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf verwandte Ester übertragen. Auf die sehr interessanten experimentellen Einzelheiten ihrer Arbeit kann hier nur hingewiesen werden.

Sieverts.

D. Tschernobaeff. Die Bildungswärme einiger Silikate. (Rev. de Métallurgie 1905, 729—736. August—Oktober.)

Die Bestimmung erfolgte nach der von Le Chatelier angegebenen Methode, nach welcher in einer kalorimetrischen Bombe die Substanzen, deren Reaktion untersucht werden soll, mit einem Brennstoff verbrannt werden, dessen Verbrennungswärme bekannt ist. Die gesuchte Bildungswärme ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der gefundenen Wärmemenge und jener des Brennstoffs allein. Als Brennstoff wurde zerkleinerte Holzkohle in Stückchen von $^1/_2$—2 mm Dicke benutzt, die Entzündung erfolgte durch einen Eisendraht; die erzielte Temperatur genügte, um die Silikate zu schmelzen. Die erhaltenen Werte beziehen sich auf 1 g-Mol. des festen Reaktionsproduktes. Sie betrugen in Wärmeeinheiten im Mittel aus mehreren Bestimmungen für die Reaktionen:

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaOSiO_2 + CO_2 \quad — 27,3 \text{ W. E.}$$
$$SiO_2 + 2CaCO_3 = SiO_2.2CaO + 2CO_2 \quad — 62,0 \text{ W. E.}$$
$$SiO_2 + 3CaCO_3 = SiO_2.3CaO + 3CO_2 \quad —107,9 \text{ W. E.}$$

Bei den Reaktionen

$$SiO_2 + SrCO_3 \quad — 35,1 \text{ W. E.}$$
$$SiO_2 + BaCO_3 \quad — 41,0 \text{ W. E.}$$
$$SiO_2 + Li_2CO_3 \quad — 24,9 \text{ W. E.}$$
$$SiO_2 + Na_2CO_3 \quad — 30,4 \text{ W. E.}$$
$$Al_2O_3 + CaCO_3 \quad — 44,7 \text{ W. E.}$$
$$Al_2O_3 + 2CaCO_3 \quad — 87,0 \text{ W. E.}$$
$$Al_2O_3 + 3CaCO_3 \quad — 132,5 \text{ W. E.}$$
$$2SiO_2 + Al_2O_3 + 3CaCO_3$$
$$= 2SiO_2.Al_2O_3.3CaO + 3CO_2 \quad — 101,9 \text{ W. E.}$$
$$2SiO_2.Al_2O_3$$
$$= 2SiO_2.Al_2O_3.3CaO + 3CO_2 \quad — 116,8 \text{ W. E.}$$
$$2SiO_2(\text{Quarz}) + Al_2O_3 + 2H_2O$$
$$= 2SiO_2.Al_2O_3.H_2O(\text{Kaolin}) \quad + 43,8 \text{ W. E.}$$

Ditz.

K. Friedrich und **A. Leroux. Blei und Schwefel.** (Metallurgie **2**, 536—539. 22./11. 1905.)

Neben dem in der Natur als Bleiglanz vorkommenden PbS sollen nach Bredberg (Ann. Phys. 1829.

Digitized by Google

274) noch die Verbindungen Pb_2S und Pb_4S existieren. Gegen die Existenz dieser Subsulfurete spricht sich Percy (Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde I, 280, 291 [1894]) aus. Verff. haben für Legierungen von Blei und Schwefel mit einem Schwefelgehalte von 0,6—13,5% das Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Dieses zeigt neben einer bei ca. 327° liegenden Horizontalen nur ein einziges Kurvenstück. Auf diesem scheidet sich der Körper PbS ab, dessen Kristallisation bei 1103° beginnt. Der der beginnenden Ausscheidung des Bleies entsprechende Ast konnte nicht aufgefunden werden. Die Schmelzkurve besitzt, soweit sie festgelegt ist, nirgends ein Maximum, auch zeigt die Horizontale nirgends eine Unterbrechung. Die Angabe von Bredberg erscheint demnach durch die Untersuchungen der Verff. widerlegt. Die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlußfolgerungen werden durch Schliffbilder bestätigt. *Ditz.*

Erich Müller und **Max Soller. Die Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure.** (Z. f. Elektrochem. **11**, 863—872. 31./10. [11./1.] 1905. Braunschweig.)

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß an Platinanoden die Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure mit schlechter Stromausbeute erfolgt, während sie an Bleisuperoxyd glatt verläuft. Die Ursache konnte entweder eine höhere anodische Überspannung der Bleisuperoxydanode oder eine katalytische Wirkung des Bleisuperoxyds sein. Die Versuche der Verff. ergaben, daß nur die zweite Auffassung richtig sein kann. An glattem Platin und an Bleisuperoxyd erwies sich bei gleicher Stromdichte innerhalb der Grenze von 0,0046—0,047 Amp. pro qcm. in reiner $^1/_1$-n. H_2SO_4 die anodische Überspannung als nicht wesentlich verschieden. Trotzdem fand beim Zusatz von Chromsulfat an ersterem keine, an letzterem unter gleichzeitiger Herabdrückung des Potentials nach der Kathodenseite ganz glatte Chromsäurebildung statt. Es kann somit nur das Vermögen des PbO_2, katalytisch zu wirken, für die Chromsäurebildung verantwortlich gemacht werden. Tatsächlich vermag PbO_2 rein chemisch Chromsulfat zu Chromsäure zu oxydieren.: beim Schütteln einer sauren Chromsulfatlösung mit überschüssigem PbO_2 bei Zimmertemperatur sind nach 6 Tagen über 90% oxydiert. Auch bei Verwendung von Platinanoden kann die Chromsäureausbeute erhebliche Beträge annehmen, wenn der Elektrolyt äußerst geringe, analytisch nicht mehr sicher nachzuweisende Mengen eines Bleisalzes enthält. Ebenso begüntigen geringe Mengen von Chlorion die Reaktion. *Dr—*

A. E. Gibbs. Erzeugung von Chloraten und Bichromaten. (U.-S.-Patent Nr. 802 205. 17./10. [1905].)

Wenn man Chlorgas durch eine Chromatlösung bei 70—80° leitet, erhält man Bichromat, Chromat und Chlorid, mittels der Reaktion: $6Na_2CrO_4 + 6Cl = 3Na_2Cr_2O_7 + 5NaCl + NaClO_3$. Diese Reaktion läßt sich durch direkte Elektrolyse erzielen, wobei das Chlor durch Zersetzung von Natriumchlorid in der Zelle, die auch Chromat enthält, gewonnen wird. Die Zelle läßt sich in zweifacher Weise einrichten. Sie besteht aus zwei Abteilungen, die durch ein poröses Diaphragma aus Asbest oder dgl. geschieden sind, und enthält eine Platinanode und eine Eisenkathode. Entweder werden nun die beiden Abteilungen mit einer Mischung von Chromat und Chlorid gefüllt, oder aber die Chloridlösung wird in den Kathodenraum und die Chromatlösung in den Anodenraum eingetragen. Will man das Verhältnis von Chlorat zu Bichromat in der Endlösung erhöhen, so setzt man in dem Anodenraum von Zeit zu Zeit etwas Alkali zu, entsprechend der Gleichung:

$$Na_2Cr_2O_7 + Na_2O = 2Na_2CrO_4.$$ *D.*

Arndt. Die moderne Chemie technischer Gasreaktionen. (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbfleiß. 1906, 24.)

Der Vortrag gibt eine Darstellung der Gleichgewichte, die bei der Wassergasherstellung, beim Schwefelsäurekontaktverfahren und bei der Erzeugung von Salpetersäure aus Luft eine Rolle spielen. Ferner ist hervorgehoben, daß die Geschwindigkeit, mit der sich ein Gleichgewicht einstellt, in hohem Maße von der Temperatur abhängt, und daß man auf Grund dieser Erscheinung ein Gleichgewicht „festfrieren" lassen kann. *G. K.*

The Svedberg. Über die elektrische Darstellung einiger neuen kolloidalen Metalle. (Berl. Berichte **38**, 3616—3620. 11./11. [2./11.] 1905. Upsala.)

Es werden zwei Verfahren für die Darstellung kolloidaler Metalle angegeben. Erstes Verfahren: Das zu zerstäubende Metall wird als Folie in der Lösungsflüssigkeit suspendiert; als Elektroden verwendet man Eisen oder Aluminium, die Potentialdifferenz beträgt etwa 110 Volt, die Stromstärke ist dabei sehr gering. Unter lebhafter Bewegung und Funkenbildung zerstäubt das suspendierte Metall. Sn, Ag, Au und Pb kann man so in Lösung bringen, bei den kathodisch harten Metallen, wie Al, gelingt dies nicht. Zweites Verfahren: An der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eintauchen, worin sich das zu zerstäubende Metall granuliert oder als Draht befindet. Nach diesen Methoden wurde eine größere Anzahl neuer Kolloide in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Wasser, Methylalkohol, Äther usw. dargestellt. Außer Mg, Zn, Al, Sn, Sb, Fe und Ni konnten auch die Alkalimetalle, diese allerdings bis jetzt nur als vergängliche Sole in Ligroin oder Äther, erhalten werden. Das kolloidale Na ist violett, K blauviolett. Von den bereits bekannten kolloidalen Metallen sind noch Cu, Ag, Au, Pb und Bi nach den neuen Methoden dargestellt worden. — Die Versuche sollen fortgesetzt und erweitert werden. *Dr—*

O. Ohmann. Über Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, insbesondere bei Leichtmetallen. (Berl. Berichte **39**, 866—870. 10./3. [19./2.] 1906. Berlin.)

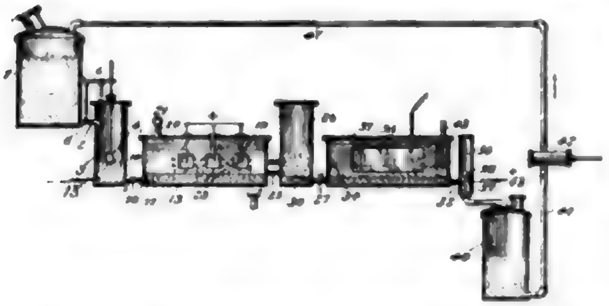
Der Verf. hat unabhängig von Dörmer (vgl. Berl. Berichte **39**, 211 [1906], vergleiche Referat S. 1110) die durch Schlag bewirkte Funkenbildung bei metallischen Calcium beobachtet. Die Erscheinungen traten auch auf, wenn Eisen vollständig

Digitized by Google

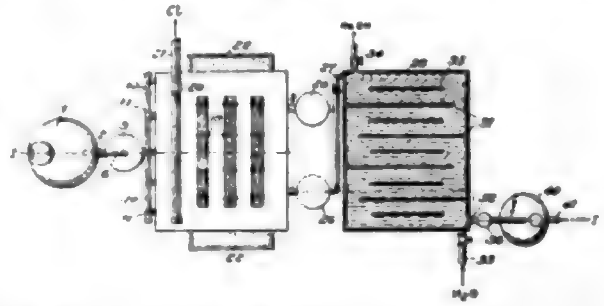
ausgeschlossen wurde, z. B. zwischen zwei Quarzstücken oder zwei Granitsteinen. Danach ist kaum anzunehmen, daß Eisenrost dabei eine Rolle spielt. Der Verf. glaubt, die Funkenbildung auf eine Verdampfung des Metalles zurückführen zu müssen, der Calciumdampf reagiert dann mit dem Sauerstoff der Luft. Wird das Calciumstück in einer Atmosphäre von Sauerstoff geschlagen, so werden die Lichterscheinungen intensiver. Mit großer Sicherheit lassen sich die Schlagwirkungen erzielen, wenn man das Metall mit einer Kante oder Ecke des Hammers trifft. „Wird andererseits — hartes und ebenes Material vorausgesetzt — mit der ganzen Fläche des Hammers ein kräftiger Schlag ausgeführt, so wird der entstehende Dampf gleichsam gepreßt und bricht nun gewaltsam, mit gewissem Knall hervor". Nach mehreren erfolglosen Schlägen kann infolge von Wärmeaufspeicherung auch ein minder kräftiger Schlag eine intensiv leuchtende, „mehr zirkumskripte" Flamme bewirken. — Bei Natrium, und besonders beim Kalium, und Lithium lassen sich ganz ähnliche Erscheinungen hervorrufen. Nicht sicher gelingen die Schlagwirkungen bei Aluminium und Magnesium. Von den untersuchten Nichtmetallen gab nur der weiße Phosphor Funkenbüschel, auch der rote Phosphor zeigte vereinzelte kurze Lichtgarben. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Sieverts.*

H. S. Blackmore. Erzeugung von Ätznatron und Chlor. (U. S. Pat. Nr. 809 889. Vom 2./1. 1906.)

Das Verfahren besteht kurz darin, daß eine wässerige Lösung von Chlornatrium mit einer Queck-



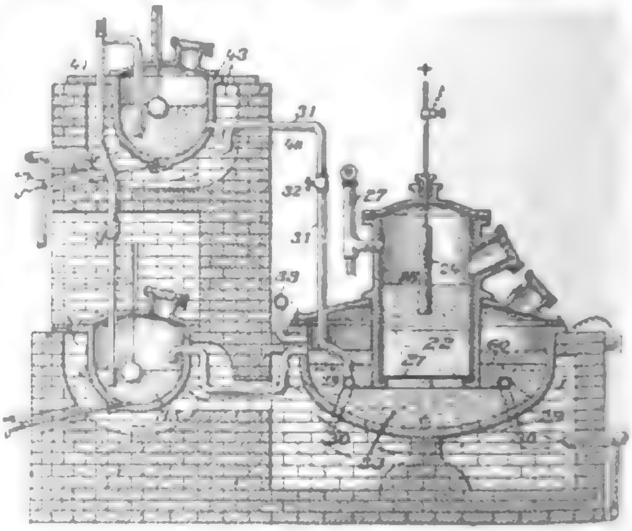
silberkathode elektrolysiert und aus dem Natriumamalgam in einem besonderen Gefäß Natriumhydrat bereitet wird; es zeichnet sich dadurch aus, daß die Fortbewegung des Quecksilbers und des Amalgams durch die verschiedenen Gefäße auf vollständig automatischem Wege, durch entsprechende Regulierung des Spiegels der Massen, erfolgt. Die nebenstehenden Abbildungen veranschaulichen den Apparat in wagerechtem und senkrechtem Durchschnitt. Gefäß 1 enthält das Quecksilber. Das Ventil 8 an dem Ablaufrohr 2 wird durch den Hebel 6 und den Schwimmball 4 reguliert, wodurch der Spiegel des Quecksilbers in dem Gefäß 3 auf gleicher Höhe erhalten wird. Dieses Gefäß steht durch eine Anzahl Röhren (11) mit der elektrolytischen Zelle 13 in Verbindung. Über dem darin enthaltenen Quecksilber befindet sich eine wässerige Lösung von gewöhnlichem Salz, die von den beiden Behältern 22 zur Seite der Zelle, in welche festes Chlornatrium enthalten ist, gesättigt erhalten wird. In die Decke der Zelle sind die Anoden 19 eingesetzt. Das an diesen freigemachte Chlorgas entweicht durch 20 und 21. Das an der Kathode gebildete Amalgam steigt, bis es durch das Rohr 25 in das Gefäß 26 abläuft, welches eine Schicht Kohlenstofftetrachlorid enthält. Diese ist zu dem Zweck eingeschaltet, um einen Kurzschluß zwischen dem Quecksilber in der elektrolytischen Zelle und der Oxydationskammer zu verhindern. Die letztere, 28, besteht aus einer Anzahl paralleler Abteile, die abwechselnd an den entgegengesetzten Enden durch senkrechte baffle-plates miteinander in Verbindung stehen. Das flüssige Amalgam tritt durch das Rohr 27 an dem einen Ende ein und läuft in Zickzackrichtung nach dem Abzugsrohr 32. Über letzterem befindet sich ein anderes Rohr zur Einführung von Wasser, welches über das Amalgam läuft, das



sich dabei entwickelnde Natriumhydrat tritt durch 34 aus. Die Oxydation wird dadurch beschleunigt, daß die Kohleelektroden 35 in das Wasser eingestellt und mit dem darunter befindlichen Amalgam entweder direkt verbunden werden, oder das Amalgam wird mit dem positiven Pol 43 und die Kohleelektroden mit dem negativen Pol 13 verbunden. Das Rohr 32 führt das reine Quecksilber aus der Oxydationszelle in den Zylinder 36, in welchem der Spiegel in derselben Weise wie in dem Gefäß 3 reguliert wird. Von hier läuft das Quecksilber in den Sammelbehälter 40, aus welchem es durch die Pumpe 42 durch Rohr 41 in das Gefäß 1 zurückgepumpt wird. *D.*

H. S. Blackmore. Elektrolytische Erzeugung von Ätznatron und Chlor. (U. S. Patent Nr. 809 085 und 809 088. Vom 2./1. 1906.)

Das erstere Patent bezieht sich auf den Apparat, das zweite auf das Verfahren. In der nebenstehen-



den Zeichnung stellt 1 ein eisernes Gefäß dar, das die Kathode, geschmolzenes Blei 23, enthält. Darin befindet sich ein mit geschmolzenem Chlor-

Digitized by Google

natrium angefüllter Zylinder, in welchem die Anode, ein Graphitstab, 24 suspendiert ist. Dieses Anodenabteil ist gegen das Kathodenabteil durch ein Diaphragma abgeschlossen, das in Magnetit, welches auf Eisendrahtgaze ruht, besteht und sich in beständigem Kontakt mit dem geschmolzenen Blei befindet. Das unter Einwirkung des elektrischen Stromes an der Anode freigemachte Chlor wird durch das Rohr 27 fortgeleitet. Die an der Kathode gebildete Bleinatriumlegierung wird beständig durch das schwerere Blei von der Kathodenoberfläche unterhalb des Diaphragmas fortgedrängt und steigt an die Oberfläche der Kathode außerhalb des Anodenzylinders, deren Niveau hier höher ist als unterhalb des Diaphragmas. Das Natrium der Legierung wird beständig in sein Hydrat oder Oxyd umgewandelt, während das Blei kraft seiner Schwere wieder auf den Boden des Gefäßes 1 sinkt, um sich weiterhin mit neuem Natrium zu verbinden. Zu diesem Zweck dient das ringförmige Rohr 29, welches um den Zylinder herumläuft und mit 2 Reihen von nach unten und außen gerichteten Öffnungen 30 versehen ist. Es ist mit dem Rohr 31 verbunden, in welches durch das Ventil 32 geschmolzenes Natriumhydrat eingeführt wird. Letzteres wird durch die Öffnungen des Rohres 29 in zahlreichen feinen Strahlen in die geschmolzene Blei-Natriumlegierung eingetragen und durch das Natrium derselben zu Natriumoxyd reduziert, unter Entwicklung von Wasserstoff, der durch 33 entweicht. Um die Oxydation zu erleichtern, befindet sich eine Schicht von losem, granuliertem Eisen oder Magnetit dicht unterhalb der Kathodenoberfläche um den Anodenzylinder herum. Hierdurch werden die Natriumhydratstrahlen noch mehr verteilt und kommen in innigen Kontakt mit dem Natrium der Legierung. Das auf diese Weise gebildete Natriumoxyd wird beständig in das Gefäß 35 abgezogen, um hier in sein Hydrat umgewandelt zu werden. Zu diesem Zweck führt eine Röhre 41 von unterhalb der Oberfläche des geschmolzenen Oxyds in 35 nach oben und an einem Dampfinjektor vorbei, welcher dazu dient, einmal das für die Hydratation erforderliche Wasser einzuführen und ferner das Material in ein drittes Gefäß 43 zu leiten. Um eine Rückkehr des Hydrates in das Gefäß 35 zu verhindern, ist die Röhre 41 an ihrem oberen gebogenen Ende mit einem durch eine Feder verschlossenen Luftventil versehen. Durch den mit der Röhre 31 in Verbindung stehenden Abzug 48 wird nun beständig so viel Hydrat aus dem Gefäß 43 abgelassen, als zur Oxydation des Natriums der Blei-Natriumlegierung in der Zelle erforderlich ist. Der Verlauf der Umsetzung wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$mNaCl + nPb = mNa, nPb + mCl$$
$$mNa, nPb + mNaOH = mNa_2O + nPb + mH$$
$$mNa_2O + mH_2O = 2mNaOH.$$

D.

Richard von Foregger und **Herbert Philipp. Erdalkali- und verwandte Peroxyde.** (Nach Electrochem. and Metallurgical Ind. **4**, 62. Februar 1906.)

In dem vor der Neu-York Section der Society of Chemical Industry im Januar gehaltenem Vortrage machen Verff. weitere Mitteilungen über die von der Roessler & Hasslacher Chemical Co. auf den Markt gebrachten Peroxyde von Calcium, Strontium, Magnesium und Zink. Die Konstitution der Peroxyde, die als Oxydationsmittel dem Ozon sehr nahe stehen, wird durch Annahme eines vierwertigen O erklärt: $R^{II} = O^{IV} = O^{II}$. Calciumperoxyd als Handelsartikel ist das dehydrierte Produkt mit 60% CaO_2 neben 13,5% verfügbaren Sauerstoffs, doch hat man auch ein Produkt mit 80% CaO_2 und 17,8% verfügbaren Sauerstoffs erhalten. Das spez. Gewicht ist verschieden, dasjenige des 60%igen Artikels beträgt 0,603 und dasjenige des 80%igen 0,74. Alle Peroxyde sind in Wasser unlöslich, sie dissoziieren aber langsam, was folgendermaßen erklärt wird: $CaO_2 + 2H_2O$ wird zuerst als fester Körper gebildet, der als $Ca(OH)_2$, H_2O_2 in Lösung geht, und diese gibt ihr H_2O_2 ab. Die Reaktionen sind umkehrbar, je nachdem die Temperatur hoch oder niedrig ist. Calciumpermanganat, $CaMnO_4 + 5H_2O$ liefert 13,2% O in alkalischer Lösung und 21,7% O in saurer Lösung gegenüber 13,5% von 60%igem CaO_2. Das Permanganat schmilzt indessen leicht und ist wegen seiner Unbeständigkeit gefährlich. CaO_2 ist dagegen, wie die anderen Peroxyde dieser Reihe, in trockener Atmosphäre verhältnismäßig beständig und kann bis zu 150 und 170° erhitzt werden, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Die Tatsache, daß das Permanganat sich so sehr leicht in Gegenwart von organischen Stoffen zersetzt, und daß es hygroskopischer Natur ist, verhindert seine industrielle Verwertung, obwohl es sehr billig als Nebenprodukt von Weldonschlämmen gewonnen werden kann. Man hat es nur zum Reinigen von Wasser benutzt. — Bei Strontiumperoxyd ist die Dissoziationsfähigkeit seines O von besonderem Interesse, nahezu 15% seines verfügbaren O wurden in Lösung bei 20° titriert. — Calciumperoxyd scheint bestimmt zu sein, in großem Umfange für industrielle Zwecke verwendet zu werden, während die Magnesium-, Strontium- und Zinkperoxyde hauptsächlich von medizinischem Interesse wegen ihrer nicht giftigen, nicht reizenden physiologischen und chemischen Reaktionen sind. — Verff. beschreiben sodann eine Methode, Kottonöl mit Calciumperoxyd innerhalb 10 Minuten zu bleichen, und besprechen ferner die Verwendung der Peroxyde als Desinfektions-, Sterilisierungs- und Konservierungsmittel. *D.*

Joseph H. Goodwin. Elektrolytisches Calcium. (Am. Chem. J. **21**, 1403—1415. 28./8. 1905. University of Pennsylvania.)

Es wird ein brauchbarer Ofen für die elektrolytische Calciumdarstellung beschrieben. Er besteht in einem hohen Gefäße aus Achesongraphit als Anode und einem Eisenstab als Kathode, der durch eine Schraube in dem Maße in die Höhe gezogen wird, als sich Calcium abscheidet. Der Boden des Gefäßes wird während der Elektrolyse durch eine isoliert eingelegte Kupferröhre, die von Wasser durchflossen wird, mit einer erstarrten $CaCl_2$-Schicht bedeckt gehalten. Man erhält bei einer durchschnittlichen Spannung von 17,7 Volt und bei 163 Amp. eine durchschnittliche Stromausbeute von 26,6% (Maximum 41,2%) Calciummetall in unregelmäßigen Zylindern von 4 cm Durchmesser. Es konnten bis zu 300 g schwere Stücke so leicht

Digitized by Google

erzielt werden. Das Metall war 98%ig und enthielt Si, Fe, Al, Mg, Cl und O in geringen Mengen. In einer geschlossenen Eisenröhre zusammengeschmolzenes Metall lieferte eine kristallinische Masse mit 91,3% Ca und 5,3% O neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen. Diese Kristalle waren weich und ließen sich papierdünn hämmern, wobei aber häufig Explosionen beobachtet wurden. Gefeilt oder geschnitten zeigten sie großen Glanz und eine gelbliche Farbe. — Das Calcium kann wie andere Metalle verarbeitet werden und ist recht beständig; es kann auf Rotglut erhitzt werden, ohne zu verbrennen; in feiner Verteilung aber verbrennt es bei hoher Temperatur mit weißem Licht wie Mg. Bei 300—400° wird es weich wie Blei. Die Dichte ist 1,5446 bei 29,2°. Calcium ist der fünftbeste Leiter der Elektrizität und wird nur von Ag, Cu, Au und Al übertroffen. Es ist härter als Na, Pb und Sn, beinahe so hart wie Al, aber weicher als Zn, Co oder Mg. Seine Spannkraft wurde zu 612 kg pro qcm gefunden. *Dr—*

L. Doermer. Über einige Eigenschaften des elektrolytischen Calciums. (Vorläufige Mitteilung. Berl. Berichte **39**, 211—214. 27./1. 1906. Hamburg. Oberrealschule v. d. Holstenthore.)

Der Verf. beobachtete beim Hämmern von Calciummetall und Calciumgries Explosionen. Sie erfolgten „mit deutlichem Knall unter lebhaftem Aufleuchten, und verbrennende Calciumkugeln flogen dabei umher". Die Explosionen traten besonders häufig auf, wenn Hammer oder Amboß rostig waren. Beim Calciumgries, der eisenhaltig ist, kann auch der Eisengehalt Schuld an der Explosion sein. J. H. Goodwin stellte fest, daß in eisernen Röhren geschmolzenes Calcium die 0,46% Fe_2O_3 entsprechende Eisenmenge aufnahm. Die dabei erhaltenen, auch durch andere Substanzen verunreinigten rotvioletten Kristalle ließen sich papierdünn hämmern, wobei sie öfters explodierten (Proc. Am. Philos. Soc. **43**, 381—392 [1905]). Möglicherweise hängt die Explosivität mit einem Wasserstoffgehalt des Calciums zusammen. Aus ca. 30 ccm Calciumgries wurden bei beginnender Rotglut etwa 25 ccm Wasserstoff abgegeben. Bei höherer Temperatur wird der Wasserstoff unter Hydridbildung wieder aufgenommen. Beim Verbrennen von Calciumgries wird zuweilen ein Calciumregulus als Rückstand erhalten, der spröder, feinkörniger, und gegen Luft viel widerstandsfähiger ist als das stangenförmige Calcium. Man kann einen solchen Regulus besonders leicht erhalten, wenn man Calciumgries in einem Tiegel schmilzt und mit einem Eisenspatel umrührt. Der Verf. macht wiederholt darauf aufmerksam, daß er nur provisorische Beobachtungen mitteilt. Er stellt weitere Untersuchungen in Aussicht. *Sieverts.*

Paul Wöhler. Darstellung von metallischem Calcium für Laboratoriumszwecke. (Z. f. Elektrochem. **11**, 612—618. 8./9. [6./8.] 1905. Karlsruhe.)

Über die technische Darstellung des Calciums hat Rathenau (s. diese Z. **18**, 140 [1905]) Mitteilung gemacht, doch liegen noch keine näheren Angaben über die Einzelheiten des Verfahrens und die Ausbeute vor. Verf. zeigt, daß sich das Verfahren leicht im Laboratorium ausführen läßt. Als Elektrolysiergefäß kann man einen großen mit Gas heizbaren gußeisernen Tiegel benutzen; die Schmelze ist ein Gemisch von 100 T. $CaCl_2$ und 17 T. CaF_2. Anode ist ein Kohle- oder Graphitstab, Kathode ein Eisenstab (Durchmesser 8 mm); letztere ist durch eine Schraube senkrecht verschiebbar. Die Temperatur muß, damit die Schmelze flüssig genug ist, oberhalb 660° liegen, darf aber 800° (F. des Ca) nicht übersteigen. Die Elektroden müssen nahe genug beieinander und weit genug von dem Boden des Tiegels entfernt sein, damit letzterer nicht als Mittelleiter wirkt. Bei richtiger Leitung des Prozesses (40 Amp. und 38 Volt; Stromdichte 100 Amp. pro qcm) erhält man dann kompakte Stangen reinen Calciummetalls in einer Ausbeute von über 80%. Nur frische Schmelzen gestatten eine glatte Elektrolyse; öfter gebrauchte reagieren infolge Wasseranziehung (Bildung von basischem Chlorid Ca(OH)Cl) mit dem Calciummetall unter Bildung von Wasserstoff, der Blasenwerfen, Spritzen und Feuererscheinung verursacht. Bemerkenswert ist, daß bei der Elektrolyse fast gar kein Chlorgeruch zu beobachten ist: das Chlor verbindet sich offenbar mit der Anodenkohle zu C_2Cl_6 oder C_6Cl_6. Der Calciumpreis berechnet sich bei Annahme von 5 Pf. für die Kilowattstunde zu 3,10 M. Das spez. Gew. des reinen Metalls wurde zu 1,51 gefunden. Außer ganz geringen Spuren von Eisen (und bisweilen von Phosphor) wurden keine Verunreinigungen in dem Metall gefunden. Erhitzen auf Dunkelrotglut läßt es unverändert, erst nahe bei seinem F. (800°) verbrennt es mit glänzender Lichterscheinung. *Dr—*

C. Hoffmeister. Über das Vorkommen eines gasförmigen Calciumwasserstoffes im technischen Acetylen. (Z. anorg. Chem. **48**, 137—139. 2./1. 1906. [7./10. 1905]. Trautenau i. Böhmen.)

In dem Laboratorium der Versuchsstation Trautenau beobachtete der Verf. an den kühleren Stellen von verschieden mit der Acetylenleitung verbundenen Apparaten weiße Beschläge. Die Analyse ergab Calciumoxyd. Die Beschläge traten nur bei einzelnen Carbidlieferungen auf, ohne daß in dem Carbid analytisch etwas besonderes nachzuweisen gewesen wäre. Die Flammen zeigten starke Calciumfärbung. Etwa 100 l eines solchen von Phosphorwasserstoff befreiten Acetylengases wurden mit Aceton und ammoniakalische Kupferlösung behandelt. Es blieben schließlich 100—150 ccm eines farblosen, in Wasser wenig löslichen Gases zurück. Sein Geruch erinnerte an den des technischen Acetylens und des Phosphorwasserstoffs, es verbrannte mit intensiver Calciumflamme unter Abscheidung eines weißen Rauches von Kalk. Mit Sauerstoff explodierte es äußerst heftig, als Verbrennungsprodukte konnten nur Kalk und Wasser nachgewiesen werden. Da das Gas nicht luftfrei zu erhalten war, konnte seine Zusammensetzung quantitativ nicht ermittelt werden. Möglicherweise besitzt der neue Calciumwasserstoff für die Acetylentechnik wichtige Eigenschaften (Selbstentzündlichkeit?). *Sieverts.*

G. Kroupa. Elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **53**, 611—613, 627—631. 25./11. [2./12.] 1905.)

Verf. bespricht die elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol nach einer Abhandlung von Em. Campagne in der Zeitschrift „La Houille

Digitized by Google

Blanche" 1905, 73. Die Grundlage der von diesem ausgearbeiteten Methode bildet das Verfahren von L u c k o w. Während bei diesem sich als Endprodukt der Elektrolyse ein Oxyd ergibt, entsteht bei dem Verfahren von C a m p a g n e ein basisches Kupfercarbonat, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Nebst den im Laboratorium durchgeführten Versuchen werden die für die Übertragung der Methode in den Großbetrieb in Betracht kommenden Faktoren eingehend besprochen. Außerdem werden noch zwei gegenwärtig in Frankreich in Ausübung stehende Methoden der direkten Darstellung des Vitriols aus Kupfer besprochen, nämlich das von L a g a c h e (1897) patentierte Verfahren und ein Verfahren, bei welchem das aus Spanien unter dem Namen „cascara" eingeführte Zementkupfer verarbeitet wird. Dieses enthält 75—84% Cu, 1,28% CaO, 2,36% Al_2O_3, 0,99% MgO, 5,80% Fe_2O_3, 2,04% Na_2SO_4. Das Material wird zunächst mit heißem Wasser von den löslichen Verunreinigungen ausgewaschen, getrocknet, in einem Muffelofen bei Rotglut oxydiert, wobei die fortgehenden Dämpfe Kupfer mitreißen, wodurch trotz der Anlage von Flugstaubkammern und Kondensationstürmen Kupferverluste auftreten. Das erhaltene Oxyd wird dann fein gemahlen, gesiebt und in Löseкästen in verdünnter H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst. Die klar abgesetzte Lösung kommt in die Kristallisierkästen, die mit Bleistreifen versehen sind, an welcher sich sowie an den Wandungen die Vitriolkristalle ansetzen. Der Rückstand aus den Lösekästen enthält unoxydiertes Kupfer und andere von verd. Schwefelsäure nicht angegriffene Metalle (Edelmetalle). *Ditz.*

Julius Meyer. Über eine Modifikation des Kalomels. (Z. anorg. Chem. **47**, 399—400. 9./11. [6./9.] 1905. Breslau.)

Beim Zusammengeben einer mäßig warmen konz. Lösung von 27 g Sublimat und einer lauwarmen Lösung von 12 g Lithiumsulfit wurde zunächst ein Niederschlag von gewöhnlichem Kalomel erhalten. Nach 24 Stunden wurde die abfiltrierte Lösung auf etwa 70° erwärmt, es schieden sich weiße, silberglänzende Schüppchen als leichter, sehr voluminöser Niederschlag aus. Die Analyse ergab, daß nicht das erwartete Lithiumsalz der quecksilberschwefligen Säure, sondern reines Quecksilberchlorür vorlag. Der getrocknete Niederschlag war leicht und locker, beim Sublimieren ging er unter starker Volumenabnahme (ca. $^5/_6$) in gewöhnliches Kalomel über. Ein galvanisches Element mit den beiden Modifikationen des Quecksilberchlorürs gab keine meßbare elektromotorische Kraft. Das spez. Gew. der neuen Form liegt zwischen 4,5 und 5 (gewöhnliches Kalomel 6,5—7,5). Möglicherweise hat die von dem Verf. dargestellte Modifikation für die P h a r m a z i e Bedeutung; sie ist sehr rein und läßt sich leicht aufs feinste pulvern. Ein anscheinend ähnliches Produkt japanischer Herkunft ist von L u n g e und D i v e r s (diese Z. **7**, 37 [1894]) beschrieben worden. *Sieverts.*

E. Rupp. Quecksilberoxycyanid. (Ar. d. Pharmacie **244**, 1—2. 13./3. 1906 [18./12. 1905]. Marburg.)

Nach Abschluß der K. H o l d e r m a n n schen Arbeit[1]), die zu der Bestätigung führte, daß Quecksilberoxycyanid die konstante Zusammensetzung $HgO . HgCy_2$ besitzt, beabsichtigt Verf., der Konstitutionsfrage dieser Verbindung näher zu treten, und er neigt bereits jetzt schon zu der Ansicht, daß Quecksilberoxycyanid keine „Doppelverbindung" von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid vorstellt, sondern daß auch hier das Quecksilber, wie so oft, in Komplexionen vorkommen wird, wie es die nachstehende Gleichung versinnbildlicht:

$$HgCy_2 + HgO = O\left\langle\begin{array}{l}Hg-Cy\\Hg-Cy\end{array}\right.$$

Fritzsche.

M. Le Blanc und Carlo Cantoni. Das Quecksilberverfahren von Castner zur Gewinnung von Chlor und Alkali. (Z. f. Elektrochem. **11**, 609—612. 8./9. [7./8.] 1905. Karlsruhe.)

Es wird ein Laboratoriumsapparat beschrieben, der sich zur Prüfung des C a s t n e r schen Quecksilberverfahrens als sehr zweckmäßig erwiesen hat. Es wurde gefunden, daß man bei einer Stromdichte von mindestens 0,1 Amp. pro qcm und bei gleichzeitiger elektrolytischer Zersetzung des Amalgams über 90% Stromausbeute erzielt, wenn das Quecksilber nur langsam bewegt und die Chlorkaliumkonzentration hochgehalten wird. Die Temperatur betrug bei den Versuchen bis 40°. Schnelle Bewegung des Quecksilbers verminderte die Ausbeute, ebenso Verringerung der Konzentration des Elektrolyten, jedenfalls, weil das Chlor in verd. KCl-Lösungen eine größere Löslichkeit besitzt. *Dr—*

Ed. Crouzel. Bemerkung über Verunreinigungen von Wismutsubnitrat. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 349—350. 15./9. 1905.)

Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß Wismutsubnitrat noch Ammoniumnitrat enthalten kann, und empfiehlt, das Ammoniumnitrat zu bestimmen durch Destillation mit Magnesia und Titration des Ammoniaks. *V.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Mit einem Kapital von 20 Mill. Doll. soll eine Korporation organisiert und unter den Gesetzen von Minnesota inkorporiert werden, welche bestimmt ist, eine Konsolidation der in Bisbee (Arizona) gelegenen K u p f e r m i n e n der Calumet and Pittsburg, der Lake Superior and Pittsburg, der Pittsburg and Duluth und der Junction Mining Company herbeizuführen.

Die Eisenindustrie Indiens. Die Hoffnungen, die man auf eine große Entwicklung der indischen Eisenindustrie setzte, erfahren keine Stärkung durch den kürzlich veröffentlichten Jahresbericht der Bengal Iron and Steel Co., Ltd. Die Gesellschaft

[1]) Ar. d. Pharmacie **242**, 32 u. **243**, 600 [1900].

Digitized by Google

erklärt sich außerstande, auf die ordentlichen Aktien eine Dividende zu zahlen. Die Hauptverluste ergaben sich bei der Stahlherstellung; die bisherigen Ergebnisse haben die Leiter des Unternehmens dazu bestimmt, die Stahlfabrikation einstweilen ganz aufzugeben.

Kristiania. Unter der Firma „Norsk Elektrokemisk Aktieselskab" hat sich vor kurzem eine neue Aktiengesellschaft gebildet, welche über ein zumeist in Norwegen gezeichnetes Kapital von 600 000 Kronen verfügt und den Dals „Wasserfall bei Kragero" zur Erzeugung elektrischer Kraft ausnutzen will. Diese Kraft soll für eine zu errichtende Calciumcarbidfabrik und andere Fabrikanlagen, die elektrochemische Spezialitäten herstellen, verwendet werden. Zum Direktorium der Gesellschaft gehören Kapitän Carsten Brunn und Ingenieur Wisbeck.

Belgien. Verkehr mit Sprengstoffen. Der Minister für Gewerbe und Arbeit hat durch eine Verordnung vom 26./3. d. J. den von der Sprengstoff A.-G. Carbonit in Hamburg hergestellten Sprengstoff, „A und B" amtlich anerkannt und unter die Klasse IV (Entzünder) verwiesen. (Nach Moniteur belge.)

Hebung des Ölbaues in Italien. Die im vergangenen Jahre in Rom gegründete Vereinigung zum Schutze der Ölproduktion in Italien mit Spezialstationen in den verschiedenen ölbautreibenden Provinzen hat im Laufe des Jahres 1905 folgende Beschlüsse gefaßt und der italienischen Regierung unterbreitet: Einführung von Zollerhöhungen auf ausländische Öle und Ölsamen, Verbesserung der Ölerzeugung in denjenigen Provinzen, in denen noch keine modernen Ölmühlen vorhanden sind, und Aussetzung eines Preises von 60 000 Lire für die Erfindung eines Mittels zur Vernichtung der Ölfliege (Mosca olearia). Diese Bestrebungen der Schutzvereinigung, die von seiten der Regierung gefördert werden, sind insofern bereits von Erfolg begleitet gewesen, als der Vertragszoll von 6 Lire für 1 dz für ausländisches Olivenöl vom 1. März d. J. in Wegfall und dafür der allgemeine Zoll von 15 Lire für 1 dz zur Einführung gekommen ist. Auch hat die Regierung die Zusicherung erteilt, in den in Frage kommenden Provinzen Lehrstühle zum Zwecke der Einführung einer verbesserten Fabrikationsmethode und einer rationelleren Kultivierung der Oliven einzurichten. (Bericht des Kais. Generalkonsulats in Genua.)

Wien. Der Geschäftsbericht des Österreichischen Acetylen-Vereins erwähnt, daß der Verein sich einer stetig fortschreitenden Entwicklung zu erfreuen hat, und daß dessen nunmehr allmonatlich erscheinenden, von Prof. Dr. Fränkel redigierten Mitteilungen in den Kreisen der staatlichen Behörden, der Bahnverwaltungen und der Fachindustriellen regen Anklang finden. Auf Initiative des Vereins wurde eine staatliche Carbidprüfungsstelle im Technologischen Gewerbemuseum eingerichtet. Den Beratungen der Hauptversammlung schlossen sich Vorträge an über Kalkstickstoff (Prof. Fränkel) und über autogene Schweißung mittels Acetylen und Sauerstoff (Dir. Kuchel).

Die Wiener Handels- und Gewerbekammer macht darauf aufmerksam, daß auf Grund des neuen rumänischen Patentgesetzes vom 17./1. 1906 im Ausland bereits patentierte Erfindungen in Rumänien nur dann geschützt werden, wenn die Patentanmeldung in Bukarest bis zum 26./7. 1906 eingereicht wird. Nach diesem Termin werden die ausländischen Erfindungen in Rumänien Gemeingut. *N.*

Neugegründet wurde die A.-G. der Ersten Bukowinaer Portland- und Romanzementwerke in Putna, vormals Emanuel Axelrad. Die Gesellschaft hat ihren Sitz in Czernowitz.

Die Regierung hat dem Herrn Wilhelm Wollner in Wien die Bewilligung zur Errichtung einer A.-G. unter der Firma: „Galizische Naphta-Bergbau-A.-G." mit dem Sitze in Wien erteilt.

In Budapest wurde die „Patent-A.-G." mit einem Aktienkapital von 500 000 Kr. gegründet, deren Zweck es ist, Patente anzukaufen und zu verwerten.

Die Eisenwerke der Firma K. Thiels Nachfolger in Freistadt und Teschen sind in das Eigentum eines Konsortiums inländischer Kapitalisten übergegangen, welches die Bildung einer A.-G. beabsichtigt und die Fabriken durch Errichtung eines Stahlwerkes ausgestalten wird.

Die A.-G. Gebrüder Böhler & Co. errichtet in Oberaich in Steiermark unter Benutzung der Wasserkräfte der Mur eine elektrische Kraftzentrale von 4000 HP., welche für die Kapfenberger Gußstahlfabrik dieser Gesellschaft Verwendung finden soll. *N.*

Der Export österreichischen Petroleums hat, wie die A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte ihren Kunden mitteilt, einen neuerlichen erfreulichen Aufschwung genommen. Die Verkäufe für die Kampagne 1906/07 haben bereits jetzt eine wesentlich höhere Ziffer erreicht als im Vorjahre um die gleiche Zeit die Verkäufe pro 1905/06. Auch wenn man nicht nur die Verkäufe für künftige Lieferung, sondern die bereits erfolgten Ablieferungen in Erwägung zieht, so ergibt sich, daß die Einfuhrziffer von Österreich-Ungarn nach Deutschland in den Monaten Januar bis Februar 1905 124 648 dz, im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres jedoch 166 337 dz betrug. Schon das Jahr 1905 hatte einen ganz bedeutenden Aufschwung des österreichischen Petroleumexports gebracht. Die Gesamteinfuhr österreichischen Petroleums nach Deutschland betrug nämlich:

im Jahre	1902	168 377	dz
„ „	1903	356 515	„
„ „	1904	428 098	„
„ „	1905	508 920	„

Die kürzlich in Kraft getretenen Tarifermäßigungen für österreichisches Petroleum dürften die diesjährige Steigerung des österreichischen Petroleumexports noch größer gestalten. — Von den deutschen Tochtergesellschaften der „A.-G. für österreichische und ungarische Mineralölprodukte" ist zu berichten, daß die Süddeutsche Petroleumgesellschaft m. b. H. (Mainz) ihren Wirkungskreis auf Bayern, Württemberg und Baden ausgedehnt

Digitized by Google

und zu diesem Zwecke die Mannheimer Tankanlagen der „Olex" in eigene Regie übernommen hat. In den letzten Tagen ist außer der bereits gemeldeten Gründung der Sächsischen Petroleum-Importgesellschaft m. b. H. die handelsgerichtliche Eintragung der „Ostdeutschen Petroleum-Importgesellschaft" m. b. H." in Breslau erfolgt, deren Stammkapital 50 000 M beträgt. Die genannte Gesellschaft hat ihre Tätigkeit bereits aufgenommen. *Sz.*

Die Deutschböhmische Ausstellung. Reichenberg 1906. Die Reichenberger Ausstellung, welche am 17./5. eröffnet wurde und bis Ende September dauern wird, erhebt sich durch ihre Größe und Beschickung weit über den Rahmen einer lokalen Ausstellung hinaus; haben doch 1400 Aussteller einzeln und kollektiv ihre Erzeugnisse zur Schau gestellt.

Eine eigene Gruppe ist der chemischen Industrie gewidmet. In derselben sind die Firmen Blumberg & Rindskopf in Zuckmantel, A. Lackmann & Co. in Außig und Karl Rademacher & Co. in Prag und Libschitz mit chemischen Produkten für Bleicherei, Druckerei und Färberei vertreten. Die Firmen Bergmann & Co. in Tetschen, Georg Schicht in Außig, Franz Stephan in Freiheit i. B. und J. & C. Wünsche in Schluckenau haben Parfümerien, Seifen und Kosmetika ausgestellt. Die größten Objekte sind die des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Außig und der Fabriken von A. Schram, welche die verschiedensten Produkte der chemischen Großindustrie vorführen. Die Fabriken Brunl & Hermann in Klattau und Kind & Landesmann in Außig zeigen reichhaltige Kollektionen von Dünger- und Leimfabrikaten, und die Kraluper Mineralölraffinerie in Prag von verschiedensten Produkten der Petroleumraffinerie. Besondere Erwähnung verdienen noch die Ausstellungen der Ultramarinfabriken Joh. Setzer in Karbitz und der Asphaltfabriken C. F. Weber in Kratzau.

L. & G. Halphen-Prag, als Vertreter der Firma Th. Goldschmidt in Essen-Ruhr, führen die hauptsächlichsten Anwendungen der aluminothermischen Verfahren vor und veranschaulichen aluminogenetische Metalle und Legierungen als Zusatz zu Stahl, sowie zu Kupfer-, Nickel-, Zink-, Aluminium- und anderen Güssen.

Auf maschinellem Gebiete verdient die Ausstellung der Maschinenbau-A.-G. vorm. Breitfeld, Danek & Co. in Prag besondere Beachtung, und zwar deren Miniaturkohlensäure- Eis- und Kühlmaschinen und Gasmotoren für den Betrieb mit Hochofen-, Koksofen- und Generatorgas.

Das Institut für Präzisionsmechanik Josef Nemetz in Wien hat einen patentierten Milligrammanzeiger ausgestellt, durch welchen jede Wage „schnellschwingend" wird. Durch die Auflagerung derselben auf die Zunge der Wage ist der Schwerpunkt des Wagebalkens tiefer gelegt; die Wage wird dadurch empfindlicher und ist so justiert, daß jeder Grad auf der Skala einem Milligramme entspricht. *N.*

Essen. Die Firma Brown, Boveri & Co. in Mannheim baut zurzeit eine **Dampfturbine von 24 000 PS.**, die für das Kruppsche Walz- und Hochofenwerk in Rheinhausen bestimmt ist. In dem Elektrizitätswerke der Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätsgesellschaft in Essen ist seit einiger Zeit eine Dampfturbine von 10 000 PS. mit bestem Erfolg in Betrieb, eine zweite ebenso große ist vorgesehen. Auch in Rheinhausen ist schon eine Dampfturbine von 13 500 PS. im Betriebe. Es hat den Anschein, als ob die Dampfturbine für die Elektrizitätserzeugung und andere Zwecke die Kolbendampfmaschine immer mehr verdrängen wird. *Wth.*

Handelsnotizen.

Gotha. Harkortsche Bergwerke und chemische Fabriken zu Schwelm und Harkorten, A.-G. zu Gotha. Die Goldproduktion der Siebenbürgener Goldbergwerke beträgt im Mai 1906 187 061 kg (gegen 166 832 kg im April 1906 und 137 110 kg im Mai 1905). Die Gesamtproduktion vom 1. Juli 1905 bis Ende Mai 1906 beträgt 1 716 522 kg (gegen 1 587 222 kg im gleichen Zeitraum des Vorjahres).

Halle. Das Oberbergamt in Halle a. S. verlieh der A.-G. Bismarckhall zu Essen (Ruhr) unter dem Namen Bismarckhall II und VI das Bergwerkseigentum in zwei 4,2 Mill. Quadratmeter großen Feldern in den Gemarkungen Groß-Ammensleben, Samsleben und Wolmirstedt im Kreise Wolmirstedt bei Magdeburg zur Kaligewinnung.

Der Mansfelder Kupferpreis wurde bei der Neunotierung am 4. Juni um 1 M erhöht, und lautet jetzt 179—182 M für 100 kg.

Im Betriebsjahre 1905—1906 der Zeitzer Paraffin- und Solarölfabrik stellt sich der Bruttogewinn auf 1 011 134 M (1 052 280 M i. V.). Die Abschreibungen sind auf 484 658 M festgesetzt. Als Reingewinn verbleiben einschließlich des Vortrages von 34 226 M 526 476 M. Hiervon werden 24 612 M dem außerordentlichen Reservefonds überwiesen, 45 094 M Tantieme und 11% = 394 020 M Dividende ausgezahlt.

Hamburg. Der Abschluß der Sprengstoff A.-G. Carbonit für 1905 ergab nach 76 241 M (i. V. 74 353 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 137 396 M (wie i. V.) aus dem 7½% (wie i. V.) Dividende gleich 120 000 M gezahlt wurden. An der von der Nobel Dynamite Trust Co. in diesem Jahre gemachten Rückstellung von etwa 74 000 £ nimmt die Gesellschaft ihrem Anteil gemäß teil. Die Beschäftigung der Fabrik Schlebusch in Sicherheitssprengstoffen, die die Gesellschaft mit dauerndem Erfolge als ihre Besonderheit herstelle, war befriedigend. Auch die Beschäftigung in militärischen Sprengstoffen, die seit einigen Jahren betrieben wird, entwickelt sich zufriedenstellend.

Kassel. Der Aufsichtsrat der Vereinigten Deutschen Nickelwerke in Schwerte a. d. R. setzte, nach einer Zuwendung von 150 000 M an die Reserve, die Dividende für das Geschäftsjahr 1906/06 auf 14% (10%) fest. Der verbleibende Vortrag für 1906/07 beträgt 47 110 M (43 016 M). Die Aussichten für das begonnene Geschäftsjahr werden vom Vorstande als günstig bezeichnet.

Digitized by Google

Köln. Nach dem Geschäftsbericht der Siegener Dynamitfabrik A.-G. in Köln für 1905 war die Fabrik Förde fortlaufend gut beschäftigt. Bei der Bedeutung, die der Verbrauch an Sicherheitssprengstoffen gewonnen hatte, und bei dem hierdurch bedingten Rückgang des Dynamitverbrauchs hat die Gesellschaft sich veranlaßt gesehen, die Herstellung von Sicherheitssprengstoffen mit gutem Erfolg aufzunehmen. Aus dem nach Verrechnung mit dem Kartell und nach Abzug der Gewinnanteile verbleibenden Reingewinn von 46 009 M (i. V. 44 805 M) werden 14% (13%) Dividende gleich 42 000 M (39 000 M) gezahlt.

Leipzig. Am 2. Juni gelangte vor dem Reichsgericht der Revisionsprozeß der Bergwerksgesellschaft Hibernia zur Verhandlung. Das Urteil soll am 13. Juni publiziert werden.

Magdeburg. Der Stickstoffdünger der Konsol. Alkaliwerke, Westeregeln ist identisch mit dem Frankschen Kalkstickstoff. Das Westeregelner Verfahren unterscheidet sich vom Frankschen durch den Zusatz von Chloralkalien zum Carbid, die die Stickstoffbindung erleichtern sollen.

Mannheim. Die Chem. Fabrik Gernsheim-Heubruch A.-G. hat nach dem Geschäftsbericht für 1905 eine wesentliche Erweiterung ihrer Fabrikanlagen vorgenommen; doch haben die neuen Anlagen zum Ergebnis nur in beschränktem Maße beigetragen, weil sie erst im Laufe des Jahres, teilweise gegen Jahresende, in Betrieb kamen. Die Verkaufspreise waren durch scharfen Wettbewerb gedrückt; es steht in dieser Beziehung in absehbarer Zeit eine Besserung kaum in Aussicht. Der Bruttoüberschuß beträgt 80 086 M (i. V. 42 372 M), wovon nach Abzug der Unkosten und 17 934 M (14 527 M) und Abschreibungen ein Reingewinn von 7512 M verbleibt gegen einen aus den Reserven gedeckten Verlust von 26 749 M im Vorjahr. Diesmal werden 376 M der dadurch auf 50 627 M anwachsenden Reserve überwiesen und 7137 M vorgetragen. Eine Dividende gelangt somit auch diesmal nicht zur Verteilung.

Aus anderen Vereinen.

Geh. Rat Prof. Dr. Wilhelm Friedrich Kohlrausch-Hannover wurde auf der Jahresversammlung des **Verbandes deutscher Elektrotechniker** in Stuttgart für die nächsten zwei Jahre zum Vorstand gewählt.

Die **Deutsche Chemische Gesellschaft** überwies der Urkundensammlung des Deutschen Museums in München 100 Briefe Justus von Liebigs an Friedrich Mohr aus den Jahren 1834—1869.

Personalnotizen.

Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Koch ist zum stimmberechtigten Ritter des Ordens pour le mérite für Wissenschaft und Künste ernannt worden.

D. Rankin stiftete für den Bau einer technischen Hochschule in St. Louis 8 400 000 M.

Prof. P. Blaserna-Rom feierte sein 50jähriges Professorenjubiläum und gleichzeitig das 25jährige Jubiläum des von ihm geleiteten physikalischen Instituts.

Betriebsdirektor Adolf Hallichs, Friedrich Wilhelmshütte in Mülheim a. Ruhr, wurde zum etatsmäßigen Professor an der technischen Hochschule zu Aachen ernannt.

Dr. Arthur Binz, Privatdozent für Färberei und Zeugdruck an der technischen Hochschule zu Berlin, ist als Dozent für technische Chemie an die Berliner Handelshochschule berufen worden.

Dr. Franz Arthur Schulze, Privatdozent und erster Assistent am physikalischen Institut, hat einen Ruf als Nachfolger des nach Braunschweig berufenen Prof. Zenneck an die technische Hochschule in Danzig erhalten.

Privatdozent Dr. Gruner an der Universität Bern wurde zum außerordentlichen Professor für theoretische Physik ernannt.

Dr. Karl Neuberg, Privatdozent für physiologische Chemie an der Universität Berlin, erhielt den Titel Professor.

Der em. Prof. für pharmazeutische Chemie an der Universität Breslau, Geh. Rat Dr. Polek, starb im Alter von 85 Jahren.

Neue Bücher.

Bericht, V. Über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1903 u. 1904, erstattet vom Abt.-Vorst. Dr. K. Farnsteiner unter Mitwirkung von wiss. Assist. Dr. K. Lendrich und Nahrungsmittelchem. P. Buttenberg sowie von Nahrungsmittelchemikern A. Kickton und Dr. M. Klassert. (102 S. mit 10 Taf. u. 1 farb. Plan.) Lex. 8°. Hamburg C. Behre 1905. M 3.75

Brass, Arnold, Dr. Untersuchungen über das Licht und die Farben. 1. Teil. (VI, 207 S. m. 70 Abb.) gr. 8°. Osterwieck, A. W. Zickfeldt 1906. M 4.—

Brezina, A., und **Cohen**, E. Die Struktur und Zusammensetzung der Meteoreisen, erläutert durch photogr. Abb. geätzter Schnittflächen. Die Aufnahmen von J. Grimm u. H. Heydenhaus. 1. Band: Lithosiderite u. Oktaedrite mit feinsten u. feinen Lamellen. 4. u. 5. Lfg. (17 Taf. m. 18 S. Text, 17 Bl. u. S.-Erklär. u. 1 Bildnis.) gr. 4°. Stuttgart, E. Schweizerbart 1906. In Mappe M 40.—

Brockhaus' kleines Konversationslexikon. 5. vollständig neubearb. Aufl. (In 2 Bdn.) 1. Band. Mit 1000 Textabb., 63 Bildertaf., darunter 15 bunte, 221 Karten u. Nebenkarten, sowie 34 Textbeilagen. (1044 S.) Lex. 8°. Leipzig, F. A. Brockhaus 1906. Geb. M 12.—

Bunge, G. v., Prof. Dr. Lehrbuch der organischen Chemie für Mediziner. In 17 Vorträgen. (VI, 274 S.) gr. 8°. Leipzig, J. A. Barth 1906. M 7.—; geb. M 8.25

Bunzl, L., Dr. Über die Okklusion der Radiumemanation durch feste Körper. (11 S. m. 3 Fig.) gr. 8°. Wien, A. Hölder 1906. M —.50

Deite, C., Dr. Handbuch der Seifenfabrikation. Unter Mitwirk. von F. F. Eichbaum, F. Noack, Dr. C. Stiepel, G. Weber und anderen Fachmännern herausgeg. 1. Band: Hausseifen u. Textilseifen. 3. Aufl. (XII, 633 S. m. 108 Abb.) gr. 8°. Berlin, J. Springer 1906. M 10.—; geb. in Leinw. M 11.50

Digitized by Google

Hintz, Ernst, Prof. Dir. Dr. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Lindenquelle zu Birresborn in der Eifel. Nebst Untersuchungen über deren Radioaktivität. Ausgeführt im chem. Laboratorium Fresenius unter Mitwirk. v. Doz. Abt.-Vorst. Dr. L. Grünhut. (45 S.) 8°. Wiesbaden, C. W. Kreidel 1906. M 1.20

Hollemann, A. F., Prof. Dr. Lehrbuch der Chemie. Autoris. deutsche Ausg. Lehrbuch der anorgan. Chemie für Studierende an Universitäten und techn. Hochschulen. 4. verb. Aufl. (XII, 451 S. m. Abb. u. 2 Taf.) gr. 8°. Leipzig, Veit & Co. 1906. Geb. M 10.—

Ulzer, F., und **Klimont,** J. Allgemeine und physiologische Chemie der Fette für Chemiker, Mediziner und Industrielle. (XI, 317 S. mit 9 Abb.) gr. 8°. Berlin, J. Springer 1906. M 8.—

Bücherbesprechungen.

Bericht des „Vereins für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung in Hamburg" über seine Tätigkeit im Jahre 1905. Im Selbstverlage des Vereins (Kommissionsverlag Boysen & Maasch, Hamburg.)

Der vorliegende Bericht enthält Angaben über die inneren Verhältnisse des Vereins (Vorstand, Personal und Mitglieder), weiter eine Übersicht über die Tätigkeit des Vereins im allgemeinen und — als wesentlichsten Teil — eine Zusammenstellung von Versuchsergebnissen. Den Beschluß machen Angaben über Erfahrungen mit Rauchgasaspiratoren und -analysatoren, sowie eine Tabelle, in der die Resultate der Kohlenuntersuchungen niedergelegt sind, welche der Verein teils bei einem Hamburger Laboratorium, teils in der Anstalt des Bayr. Dampfk.-Rev.-Vereins in München ausführen ließ. Die Kohlen waren, den Hamburger Kohlenbezugsverhältnissen entsprechend, vorwiegend englischen und schottischen Ursprungs.

Die in der „Versuchsanstalt" des Vereins im Jahre 1904 durchgeführten Arbeiten sind nur gestreift; eine besondere ausführliche Abhandlung über dieselben, deren Inhaltsverzeichnis hier beigeheftet ist, erschien im Verlage von Julius Springer-Berlin unter dem Titel: „Feuerungsuntersuchungen des Vereins für Feuerungsbetrieb und Rauchbekämpfung in Hamburg". Die laufenden Untersuchungen, d. h. solche von Betriebskesselanlagen bieten manches Interessante, indes ist ihr Wert für die Allgemeinheit doch ein ziemlich beschränkter; einmal ist die Zahl der untersuchten besonderen Feuerungseinrichtungen keine bedeutende, weiter aber sind auch die den Tabellen beigefügten Angaben recht wenig ausführlich. Sie beschränken sich auf das zur Ergänzung der Tabellen und somit zur Illustrierung der Verhältnisse Notwendigste, eine Anwendung der Schlußfolgerungen auf andere Betriebe, die an sich schon recht schwierig ist und große praktische Erfahrung voraussetzt, wäre jedoch nur durch Benutzung sämtlicher Details möglich, da diese häufig trotz anscheinender Bedeutungslosigkeit, bei näherer Betrachtung von einschneidendem Einfluß auf das Ergebnis sind. Das vorstehend Gesagte soll natürlich keineswegs eine Herabsetzung des Wertes der Vereinsbestrebungen bedeuten, die ihren Schwerpunkt in der Untersuchung der zu Beanstandung Anlaß gebenden Anlagen von Fall zu Fall und in der Bemühung, hauptsächlich auf dem Wege der persönlichen Instruktion zu wirken, haben, so daß der Bericht lediglich den Zweck verfolgen kann im allgemeinen Kenntnis zu geben von den nur zu billigenden Intentionen des Vereins, seiner Arbeitsweise und den bislang erzielten Erfolgen. —*t.*

Die tierischen Gifte. Von E. St. Faust. Heft 9 der „Wissenschaft", Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1906. XIV, 248 S. Geh. M 6.—

Das Wissen über die von Tieren produzierten Gifte hat sich, besonders in der jüngsten Vergangenheit, so gehäuft, daß der Überblick auch für den Eingearbeiteten mehr und mehr erschwert, fast unmöglich aber für denjenigen wurde, der sich nur gelegentlich mit diesen Stoffen zu befassen hatte. Es war so eine Forderung unserer Zeit, daß dieses Wissen gesammelt und dadurch allgemeiner zugänglich und verwertbar gemacht wurde. von Linstows: „Die Gifttiere", konnte dieser Forderung nicht entsprechen, denn es verfolgt nur den Zweck, dem Mediziner einen Leitfaden für die Erkennung der giftigen Tiere an die Hand zu geben; es bedurfte vielmehr eines Werkes, das den Schwerpunkt legte auf die Gifte selbst, ihre chemische Natur, Wirkungsweise usw. Es ist zu begrüßen, daß diesem Bedürfnis jetzt entsprochen worden ist, und zwar seitens eines Berufenen: E. St. Faust ist bekannt durch seine Untersuchungen über das Gift der Kröte, des Salamanders, das Cobragift usw. und gilt als durchaus kompetent auf dem Gebiet der tierischen Gifte.

Bei der Einteilung seines Themas mußte sich der Verf. nolens volens an das zoologische System halten, denn zu einer Einteilung der Gifte nach pharmakologischen Gesichtspunkten fehlt heute in der großen Mehrzahl der Fälle die Unterlage: die meisten der uns bekannten tierischen Giftstoffe sind noch nicht isoliert, nicht als chemische Individuen bekannt und ohne das keine pharmakologische Analyse. Isoliert sind nur Adrenalin, dessen Formel übrigens durchaus noch nicht so sicher steht, Bufonin, Bufotalin (Kröte), Samandarin, Samandaridin (Salamander), Cantharidin (spanische Fliege), und vielleicht Ophiotoxin (Cobra), Tetrodonin und Tetrodonsäure (Fugugift). Über die chemische Natur des großen Rests hat man nur mehr oder minder begründete Vermutungen. Es wartet hier also noch ein sehr reiches Gebiet der Betätigung des Chemikers.

Angesichts dieser Sachlage liegt es auf der Hand, daß das in den einzelnen Kapiteln gesammelte Wissen nicht gleichmäßig befriedigen kann. Am wertvollsten erscheinen diejenigen Abschnitte, die jene chemisch besser bekannten Stoffe beschreiben; besonders ist zu schätzen die umfangreiche Zusammenstellung der Erfahrungen über das Gift der Schlangen, mit dessen chemischer und toxikologischer Analyse man sich erst jetzt ernstlich zu beschäftigen beginnt, über seine Wirkungsweise, die Immunität und künstliche Immunisierung gegen

Digitized by Google

Schlangengift. Wenig bekannt ist über die Gifte der Muscheltiere (Miesmuschel!), Würmer, Echinodermen und Cölenteraten, deren Behandlung deshalb auch einen sehr kleinen Raum einnimmt.

Der dem Werk gesteckte Rahmen gestattete leider nicht immer ein eingehendes Verweilen bei wichtigen Einzelheiten; diesem Mangel suchte der Verf. zu begegnen durch eine Wiedergabe der wichtigsten Literaturstellen, so daß auch derjenige, der im Text selbst umsonst nach der Besprechung einer Einzelfrage suchen sollte, sich immer noch ohne große Mühe in der periodischen Literatur wird informieren können.

Das Buch wird überall die verdiente gute Aufnahme finden. *Kiesel.*

Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Von Hanns von Jüptner, o. ö. Prof. an der K. K. Technischen Hochschule in Wien. I. Buch: Die chemische Technologie der Wärme und der Brennmaterialien. Zweiter Teil: Die technischen Feuerungen und die Kälteerzeugung. Mit 182 Abbildungen. Leipzig und Wien. Franz Deuticke 1906. M 7.—

Die Anlage, der Plan des Jüptnerschen Lehrbuches der chemischen Technologie der Energien ist gelegentlich der Besprechung des ersten Teiles des I. Buches[1]) erörtert worden, worauf hier verwiesen sei. In dem vorliegenden Bande, der das I. Buch beschließt, werden zunächst die technischen Feuerungen behandelt. Als besonders lesenswert sei hier u. a. auf die Kapitel Verbrennung der Gase, Wärmeübertragung, Nutzeffekt von Feuerungsanlagen aufmerksam gemacht; die Arten der Feuerungen, Öfen usw. sind naturgemäß etwas kurz besprochen. Das gilt ganz besonders für das letzte Kapitel „Elektrische Öfen"; allerdings stellt Verf. in Aussicht, die elektrischen Öfen bei den einzelnen Industriezweigen, die sich solcher bedienen, ausführlicher zu besprechen. Im dritten Teil wird die Kälteerzeugung recht übersichtlich abgehandelt. Dieser zweite Band entspricht ganz dem, was über den ersten gesagt worden ist; einige Austriacismen hätte ich gern vermieden gesehen (z. B. ist unser deutscher Kohlensack doch weniger zweideutig als der österreichische Kohlsack, S. 116, 117 usw.). Daß auf S. 201 der elektrische Ofen nicht mit Krypton-, sondern mit Kryptolfüllung benutzt wird, dürfte jedem Leser ohne weiteres klar sein. Hoffentlich erscheinen die übrigen Bände dieses großartigen Werkes auch bald. *Wohlgemuth.*

Prof. Dr. Konrad W. Jurisch. Über die Beseitigung der Rauchplage in Karlsbad. (Separatabdruck aus Nr. 3 der „Mitteilungen der Vereinigung Karlsbader Ärzte. Im Selbstverlage des Vereins.)

Uneingeschränkteren Lobes und wärmerer Fürsprache hat sich wohl kaum noch irgend eine Einrichtung zur „rauchfreien" (!) Verbrennung seitens eines Vertreters der Wissenschaft zu erfreuen gehabt, wie im vorliegenden Falle die Wegenersche Feuerung. Im wesentlichen, wenigstens was den Raum betrifft, der dem betr. Thema darin eingeräumt ist, läuft nämlich die Jurischsche Schrift auf eine Empfehlung dieser — übrigens in Fachkreisen, entgegen der Annahme des Verf., durchaus nicht so unbekannten Feuerungskonstruktion zur allgemeinen Einführung in Karlsbad an die Väter dieser Stadt hinaus. Daneben finden sich eine Anzahl anderer, auf die für Karlsbad, wie überhaupt für Badeorte besonders wichtige „Luftverbesserung" abzielender Vorschläge, die nicht übel sind, aber kaum den Reiz der Neuheit besitzen, z. B. Konzentration der Bäckerei- und Schlächterei-Feuerungen zu größeren Betrieben, möglichste Einführung der Zentralheizung und des Kochens mit Gas. Die ebenfalls empfohlene, aber kaum empfehlenswerte Schürmethode von Adolf Lov ist vom Verf. nicht richtig aufgefaßt worden. Das Zurückschieben der Glut nach der Feuerbrücke und das Aufwerfen des frischen Brennmaterials auf die Schürplatte resp. den vorderen Rostteil ist eine uralte Sache, stammt also nicht von Lov. Letzterer erhebt in seiner bezgl. Schrift aber auch gar keinen Anspruch hierauf, vielmehr liegt das Wesen seiner „Erfindung" in der Anhäufung des Brennmaterials im vorderen Teil der Feuerung bis zur größtmöglichen Höhe. Was die Wegenersche Feuerung anlangt, so hat dieselbe zum Debutieren genügend Zeit gehabt, und wenn sie sich bislang wenig einführte, so dürfte das doch wohl auch durch technische Gründe und nicht lediglich durch die Hochflut der Neuerungen veranlaßt sein. Dem Verf. ist es vielleicht nicht uninteressant einmal das nachzulesen, was seinerzeit Dr. Cario (Mitt. a. d. Praxis d. Dampfk. u. Dampfm.-Betr. **24**, 858 [1901]) über „Carl Wegeners automatische Stückkohlenfeuerung" geschrieben hat. Da Verf. diesen Artikel in seinem Literaturverzeichnis nicht aufführt, ist er ihm wohl noch unbekannt geblieben.

Im übrigen ist die Jurischsche Schrift recht interessant, sowohl durch den einleitenden „historischen" Rückblick wie auch durch die Abbildung neuerer Wegenerscher Feuerungsanlagen und Mitteilung der Resultate von Heizversuchen an einer derselben. Diese Resultate, besonders diejenigen der Versuche 7 und 8, bei denen fast 90% Nutzeffekt erreicht worden sein sollen, wird allerdings derjenige, welcher Erfahrung auf diesem Gebiete besitzt, nur mit Kopfschütteln betrachten können.

Ein Vorzug der Abhandlung ist die Konzentration der Betrachtungen auf die speziellen Verhältnisse der Stadt Karlsbad, für welche aus besonderen Gründen die Vorschläge des Verf. vielleicht doch akzeptabel sein mögen. Auf solchem Gebiete ist jede Verallgemeinerung ein Fehler, dieser wird aber fast von sämtlichen begangen, welche die Rauchfrage auf dem Papier zu lösen versuchen. *—t.*

[1]) Diese Z. **18**, 1916 (1905).

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 5./6. 1906.

4d. R. 19 261. **Zündvorrichtung** mit um eine zur Senkrechten geneigt liegende Achse schwingender, von einer Glimmerplatte getragener Zündpille. Dr. A. Rosenberg, Berlin. 12. 2. 1904.

Digitized by Google

Klasse:

8*i*. Z. 4419. Verfahren zum **Bleichen** von Textilfasern, Gespinsten und Geweben. H. Zeitschner, M.-Gladbach. 21./12. 1904.

8*m*. F. 21 035. Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten **Indigweißpräparaten**. Zus. z. Anm. F. 19 536. (M). 23./11. 1904.

10*a*. O. 4867. Verfahren, **Torf** in einem Schachtofen, von dessen Beschickungssäule die untere Hälfte absatzweise unter Neuauffüllung der oberen Hälfte abgezogen wird, in 2 Stufen halbfertig zu **verkoken**, sowie Ofenanlage zur Ausführung des Verfahrens. Oberbayerische Kokswerke, Beuerberg, Isarthal. 20./5. 1905.

12*i*. C. 13 559. Darstellung von Salpetersäure oder **Stickstoffoxyd** aus atmosphärischer **Luft**. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 15./4. 1905.

12*i*. H. 32 289. Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von **Schwefelsäure** nach dem Bleikammerverfahren. H. Hegeler und N. L. Heinz, La Salle, Illinois, V. St. A. 1./2. 1904.

12*i*. W. 24 139. Verfahren der Überführung von Schwefel in **schweflige Säure** durch Verbrennen oder in Schwefelblumen durch Kondensation. Dr. O. N. Witt, Berlin. 17./7. 1905.

12*k*. Sch. 23 892. Verfahren zur Darstellung von **Alkalicyaniden**. Dr. O. Schmidt, Bonn a. Rh. 31./5. 1905.

12*p*. R. 22 330. Verfahren zur Darstellung von **Bromalkylaten** der **Morphinalkyläther**. Zus. z. Pat. 166 362. J. D. Riedel, A.-G., Berlin. 19./7. 1904.

18*c*. H. 34 999. Verfahren zur Herstellung gehärteter **Panzergeschosse** aus Nickel-Chrom-Stahl. R. A. Hadfield, Sheffield, Engl. 21./3. 1905.

21*f*. C. 13 905. Verfahren zur Herstellung von Leuchtfäden für elektrische **Glühlampen**. J. M. Canello, Paris. 28./8. 1905.

21*h*. Sch. 21 046. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung **hoher Temperaturen** durch gemeinsame Anwendung chemischer und elektrischer Energie. R. Schnabel, Dresden-Striesen. 20./10. 1903.

22*b*. B. 39 647. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der **Anthracenreihe**. (B). 3./4. 1905.

22*b*. F. 19 823. Verfahren zur Darstellung eines blauroten **Farbstoffs** der Anthracenreihe. (By). 15./2. 1905.

22*e*. B. 41 708. Verfahren zur Herstellung von **Indigo** aus Phenylglycin. F. Becker, Friedenau. 10./8. 1905.

23*d*. V. 5869. Neuerung in dem Verfahren zur Spaltung von **Fettsäureestern** in Fettsäuren und Alkohole. Zus. z. Pat. 145 413. Vereinigte Chemische Werke, A.-G., Charlottenburg. 25./1. 1905.

23*e*. K. 30 352. Verfahren zur Umsetzung von Kalkseife in **Natron**- oder **Kaliseife**. P. Krebitz, München. 18./9. 1905.

23*f*. F. 20 491. Nach Art einer Filterpresse aus Kühlplatten und mit diesen verbundenen Formrahmen zusammengesetzte Vorrichtung zur Herstellung von **Platten** von beliebiger Stärke aus flüssiger **Seife, Gelatine** oder dgl. Frankenthaler Kesselschmiede- und Maschinenfabrik Kühnle, Kopp & Kausch, A.-G., Frankenthal i. d. Pfalz, und Ph. Schrauth jr., Frankfurt a. M. 4./8. 1905.

26*b*. Sch. 24 617. Senkeimer zum Einführen von **Calciumcarbid** in den Acetylenentwickler. Schramm & Siebenkaeß, Nürnberg. 13./11. 1905.

Klasse:

26*b*. M. 26 709. **Acetylengaserzeuger**. W. Melentjeff, Moskau. 5./1. 1905.

26*e*. T. 10 270. Füllvorrichtung für **Gasretorten**, bei welcher die Kohle den Retorten durch Mitnehmerplatten zugeführt wird. H. John Toogood, Elland, Engl. 14./3. 1905. Priorität in Großbritannien vom 22./3. 1904.

26*e*. W. 24 665. Vorrichtung, um aus ununterbrochen arbeitenden, stehenden Retorten fallenden **Koks** einer mit beliebiger Geschwindigkeit arbeitenden **Fördervorrichtung** zuzuführen H. W. Woodall, Royston Wimborne, und A. Mac D. Duckham, Walden, Engl. 28./10. 1905.

27*b*. F. 20 321. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens zum **Komprimieren** von **Gasen** nach Patent 170 677. Zus. z. Pat. 170 677. O. Flamm und F. Romberg, Charlottenburg. 10./6. 1905.

29*b*. S. 18 735. Verfahren zur Herstellung eines **roßhaarähnlichen** Produkts aus Rohgarnfäden aller Art unter Anwendung von Viskoselösungen, durch welche die Fäden hindurchgeführt werden. Graf Guido Henckel, Fürst von Donnersmarck, Neudeck, O.-Schl. 12./11. 1903.

32*b*. C. 13 825. Verfahren zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände. (Heyden). 25./7. 1905.

37*d*. M. 28 609. Verfahren zur Herstellung von **Fußbodenplatten** aus einer mit Holzfurnier kleideten Kunststeinmasse. P. Menzel, Breslau. 23./11. 1905.

39*a*. K. 30 249. Verfahren zur Herstellung gepreßter **Hohlkörper** aus bildsamer Masse, bei dem der Hohlraum durch einen federnden Körper ausgefüllt wird. J. Kubelka, Wien, und Alfred Herrmann, Osterwieck, Harz. 30./8. 1905.

40*a*. A. 12 169. Verfahren zur Reinigung der nach Patent 97 943 hergestellten Lösungen von **Blei**- oder **Silbererzen** in Chloridschmelzen. Akkumulatoren-Fabrik A.-G., Berlin. 5./7. 1905.

40*a*. G. 21 639. Verfahren zur Vergrößerung der Ausbeute sowie zur Beschleunigung und Belebung der Reaktion bei der **aluminogenetischen** Darstellung von kohlenstofffreiem Chrom oder Mangan. Fa. Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr. 25./7. 1905.

55*c*. F. 20 827. Verfahren zum Färben der **Papiermasse** im Holländer. (M). 30./10. 1905.

78*c*. C. 14 031. Verfahren zur Herstellung eines rauchschwachen **Nitrozelluloseschießpulvers**. Dr. C. Claeßen, Berlin. 24./10. 1905.

78*f*. B. 40 872. **Zündbandspule**. Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampenfabrik, C. Koch Linden a. d. Ruhr. 7./9. 1905.

80*a*. H. 37 520. Selbsttätiger Antrieb für **Betonmischvorrichtungen**. F. Heß, Trier a. d. M. 29./3. 1906.

80*a*. L. 22 026. Handstreichleiste zum Glätten der Oberfläche von frisch geformten Gegenständen aus Mörtel, Ton und dgl. Leipziger Zementindustrie Dr. Gaspary & Co., Markranstädt bei Leipzig. 8./1. 1906.

89*b*. M. 29 104. Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern von **Rübenschnitzeln**. Dr. Th. Mauritz, Düsseldorf. 6./2. 1906.

89*d*. Sch. 23 068. Verfahren zur Verbesserung der **Kristallisation** von Füllmassen der **Zuckerfabrikation** nach der Behandlung im Vakuum unter Rühren mittels Druckluft. M. Schander, Schmolz bei Breslau. 14./12. 1904.

Digitized by Google

Klasse: Reichsanzeiger vom 7./6. 1906.

6a. B. 40 837. **Malzentkeimungs- und Poliermaschine.** J. Büttner, Königshofen im Grabfeld, Bayern. 2./9. 1905.

12o. B. 37 541 u. 37 930. Verfahren zur Darstellung von **Benzanthron** und dessen Derivaten. Zus. z. Anm. B. 36 755. (B). 28./6. 1904 u. 20./8. 1904.

22e. G. 22 075. Verfahren zur Darstellung eines roten **Küpenfarbstoffs.** Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. 4./11. 1905.

22g. L. 22 331. **Reinigungsmittel** für die Innenwandung von Gewehr- und Geschützläufen. Dr. L. Limbach, Erlangen. 16./3. 1906.

24e. B. 41 005. **Gaserzeugungsverfahren.** Deutsche Bauke-Gas-Ges. m. b. H., Berlin. 27./9. 1905.

32a. H. 37 459. Verfahren zur Herstellung von **Kunstgläsern** mit vom Rande ausgehenden Stützen, die das Glas umschließen. S. Haertel, Breslau, Ohlau-Ufer 17. 20./3. 1906.

32a. K. 29 554. **Glasblasemaschine.** E. Kögler und G. Hegenbart, Außig. 11./5. 1905.

32a. S. 21 118. Verfahren und Einrichtung zum Strecken runder **Glaszylinder** (Tafelglaswalzen) P. Th. Sievert, Dresden. 13./5. 1905.

39b. M. 27 318. Verfahren zur Gewinnung haltbarer, auf große Entfernungen versandfähiger **Milchsäfte** beliebiger **Gummiarten.** L. Morisse, Paris. 13./4. 1905.

40a. R. 20 469. Verfahren zum Auslaugen von **Gold** mittels Cyankaliumlösung in einem sich nach unten verjüngenden Auslaugebehälter. Zus. z. Anm. R. 19 376. A. H. Rasche, Berlin. 3./12. 1904.

48a. Sch. 23 822. Verfahren zur Herstellung galvanischer **Metallüberzüge** auf Eisen unter vorhergehender elektrolytischer Dekapierung mittels konzentrierter Salpeter-Salzsäure oder eines freies Chlor ergebenden Elektrolyten. Frl. J. Schiele, St. Josse-ten-Noode bei Brüssel. 15./5. 1905.

57d. N. 7839. Verfahren zur Ausführung **katatypischer,** auf der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd beruhender Arbeiten. Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Steglitz bei Berlin. 5./5. 1905.

65a. K. 26 473. Verfahren zur Herstellung von wasserundurchlässigem **Füllmaterial** aus Kork, Zellulose und dgl., z. B. für Schiffbauzwecke. E. Kolbassieff, Kronstadt, Rußl. 15./12. 1903.

75b. C. 13 106. Verfahren zur Herstellung abziehbarer **Licht-** und ähnlicher **Drucke.** P. Cramer, Leipzig. 28./10. 1904.

75c. K. 31 371. **Farbenzerstäuber.** Zus. z. Patent 165 258. Gebr. Körting, A.-G., Linden bei Hannover. 14./2. 1906.

81e. C. 14 014. Vorrichtung, die Entstehung explosionsfähiger Gasgemische beim Aufbewahren **feuergefährlicher** Flüssigkeiten zu verhüten. Dr. F. Clauß und L. Lewisson, Berlin. 16./10. 1905.

Eingetragene Wortzeichen.

Alvitol für pharmazeutische Präparate, Seife, Rostschutzmittel usw. Krewel & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh.

Anticalzin für Holzimprägnierungsmittel und Desinfektionsmittel. „Centaur", Chemisch-technische Fabrik Max Brückner, Berlin.

Atrix für Chemikalien, Arzneimittel, diätetische Mittel usw. P. Beiersdorf & Co., Hamburg.

Einsas für Arzneimittel, chemisch-technische Präparate usw. Wilh. Anhalt, G. m. b. H., Ostseebad Kolberg.

Ferrolineum für Farben, Firnisse, Teer- und Asphaltprodukte usw. F. C. Matthies & Co., Erbach im Odenwald.

Irex für Mund-, Zahn-, Haar- und Hautkonservierungsmittel, Seifen. Karl August Lingner, Dresden.

Lerasör für pharmazeutische Präparate, kosmetische Mittel usw. Dr. Richard Weil, Frankfurt a. M.

Levantic für Eiweiß- und Eigelbpräparate, Farbstoffe, Chemikalien usw. Lehmann & Voß, Hamburg.

Leonol für Putz- und Poliermittel. Westdeutsche Öl- und Fettindustrie M. Katz & Co., Horstmar i. W.

Lidpas für chemisch-pharmazeutische und kosmetische Präparate usw. F. R. Müller, Berlin.

Pectosol für chemisch-pharmazeutische Präparate. Fa. Dr. Hugo Remmler, Berlin.

Pixi für chemische, pharmazeutische, kosmetische und technische Artikel usw. Karl August Lingner, Dresden.

Renol für Anilinfarben. (Weiler-ter Meer).

Rost weg für Rostschutz- und Metallputzmittel. Weidner & Hennig, Mannheim.

Scepter für Kaseïn und Leim. Fa. Otto Lechla, Hamburg.

Tilit für kosmetische Präparate usw. Tilit-Laboratorium Caroline Bernardi Nachfolger, Leipzig.

Titan für technische Öle und Fette. Titan Öl-Gesellschaft, H. Krüger & Co., Berlin.

Titania für Maschinenöle, Dichtungsmaterialien, Metallegierungen usw. Fa. Carl Boetticher, Neuß, Rheinland.

Transplantin für Arzneimittel. Dr. med. C. Frhr. v. Schuler, Bad Peterstal (Renchtal).

Vestosol für chemisch-pharmazeutisches Präparat. W. Westphal, Berlin.

Vulcan für Glühstrümpfe. „Krone", Gasglühlichtgesellschaft m. b. H., Berlin.

Webers Carbolineum für chemisch-technische Präparate. Fa. C. F. Weber, Leipzig-Plagwitz.

Webers Kiesklebedach für Dachpappen- und Teerprodukte usw. Dieselbe.

Zitza für Seifen, Parfümerien, kosmetische Präparate usw. Fa. C. H. Oehmig-Weidlich, Zeitz.

Patentliste des Auslandes.

Apparat zur **Abgabe** vorher bestimmter Mengen **Flüssigkeit.** Berliner Apparatebau-Ges. Engl. 13 898/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zum **Abscheiden** von **Metallen** und anderen Stoffen aus Flüssigkeiten. L. Dion. Amer. 820 483. Übertr. The American Electro-Hermatic Company. (Veröffentl. 15./5.)

Verfahren zum Laden und Entladen elektrischer **Akkumulatoren.** Ellis und Taylor. Engl. 10 495/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Alkaminester. F. Stolz und B. Reuter. Amer. 820 830. Übertr. (M). (Veröffentl. 15./5.)

Verfahren zur Herstellung von **Aminoalkoholen** und ihren Derivaten. J. Rousset. Frankr. 361 471. (Ert. 9.—15./5.)

Herstellung von **Aminoalkoholen** und ihren Derivaten. Derselbe. Engl. 11 197/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Herstellung von **Aminophenolen.** Sachs. Engl. 22 412/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Digitized by Google

Behandeln von **Ammoniakflüssigkeit** aus dem Waschen von Leuchtgas. Radcliffe. Engl. 10 075/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zum **Analysieren** von **Gas.** Schatz. Engl. 3417/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Behandlung von **Brennereischlempe.** C. J. Roehr. Amer. 820 824. Übertr. W. F. Parry, Philadelphia, Pa. (Veröffentl. 15./5.)

Herstellung von **Briketts** aus zusammenpreßbaren Stoffen aller Art ohne Verwendung von Bindemittel. A. Ronay. Frankr. 363 794. (Ert. 9.—15./5.)

Durchräucherung und **Desinfektion** geschlossener Räume mit Gasen. Clayton. Engl. 17 475/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zum Anfeuchten von **Dextrin.** W. H. Uhland, G. m. b. H. Frankr. 363 623. (Ert. 9.—15./5.)

Herstellung von **Eisen** direkt aus feinen Erzen. James N. Whitman, Philadelphia. Amer. 820 898. Übertr. M. T. Reynolds, Albany, N. Y. (Veröffentl. 15./5.)

Apparat zum Behandeln von **Flüssigkeiten.** L. Dion. Amer. 820 482. Übertr. The Americus Electro-Hermatic Ges. (Veröffentl. 15./5.)

Behandeln und Verwenden von **Gasen.** F. W. C. Schniewind, Everett, Mass. Amer. 820 525. Übertr. United Coke and Gas Company, Charleston, W., Va. (Veröffentl. 15./5.)

Elektrische Öfen zum Behandeln von **Gasen** durch elektromagnetisch oder elektrodynamisch betriebene elektrische Bogen. Petersson. Engl. 9164/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Elektrische Regenerationsbatterie. Fellows und Pickup und Tice. Engl. 7133/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Verfahren und Vorrichtung zur **Erzeugung** und Anreicherung von **Steinkohlengas.** Hooton und Noble. Engl. 10 733/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Erzeugung von **Gas.** B. E. Eldred. Amer. 820 485. Übertr. Combustion Utilities Company. (Veröffentl. 15./5.)

Apparat zur **Extraktion** edler **Metalle** aus ihren Erzen. Sidney T. Muffly, Philadelphia. Amer. 820 811. Übertr. Philadelphia Cyanide Process Company., Wilmington. Del. (Veröffentl. 15./5.)

Farbstoffe der **Anthrachinonreihe** und Zwischenprodukt hierzu. (By). Engl. 20 359/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Herstellung **faseriger Agglomerate.** De Caudemberg. Engl. 9710/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Drehbares **Filter.** F. A. Evans, Redwood Falls, Minn. Amer. 820 560. (Veröffentl. 15./5.)

Herstellung von **Gas** zur Verwendung beim Handhaben von **Petroleum** und anderen brennbaren Flüssigkeiten. Martini und Hüneke. Engl. 10 948/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Verfahren um **Gelatine** gegen Feuchtigkeit und Wärme widerstandsfähiger zu machen. E. Ohr und O. Schlegel. Frankr. 363 592. (Ert. 9. bis 15./5.)

Elektrolytischer Apparat zum Bleichen und Entfetten von tierischen und pflanzlichen **Geweben** und Fasern. A. Dassonville. Frankr. 363 866. (Ert. 9.—15./5.)

Herstellung von **Glühkörpern** für Glühlicht. Hirsch geb. Schönrock. Engl. 9864/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Elektrische **Glühlampen** mit Metallfäden. Deutsche Gasglühlicht A.-G. (Auergesellschaft). Engl. 22 353/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Mantel für **Glühlichtbrenner.** Harry. Engl. 26 108/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zur Oxydation des Stickstoffs der Luft zur **Gewinnung** von **Salpetersäure** und ihren Salzen. O. H. U. Brünler und G. H. Kettler. Frankr. 363 617/363 618. (Ert. 9. bis 15./5.)

Apparat zur **Herstellung** von **Bleiweiß.** Union Lead and Oil Company. Frankr. 363 833. (Ert. 9.—15./5.)

Herstellung von **Nitriten.** (B). Frankr. 363 643. (Ert. 9.—15./5.)

Verfahren zum **Imprägnieren** von **Bauholz** mittels antiseptischer Flüssigkeiten. H. Altena. Frankr. 363 811. (Ert. 9.—15./5.)

Herstellung von **Indigofarbstoff.** H. S. A. Holt. Amer. 820 869. Übertr. (B). (Veröffentl. 15./5.)

Reduktion von **Indigofarbstoffen.** R. Wimmer. Amer. 820 900. Übertr. (B). (Veröffentl. 15./5.)

Extraktion von rohem **Kautschuk** aus Kautschukpflanzen. V. Scholz. Frankr. 363 831. (Ert. 9.—15./5.)

Verfahren zum **Klären** von **Säften** bei der Zuckerherstellung. Thomas und Howe. Engl. 8661/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Herstellung von **Kochsalz.** Ray. Engl. 5428/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Kondensieren oder Lösen von **Gasen** und Dämpfen. S. T. Muffly, Philadelphia. Amer. 820 813. Übertr. Philadelphia Cyanide Process Company, Wilmington, Del. (Veröffentl. 15./5.)

Röhrensystem zur **Konzentration** von **Säuren.** G. Krell. Frankr. 363 604. (Ert. 9.—15./5.)

Herstellung von **künstlichem Bimsstein.** A. Gacon, Montval bei Marly-le-Roy. Frankr. Amer. 820 859. (Veröffentl. 15./5.)

Verfahren zur Erzeugung von **künstlichem Hanfflachs.** Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. Frankr. 363 782. (Ert. 9.—15./5.)

Verfahren zur Herstellung **künstlicher Steine.** J. Traube. Frankr. 363 735. (Ert. 9. bis 15./5.)

Herstellung von **künstlichen Steinplatten** aus faserigem Material und hydraulischen Bindemitteln. Klee. Engl. 5955/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Gewinnung von **Kupfer** aus seinen **Lösungen.** B. Comba, Turin. Amer. 820 555. Übertr. E. Casper, London. (Veröffentl. 15./5.)

Herstellung eines Produktes zur Imprägnierung von **Leder.** J. A. Jensen. Frankr. 363 588 (Ert. 9.—15./5.)

Apparat zum Befreien von **Limonensäften** von suspendierten Teilen. J. T. Lindahl und C. A. Halling. Frankr. 363 746. (Ert. 9.—15./5.)

Verfahren zum **Löten** von **Metall** an Porzellan- oder Glasflächen. Ramsperger. Engl. 26 151/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Lötrohr und **Bunsenbrenner.** J. Lowe, Young, Detroit, Mich. Amer. 820 690. (Veröffentl. 15./5.)

Verfahren zum Behandeln **metallhaltiger Materialien.** Ch. W. Merrill, Lead, S. D. Amer. 820 430. (Veröffentl. 15./5.)

Nährextrakt aus Maisstengeln. A. G. Manus. Amer. 820 806. Übertr. Food und Fiber Productions-Company, Chicago, Ill. (Veröffentl. 15./5.)

Digitized by Google

Neuerungen in der Herstellung von **Nickel.** H. J. Elworthy. Frankr. 361 452. (Ert. 9.—15./5.)

Vorrichtung oder Verfahren zur Behandlung von **Nickelerzen** oder oxydierten Nickelmatten. Mac Ivor und Fradd. Engl. 10 869/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zur Bestimmung des **Niveaus** von **Flüssigkeiten.** Ch. May, London. Amer. 820 429. (Veröffentl. 15./5.)

Herstellung eines **offizinellen** Präparates von **Phosphorsäure.** Nicolaidi. Engl. 15 118 1905. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zum **Ozonisieren** von atmosphärischer Luft. Ozonair Ltd. und Joseph. Engl. 4579/1906. (Veröffentl. 7./6.)

Apparat zur Erzeugung von **Photographien.** Dischner. Engl. 27 088/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Verfahren zur Entwicklung des latenten **photographischen Bildes.** (A). Frankr. 361 451. (Ert. 9.—15./5.)

Phosphorverbindung und Herstellung derselben. G. Martell, Glauchau. Amer. 820 587. (Veröffentl. 15./5.)

Apparat zum **Reinigen** von **Gas.** A. Elsenhans, Rüttenscheid bei Essen a. d. Ruhr. Amer. 820 772. (Veröffentl. 15./5.)

Füllen, Erzeugen und Versiegeln von kapillaren oder anderen **Röhren** von Impflymphe oder anderen Flüssigkeiten. A. B. Green und Allen and Hanburys Ltd. Engl. 14 546/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Behandlung von **Serum-** oder **Bluteiweiß** für technische Zwecke. Calico Printers Association und Warr. Engl. 10 227/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Wasser zum **Schlichten** von **Leinen** und dgl. Longsdon. Engl. 19 068/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Schmutzfänger für Klärbassins. E. Vial. Frankr. 363 829. (Ert. 9.—15./5.)

Apparat zur **Enteisenung** von **Wasser** für Druckleitungen. H. Breda. Frankr. 363 857. (Ert. 9.—15./5.)

Grünblauer **Schwefelfarbstoff** und Verfahren zur Herstellung desselben. P. Julius und E. Münch. Amer. 820 501. Übertr. (B). (Veröffentl. 15./5.)

Neutralisieren schädlicher oder giftiger Dämpfe beim **Sprengen** in **Minen** und dgl. Walker. Engl. 24 002/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Sprengpulver. B. Eberle, Passaic, N. J. Amer. 820 854. (Veröffentl. 15./5.)

Unoxydierbare **Stahlbronze** von hohem Zugwiderstand. C. J. M. de Lagatinerie. Frankr. 361 460. (Ert. 9.—15./5.)

Trennung fester Teilchen voneinander. Macquisten. Engl. 15 119/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Verfahren zum **Verpacken** von **Sprengladungen** für Projekte, Minen oder Torpedos. C. E. Bichel. Frankr. 363 645. (Ert. 9.—15./5.)

Flüssiges **Wachs** für Parketts und Möbel und Verfahren zur Herstellung desselben. M. Beaumont. Frankr. 363 773. (Ert. 9.—15./5.)

Apparat zum **Waschen** von **Luft.** P. und A. Marthout und C. Crabbe. Frankr. 363 598. (Ert. 9.—15./5.)

Verfahren zur Herstellung **wässeriger,** in der Kälte und in der Wärme beständiger **Emulsionen** mit Hilfe von Ölen, Fetten und fettartigen Stoffen. A. H. H. Kösters. Frankr. 363 675. (Ert. 9.—15./5.)

Brennen von **Zementklinkern.** H. L. Doherty, Madison, Wis. Amer. 820 484. (Veröffentl. 15./5.)

Herstellung **zelluloidähnlicher Massen.** (B). Frankr. 363 846. (Ert. 9.—15./5.)

Materialien zur **Zerstörung** oder Verzögerung der **Vegetation.** Blackie. Engl. 10 450/1905. (Veröffentl. 7./6.)

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Rheinland-Westfalen.

Versammlung in Duisburg am 25./4.

Herr Ingenieur Dr. Hort-Essen sprach über: *„Die Wärmeausnützung in unseren Kraftmaschinen“.*

Die zahlreich erschienenen Herren folgten den durch Lichtbilder ergänzten Ausführungen mit großem Interesse.

An den Vortrag schloß sich ein gesmeinames Abendessen.

Die am 23./5. in Crefeld veranstaltete Versammlung war leider nur schwach besucht. Wir besichtigten zuerst die Königl. Weberschule, wo uns Webstühle bis zu den größten Dimensionen, mechanische Stickmaschinen usw. vorgeführt wurden, dann die Färberei- und Appreturschule unter der trefflichen Führung des Direktors dieses Instituts Herrn Dr. Lange.

Wir hatten hier Gelegenheit die vorzügliche Einrichtung der Fachschule für Textilindustrie kennen zu lernen, von den Hörsälen und Laboratorien für das Studium der allgemeinen, wie der speziellen Färbereichemie bis zu den reichen Sammlungen von künstlichen Farbstoffen und den prächtig in Regenbogenfarben gehaltenen Seidenstoffmustern. Rohseide, Wolle, Baumwolle verfolgten wir durch Färberei, Appretur, Druckerei (Vierfarbendruck) bis zur verkaufsfertigen Ware.

An die Besichtigung knüpfte Herr Dr. Lange sehr interessante Mitteilungen aus der Textilindustrie: *„Mercerisieren, Seidenfinish, Nitrozellulose, Ätzmittel (Hyraldit und Rongalyt).*

Stürmischer Beifall folgte den Ausführungen. Herr Dr. Wirth sprach Herrn Dir. Dr. Lange für die außerordentlich freundliche Aufnahme, die wir in seinem Institut gefunden, und den schönen Vortrag den herzlichen Dank des Bezirksvereins aus.

Gemeinsames Abendessen im Hotel Herts mit anschließender Bowle hielt die Teilnehmer noch lange gemütlich zusammen. *Jäger.*

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 25.** **22. Juni 1906.**

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin SW. 12,** Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen,** Obernstr. 16. **Breslau,** Schweidnitzerstr. 11. **Dresden,** Seestr. 1. **Elberfeld,** Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.,** Kaiserstr. 10. **Hamburg,** Alter Wall 76. **Hannover,** Georgstr. 39. **Kassel,** Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.,** Hohestr. 145. **Leipzig,** Petersstr. 19, I. **Magdeburg,** Breiteweg 184, I. **München,** Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg,** Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart,** Königstr. 11, I. **Wien I,** Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

E. Strauß u. B. Gschwendner: Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe 1221.
G. Lunge: Füllmaterial für Schwefelsäuretürme 1125.
E. Hartmann u. F. Benker: Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß 1125.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 1134; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit 1135.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Bergbau in Neusüdwales im Jahre 1905 1143; — Die japanische Glasfabrikation; — Neu-York 1144; — Bern; — Italien: Verkehr mit Sprengstoffen; — Mailand; — Prag; — Wien; — Handelsnotizen 1155; — Aus anderen Vereinen: V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Nürnberg 1148; — Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands; — Verein deutscher Ingenieure; — Personalnotizen; — Neue Bücher 1153; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1154.

Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung in Nürnberg: Dankteleggramm des Kaisers; — Berichtigung; — Bezirksverein Sachsen-Anhalt: Der zweite deutsche Kalitag 1158; — Prof. van't Hoff, Prof. F. Rinne, Geh. Bergrat Schreiber und Dr. Zimmermann: Die wissenschaftliche Erforschung der Kalilager 1159; — Generaldirektor Gräßner: Die Chemie im Dienste des Kalisyndikats 1165.

Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe.

Von Dr. Eduard Strauss und Dr. Bernhard Gschwendner[1]).

(Eingeg. d. 15./4. 1906.)

Im folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche zur Reindarstellung und Charakterisierung der Gerbstoffe aus Tee, Sumach, Maletto und Quebracho colorado unternommen wurden. Bei dem gegenwärtigen Stand der Frage nach der Konstitution der Gerbstoffe und der herrschenden Unsicherheit ihrer Klassifikation konnte eine Charakteristik nur darin bestehen, daß man bestimmte Derivate der Gerbstoffe bereitete und versuchte, auf Grund hierbei gemachter Beobachtungen einen Schluß auf Identität oder Verschiedenheit der betreffenden Produkte untereinander zu ziehen. Aus den zu schildernden Untersuchungen scheint nun hervorzugehen, daß

1. eine nahe Verwandtschaft besteht zwischen Quebracho-, Maletto- und Chinagerbstoff, und daß
2. der Sumachgerbstoff nicht, wie bisher angenommen wurde, mit dem Tannin identisch ist.

1. Der Quebrachogerbstoff.

Der aus der Rinde von Quebracho colorado (Cebil colorado, Acacia cebil) gewonnene und in der Lederindustrie vielfach angewandte Gerbstoff ist bis jetzt der Gegenstand von nur wenigen Untersuchungen gewesen: dargestellt und analysiert wurde er von Arata[2]), Nierenstein[3]), Koerner und Petermann[4]). Zur Gewinnung des Gerbstoffes gingen wir in folgender Weise vor: Das Material wurde zuerst mit Chloroform erschöpfend extrahiert (dies ist namentlich bei Blättern-Tee oder Sumach unerläßlich) und sodann der Gerbstoff mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde nun mit Wasser versetzt, um die Phlobaphene abzuscheiden. Da diese sich nur schwer durch Filtration entfernen ließen, mußte die Suspension durch Schütteln mit spanischer Erde niedergerissen werden. Man kann das Gerbstoffmaterial auch zuerst mit Wasser extrahieren und diese Lösung dann mit Alkohol fällen, wobei Proteinsubstanzen und Pektinstoffe entfernt werden. — Aus der im Vakuum eingeengten Lösung wurde mittels Bleiacetat der Gerbstoff ausgefällt, das abgepreßte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung abermals im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und diese möglichst konz. Lösung langsam in absoluten Äther eingegossen. Hierbei fiel der Gerbstoff in hellen Flocken aus. Es wurde Sorge getragen, den reinen Gerbstoff möglichst rasch im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd zu trocknen, da die Substanz bei dem geringsten Feuchtigkeitsgehalt an der Luft verschmiert. — Unsere Ausbeute belief sich bei Quebracho zwar nicht auf 25—30%, wie dies in der

[1]) Dissertation, Erlangen 1905.

[2]) Ann. de la Sociedad Cientifica Argentina. Buenos Aires 1879.

[3]) Chem. Centralbl. 1905, I, 936. Vorl. Mitt.

[4]) Diese Z. **19**, 206 (1906).

Technik angenommen wird, konnte aber doch als ausreichend gelten.

Die Analyse der reinsten Produkte ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,1670 g, CO_2: 0,3555 g
H_2O : 0,0803 g
C = 58,07%, H = 5,66%

II. Angewandte Substanz: 0,2447 g, CO_2: 0,5227 g
H_2O : 0,1178 g
C = 58,26%, H = 5,38%

Schuett[5]) analysierte den Chinagerbstoff und fand die folgenden Werte:

C = 58,17 — 58,35%
H = 5,73 — 5,59%.

Er berechnete daraus eine empirische Formel $C_{43}H_{50}O_{20}$, welche die Zahlen:

C = 58,24%
H = 5,64%

verlangt. Mit diesen Werten könnten also die unsrigen wohl verglichen werden. — Über die Reaktionen des Quebrachogerbstoffes ist folgendes zu sagen:

Die wässerige Lösung giebt mit Eiweiß- und Leimlösungen Niederschläge. — Barytwasser (auch Kalkwasser) ruft einen violetten Niederschlag hervor. Kalilauge oder Ammoniak geben eine dunkelrote Färbung, welche bei Einwirkung eines Reduktionsmittels verschwindet. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelgrün. Auf Zusatz von Ferrocyankalium in der Wärme wird die Lösung erst rotbraun, dann dunkelgrün. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert, Fehlingsche Lösung dagegen nicht. — Ammoniummolybdat erzeugt eine gelbe bis rote Färbung; Uranylacetat gibt einen roten Niederschlag. Bromwasser erzeugt einen bräunlichen, im Überschuß des Fällungsmittels gelben Niederschlag. Rauchende Salpetersäure gibt einen gelbroten Niederschlag. — Der Gerbstoff bildet mit Basen Salze, welche aber nicht in genügender Reinheit isoliert werden konnten.

Acetylierung des Quebrachogerbstoffs. Wir folgten bei der Acetylierung einer von B. Schuett (l. c.) gegebenen Vorschrift. 10 g Gerbstoff wurden in 60 g Eisessig gelöst, mit 60 g Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde lang unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Reaktionsgemisch schied beim Eingießen in Wasser einen weißen Niederschlag aus, welcher abermals in 50 g Essigsäureanhydrid gelöst und noch 40 Min. gekocht wurde. Das wieder durch Eingießen in Wasser gefällte Produkt wurde in Aceton gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt. Es stellte nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen ein weißes Pulver dar, welches in Alkohol ziemlich leicht, in Aceton, Essigester, Eisessig und Essigsäureanhydrid sehr leicht löslich, in Wasser, Äther, Benzol unlöslich war. Kalilauge oder Ammoniak gaben eine rotbraune Lösung. Der Körper vermochte Brom zu addieren. Die Substanz schmilzt nicht, sondern bräunt sich bei 204,5—205°. Die Analysen ergaben die Zahlen:

[5]) B. Schuett, Zur chemischen Charakteristik der Bestandteile der Chinarinde. (Münchner Dissertation 1900.)

I. Angewandte Substanz: 0,1849 g, CO_2: 0,4180 g,
H_2O : 0,0839 g
C = 61,66%, H = 5,064%.

II. Angewandte Substanz: 0,1969 g, CO_2: 0,4473 g,
H_2O : 0,0823 g
C = 61,95%, H = 4,678%.

III. Angewandte Substanz: 0,1967 g, CO_2: 0,4463 g,
H_2O : 0,0916 g
C = 61,15%, H = 5,213%.

Schuett fand für die Acetylverbindung des Chinagerbstoffs:

C = 61,20% und H = 4,91%.

Acetylbestimmung. 0,3674 g Substanz wurden mit 1 g Ätzkali in wenig Wasser erwärmt, die zersetzte Masse mit sirupöser Phosphorsäure angesäuert, verdünnt und daraus die Essigsäure abdestilliert. Das Destillat wurde mit $^1/_{10}$-n-Kalilauge titriert. Der erste Versuch ergab einen Verbrauch von 27,5 ccm der $^1/_{10}$-n. Normallauge, entsprechend einem Acetylgehalt von 32,18%; ein zweiter, mit 0,4815 g Substanz, ergab einen Verbrauch von 35,8 ccm Lauge, entsprechend einem Acetylgehalt von 31,96%. — Die von Schuett für seine Acetylchinagerbsäure berechnete Zahl ist 31,61%.

Molekulargewichtsbestimmung. Dieselbe wurde durch Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt; als Lösungsmittel dienten reinstes Phenol und reinster Eisessig.

In 10,973 g Phenol bewirkten 0,4838 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,210°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 1547.

In 18,659 g Eisessig bewirkten 0,4483 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,060°. Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 1615.

Die Acetylverbindung des Chinagerbstoffs hatte ein Molekulargewicht = 816. Demnach scheint dem Quebrachogerbstoffacetylprodukt die doppelte Formel:

$$[C_{30}H_{22}O_{11}(CH_3CO)_6]_2 = 1632$$

zuzukommen. Wir können in dieser doppelten Formel keine esterartige, sondern nur eine anhydridartige Bindung annehmen, da wir im ersteren Falle eine Pentaacetylverbindung mit nur 29,19% Acetyl hätten erhalten müssen.

Regeneration des Gerbstoffes aus der Dihexaacetylverbindung. Nach dem Vorgange Schuetts wurde die Acetylverbindung mit Kalilauge verseift, die Lösung angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum verdampft. Der braune, bei 105° getrocknete Rückstand war schwerer in Wasser löslich, als der ursprüngliche Gerbstoff. Seine Analyse ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,2617 g, CO_2: 0,5846 g,
H_2O : 0,1287 g
C = 60,92%, H = 5,501%.

II. Angewandte Substanz: 0,1800 g, CO_2: 0,4069 g,
H_2O : 0,1006 g
C = 61,65%, H = 6,252%.

Das entstandene Produkt ist also nicht einheitlich: die Formel $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ würde 63,83% C und

Digitized by Google

4,96% H verlangen. Auffallenderweise entsteht nun ein Körper, welcher dieser Formulierung entspricht, bei der Reduktion des Quebrachogerbstoffes. Derselbe wird in der Folge beschrieben werden.

Benzoylierung des Quebrachogerbstoffs. 10 g Gerbstoff wurden in 40 g Pyridin gelöst und mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen wurde das Benzoat durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser gefällt. Das weiße Produkt wurde mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und durch dreimaliges Lösen in Aceton und Fällen mit viel Äther gereinigt. Das weiße, trockene Produkt bräunt sich bei 200° und zersetzt sich vollkommen bei 215°. Die Analyse ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,2225 g, CO_2: 0,5962 g, H_2O: 0,0822 g

C = 73,07%, H = 4,13%.

II. Angewandte Substanz: 0,2518 g, CO_2: 0,6733 g, H_2O: 0,0972 g.

C = 72,93%, H = 4,31%.

Schuetts Hexabenzoylverbindung des Chinagerbstoffs ergab:

C = 72,73%, H = 4,38%.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Gefrierpunktserniedrigung in reinem Benzol: in 11,896 g Benzol bewirkten 0,4013 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,075°. Hiernach wäre das Molekulargewicht unserer Benzoylverbindung 2295. Ferner bewirkten in 14,308 g Benzol 0,3426 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,045°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 2362. — Die Formel $[C_{30}H_{22}O_{11}(C_6H_5CO)_6]_2$ verlangt 2376.

Bromierung des Quebrachogerbstoffs. Die Bromierung des Gerbstoffs gelang durch einfache Fällung desselben aus wässeriger Lösung mittels Bromwasser. Der entstandene Niederschlag wurde mit etwas Brom durchgeschüttelt und das freie Halogen sodann durch gründliches Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff entfernt, wobei wir die Luft durch fortwährende Zuleitung von Kohlensäure ausschließen mußten, da das noch feuchte Bromprodukt äußerst empfindlich gegen Luft ist. Auch starke Belichtung ruft eine Zersetzung hervor. — Während Schuett für seine Pentabromchinagerbsäure einen Bromgehalt von 41,71% Brom bestimmte, fanden wir in zwei Analysen:

56,64% und 56,41% Brom.

Einwirkung von Formaldehyd auf Quebrachogerbstoff. Unter Einwirkung konz. Salzsäure entstehen aus Tannin und anderen Gerbstoffen mit Formaldehyd Kondensationsprodukte, welche vielleicht der aus Gallussäure und Formaldehyd entstehenden Methylendigallussäure analog sind, und von denen einige pharmazeutische Anwendung finden. Wir haben versucht, ein solches Produkt auch aus dem Quebrachogerbstoff zu gewinnen; es scheint jedoch hierbei ein einheitlicher Körper nicht entstanden zu sein. Die wässerige Gerbstofflösung wurde mit Formaldehydlösung und konz. Salzsäure zwei Tage lang stehen gelassen. Es schied sich ein dunkelrot gefärbter Körper ab, welcher mit Wasser ausgekocht und bei 108° getrocknet wurde. Derselbe ist gegen Säuren außerordentlich widerstandsfähig; ein Lösungsmittel zur Reinigung der Substanz haben wir nicht auffinden können. Die Analyse ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,1968 g, CO_2: 0,4413 g, H_2O: 0,0986 g

C = 61,15%, H = 5,60%.

II. Angewandte Substanz: 0,3205 g, CO_2: 0,7154 g, H_2O: 0,1599 g

C = 60,88%, H % 5,58%.

Reduktion des Quebrachogerbstoffs. Wir haben versucht, den Gerbstoff mittels Natriumamalgam zu reduzieren, und zwar in folgender Weise: die wässerige Gerbstofflösung wurde mit einem großen Überschuß von 5%igem Natriumamalgam unter starkem Schütteln in Reaktion gebracht, die filtrierte Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Schon beim Ansäuern fiel aus der roten Lösung ein hellbrauner Niederschlag aus, der sich aber im Essigester sofort löste. Die Essigesterlösung wurde dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum verdampft. Der braungefärbte Rückstand, der in Wasser etwas schwerer löslich war, als der ursprüngliche Gerbstoff (vgl. dazu den aus der Acetylverbindung „regenerierten" Gerbstoff), fällte Leimlösung und gab mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. — Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. Angewandte Substanz: 0,4327 g, CO_2: 1,0195 g, H_2O: 0,1931 g

C = 63,61%, H = 4,99%.

II. Angewandte Substanz: 0,2053 g, CO_2: 0,4771 g, H_2O: 0,0921 g

C = 63,38%, H = 5,0118%.

Diese Zahlen stimmen nun mit denjenigen überein, welche Schuett für seinen aus der Acetylchinagerbsäure regenerierten Gerbstoff fand:

C = 63,83%, H = 4,96%

und unserem Produkt wäre daher die empirische Formel $(C_{30}H_{28}O_{11})_2$ zuzusprechen. Andere Reduktionsversuche am Quebrachogerbstoff führten zu keinem Resultat; nur bei der Destillation mit Zinkstaub ließ sich in dem gelblichen Destillat Guajakol nachweisen. — Auch bei der trocknen Destillation konnte nur die Anwesenheit von Guajakol festgestellt werden.

Aufspaltungen des Gerbstoffmoleküls durch Hydrolyse mit Säuren und Alkalien (10% H_2SO_4, 20% HCl, 10% und 20% KOH) wurden vergeblich versucht. Bei Oxydationsversuchen mit 10% Wasserstoffsuperoxyd, Kalium- und Calciumpermanganat bildeten sich stets nur Phlobaphene; ein kristallisiertes Spaltprodukt erhielten wir nicht.

Eine Methoxylbestimmung führte zur Annahme von zwei Methoxylgruppen im Quebrachogerbstoff. Die Bestimmung, in bekannter Weise in einem Deckerschen Apparat vorgenommen, lieferte folgende Zahlen: 0,1236 g

Digitized

Gerbstoff wurden zersetzt: 0,0476 g AgJ schieden sich ab, entsprechend 7,054% Methoxyl. Nach der Gleichung $\frac{C_{43}H_{50}O_{20}}{x.CH_3O} = \frac{100}{7,054}$ ergibt sich x. = 2,016 Dem Quebrachogerbstoff käme demnach die Formel zu $[C_{41}H_{44}O_{18}(O.CH_3)_2]_2$.

Merkwürdig ist nun der Umstand, daß der ursprüngliche Gerbstoff $[C_{43}H_{50}O_{20}]_2$ in seinen Derivaten als ein Körper auftritt, dem die empirische Formel $[C_{30}H_{28}O_{11}]_2$ zukommt. In früheren Arbeiten wurde gewöhnlich für solche Differenzen die Abspaltung eines Kohlehydratmoleküls von dem glykosidartig gebundenen Gerbstoff verantwortlich gemacht. Aber hierfür fehlen exakte Beweise. Wir sind außer Stande, für diese Erscheinung irgend eine Erklärung beizubringen.

Das Quebrachorot. Dieses bei der Darstellung des Quebrachogerbstoffs aus dem alkoholischen Extrakt bei Wasserzusatz ausfallende Produkt ist ein sogenanntes Phlobaphen. Es wurde aus Alkohol mit Wasser umgefällt und getrocknet. Seine Analysen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,1724 g, CO_2: 0,3909 g, H_2O : 0,0889 g
C = 61,84%, H = 5,77%.

II. Angewandte Substanz: 0,2071 g, CO_2: 0,4748 g, H_2O : 0,1002 g
C = 62,53%, H = 5,41%.

Dieses Quebrachorot weist analytische Differenzen mit dem von Schuett dargestellten Chinarot auf. Aber wahrscheinlich sind beide Produkte nicht einheitlich.

2. Der Malettogerbstoff.

Der Gerbstoff der „Maletto"-Rinde wurde in derselben Weise wie der Quebrachogerbstoff aus der fein gepulverten Rinde durch Extraktion mit 96%igem Alkohol usw. gewonnen.

In seinen Reaktionen stimmt er vollkommen mit dem zuerst beschriebenen Gerbstoff überein. Auf Grund dieser Tatsache, sowie der hier mitzuteilenden Elementaranalysen glauben wir annehmen zu dürfen, daß Maletto- und Quebrachogerbstoff identisch sind.

I. Angewandte Substanz: 0,1382 g, CO_2: 0,2961 g, H_2O : 0,0701 g
C = 58,53%, H = 5,69%.

II. Angewandte Substanz: 0,1500 g, CO_2: 0,3190 g, H_2O : 0,0748 g
C = 58,01%, H = 5,57%.

Diese Zahlen stimmen gut mit denen für Quebracho- und Chinagerbstoff gefundenen und mit der Formel $(C_{43}H_{50}O_{20})_2$ überein.

3. Der Teegerbstoff.

Zur Gewinnung des Teegerbstoffes gingen wir von schwarzem Tee aus, welcher fein zerrieben und zuerst im Bitterschen Apparat mit Chloroform vollkommen extrahiert wurde. Sodann wurde ein Alkoholextrakt bereitet und dieser in der bereits beschriebenen Weise auf den Gerbstoff verarbeitet. Wir erhielten ein fast weißes Pulver, dessen wässerige Lösung Leim fällt, auf Eisenchloridzusatz sich grün färbt, ein hellgelbes Bleisalz und eine braune Barytfällung liefert. Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,2013 g, CO_2 : 0,4029 g, H_2O : 0,0909 g
C = 54,6%, H = 5,05%.

Eine daraus berechnete einfachste empirische Formel ist $C_9H_{10}O_5$. Schaltet man bei der Darstellung des Teegerbstoffs die Bleifällung aus, indem man den alkoholischen Auszug direkt im Vakuum verdampft und den verbleibenden Sirup mit absolutem Äther fällt, so erhält man ein äußerlich in bezug auf seine Reaktionen dem oben geschilderten vollkommen ähnliches Produkt. Jedoch ergibt die Elementaranalyse wesentliche Differenzen.

I. Angewandte Substanz: 0,1974 g, CO_2: 0,3416 g, H_2O : 0,1025 g
C = 47,2%, H = 5,8%.

II. Angewandte Substanz: 0,2075 g, CO_2: 0,3532 g, H_2O : 0,0988 g
C = 46,2%, H = 5,3%.

Aus den Durchschnittswerten würde sich eine empirische Formel $C_{23}H_{19}O_{16}$ berechnen lassen. Ob nun beim Tee eine Analogie mit den beiden im Kaffee vorkommenden Säuren, der Kaffeegerbsäure und der Chlorogensäure, vorliegt oder nicht, können wir nicht entscheiden. — Unsere Ausbeuten an Teegerbstoff waren sehr gering.

4. Der Sumachgerbstoff.

Der Sumachgerbstoff, welcher in Form eines feinen Pulvers in den Handel kommt, ist seinerzeit von Loewe[6]) untersucht worden; dieser Autor hat aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß der Gerbstoff mit dem Tannin identisch sei.

Nun liegt aber im Sumach ein Gerbstoff von ganz anderer Provenienz vor: denn Tannin ist ein pathogenes Produkt, während der Sumach normalerweise im Blatt auftritt. Wir haben versucht, an Hand unserer Isolierungsmethode Loewes Ansicht nachzuprüfen. — Nach erschöpfender Extraktion des Rohmaterials mittels Chloroform wurde in gewohnter Weise der Gerbstoff isoliert, welcher ein fast farbloses Pulver darstellte. — Im allgemeinen zeigte derselbe die gleichen Reaktionen, wie das Tannin, dagegen gab Barytwasser hier eine intensive hellgrüne Fällung, während es mit Tanninlösung eine solche von tief dunkelgrüner Farbe liefert. Hier sei angemerkt, daß eine Lösung der Schiffschen α-Digallussäure mit Barytwasser eine hellblaue Fällung gibt. — Bei der Analyse des Gerbstoffs ergab sich:

I. Angewandte Substanz: 0,2100 g, CO_2 : 0,3985 g, H_2O : 0,0756 g
C = 51,86%, H = 4,024%.

II. Angewandte Substanz: 0,1948 g, CO_2 : 0,3745 g, H_2O : 0,0727 g
C = 52,41%, H = 4,18%.
(„Tannin": C = 52,17%, H = 3,106%.)

Der Wasserstoffgehalt des Sumachgerbstoffs ist also höher, als der des Tannins. Eine einfache

6) Z. anal. Chem. **14**, 44 (1875).

Digitized by Google

empirische Formel $C_{16}H_{15}O_{10}$ läßt sich aus obigen Analysenwerten berechnen.

Eine Methoxylbestimmung ergab nun, daß wir diese empirische Formel verdoppeln und eine Methoxylgruppe darin annehmen müssen. 0,2083 g Gerbstoff lieferten 0,0452 g AgJ, entsprechend 5,799% Methoxyl.

Aus der Formel:

$$\frac{C_{16}H_{15}O_{10}}{x.CH_3O} = \frac{100}{5,799}$$

berechnet sich x = 0,495, abgerundet = 0.5.

Vorstehende Untersuchung entstand auf Anregung des leider inzwischen verstorbenen Herrn Obermedizinalrats Prof. Dr. A. Hilger im Münchner kgl. Institut für angewandte Chemie. Wir werden unserem verehrten Lehrer ein dankbares Andenken bewahren.

Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.

Von G. Lunge.

(Eingeg. d. 19.5. 1906.)

Unter obigem Titel gibt Herr Rudolf Heintz (diese Z. **19**, 705 [1906]) eine Anpreisung der Guttmannschen „Kugeltürme", die er insbesondere mit den vor vielen Jahren von mir erfundenen „Plattentürmen" vergleicht, die ja in vielen Hunderten, wenn nicht Tausenden von Exemplaren in chemischen Fabriken der verschiedensten Art, am häufigsten in Schwefelsäure- und Salpetersäurefabriken verbreitet sind. Er rechnet dabei heraus, daß der Kugelturm viermal so wirksam wie der Plattenturm sei und für dieselben Kosten fünfmal soviel Nutzeffekt habe.

Es liegt mir durchaus fern, irgend etwas gegen den „Kugelturm" sagen zu wollen, dessen sinnreiches Prinzip ich vollkommen würdige, und der sich ja auch weit verbreitet hat; ob auch in der Schwefelsäurefabrikation, ist mir nicht bekannt. Ich fühle mich jedoch verpflichtet, schon mit Rücksicht auf die zahlreichen Fabrikanten, die den Plattenturm angeschafft haben und benutzen, Verwahrung gegen die Art und Weise einzulegen, wie Herr Heintz diesen Turm gegenüber dem Kugelturm herabzusetzen sucht. Nicht ein einziges Resultat aus der Praxis wird von ihm angeführt, vielmehr operiert er ausschließlich mit Berechnungen auf dem Papiere, wobei er die absolut unbewiesene und sehr unwahrscheinliche Annahme macht, daß die ganze innere und äußere Oberfläche der Kugeln von der Berieselungsflüssigkeit benetzt sei, und daß diese Flüssigkeit sich ebenso innen und außen fortwährend erneuere, wie es allerdings bei den Plattentürmen notwendigerweise der Fall ist. Das trifft denn doch für die Kugeln gewiß nicht zu; noch weniger aber darf man außer acht lassen, daß beim Plattenturm die Gase gezwungen werden, vielfach durch Flüssigkeitshäutchen hindurchzubrechen, was die Reaktion enorm befördert. Bei den Kugeln kann aber hiervon nicht die Rede sein, da die Gase hier überall Kanäle finden, in denen sie ohne Widerstand aufsteigen können. Allerdings erfordert das bei den Plattentürmen einen stärkeren Zug, und in vielen Fällen wird deshalb der Kugelturm leichter zu betreiben sein, aber heutzutage, wo in der Schwefelsäurefabrikation die mechanische Zugbeförderung sich immer allgemeiner Bahn bricht, spielt es gerade bei dieser gar keine Rolle, ob man mit etwas mehr oder weniger Druckverlust im Turme arbeitet; im Gegenteile treten bei höherem Drucke die Reaktionen um so besser ein.

Die reductio ad absurdum der Berechnungsweise des Herrn Heintz liegt darin, daß dabei der von ihm selbst verworfene Koksturm eine noch viel größere Leistungsfähigkeit für gleichen Preis als der Kugelturm haben müßte. Ich meinerseits ziehe den Kugelturm dem Koksturme entschieden vor, erstens weil in ersterem die Gaskanäle viel enger und viel regelmäßiger als in letzterem sind; zweitens weil in chemischer Beziehung der gebrannte Ton dem reduzierenden Koks weit überlegen ist. Aber daneben hat eben auch der Plattenturm seine richtige Stätte, namentlich in den Fällen, wo es sich nicht nur um eine mechanische Absorption, sondern auch um chemische Reaktionen handelt, wie bei den verschiedenen in der Schwefelsäurefabrikation verwendeten Arten von Türmen. Dies hier auszusprechen, gegenüber der einseitigen Behandlung des Gegenstandes durch Herrn Heintz, fühle ich mich um so mehr berechtigt, als ja die Patente für den Plattenturm längst abgelaufen sind, wenn auch seine Fabrikation (die nicht ganz leicht zu sein scheint) meines Wissens bisher nur von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg ausgeübt wird.

Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß.

Von E. Hartmann und F. Benker.

(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

Wir wiesen bereits in einer unserer jüngsten Veröffentlichungen (diese Z. **19**, 132, [1906]) darauf hin, daß nun auch in Europa die mechanischen Röstöfen beim Bleikammerprozeß weiteren Eingang gefunden haben, und daß mit denselben die günstigsten Resultate erzielt worden sind.

Wir beabsichtigen, im folgenden die wichtigeren Konstruktionen, welche zurzeit bei uns in Gebrauch sind, zu besprechen, um damit gleichzeitig auch den irrigen Ansichten zu begegnen, welche nach anderen Veröffentlichungen der letzten Zeit (diese Z. **18**, 1253—1254 [1905]) noch bei manchen Fachleuten über die Vorteile dieser Öfen obwalten.

Zum Schlusse werden wir dann noch den sogenannten Duccoofen besprechen, der bis dahin unbekannt sein dürfte, und welcher eine von den zurzeit gebräuchlichen mechanischen Öfen gänzlich abweichende Konstruktion aufweist.

Sämtliche jetzt bei uns benutzten mechanischen Öfen sind Modifikationen des von den Gebrüdern Mac Dougall in Liverpool erfundenen und nach diesen benannten Mac Dougallofens. — Die historische Entwicklung desselben wurde bereits von Prof. Lunge in seinem Handbuche der Schwefelsäurefabrikation, 3. Auflage, S. 296 ff. besprochen. Ferner verweisen wir auf den sehr interes-

Digitized by Google

santen Aufsatz des gleichen Autors über den mechanischen Röstofen von Hermann Frasch (diese Z. 7, 15 ff. [1894]), auf die Lungeschen Notizen über die Schwefelsäurefabrikation in Amerika (diese Z. 7. 133—134 [1894]) und endlich auf die im Lungeschen Handbuch weiter aufgeführten mechanischen Öfen, welche letzteren unseres Wissens in der Schwefelsäurefabrikation keinen weiteren Eingang gefunden haben.

Wir führen dann noch von anderen Modifikationen des Mac Dougallofensystems den Klepetkoofen an, auf den wir weiter unten zurückkommen werden, und ferner die Lucifer-, Sjöstädt- und Meyeröfen, deren Unterschiede hauptsächlich in den Konstruktionen der Rührwerke, des Antriebs der letzteren und in der Art der Kühlung der Rührarme liegen. — Dieselben dienen mehr metallurgischen Zwecken und kommen daher hier weniger in Betracht.

Die Vorzüge der Öfen des Mac Dougallsystems im allgemeinen beruhen in ihrer einfachen und kräftigen Bauart, ferner in den mäßigen Anlagekosten und endlich in den sehr geringen Betriebskosten.

Die zylindrische Form der Außenwand, in einen Mantel von 6 mm starkem Eisenblech eingebaut, bietet Gewähr für äußerste Widerstandsfähigkeit. Das drehbare Rührwerk, bestehend aus einer vertikal gelagerten Welle, welche die am meisten der Abnutzung ausgesetzten und deshalb auswechselbaren Arme trägt, ist einfach und äußerst dauerhaft.

Die Anlagekosten für einen Ofen von ca. 33 qm Rostfläche belaufen sich auf rund 9000 M, also auf 270 M für den Quadratmeter. Es erscheint dies allerdings gegenüber Malétraöfen hoch; die Mehrkosten werden aber durch die Vorteile der mechanischen Öfen mehr wie aufgehoben, worauf wir weiter unten zurückkommen.

Die geringen Betriebskosten endlich sind auf den geringen Arbeitsverbrauch und auf die geringe Abnutzung zurückzuführen.

Von sonstigen, auf anderen Prinzipien beruhenden mechanischen Röstöfen ist dann noch der Köhlersche Ofen, D. R. P. 57 522 vom 7./5. 1890, aufzuführen, ein Patent das also inzwischen erloschen ist. — Dieser Ofen hat auf jeden Fall den großen Vorzug, daß er im Gegensatz zu den Mac Dougalltypen, gänzlich ohne inneren Mechanismus konstruiert ist. — Ferner erwähnen wir den drehbaren Trommelröstofen, D. R. P. 108 227 vom 26./4. 1899 der Firma Ertel, Bieber & Co., welcher in dieser Z. 13, 177 (1900) besprochen wurde. Sodann ist hier Edwards mechanischer Röstofen (diese Z. 17, 1458 [1904]) und der Schachtröstofen von W. B. Siemens, Pat.-Anm. S. 20 304, zu erwähnen. Er besteht aus mehreren übereinander liegenden Stabrosten, auf denen Rüttelsiebe sich derart hin und her bewegen, daß die Spalten zwischen den festliegenden Roststäben abwechselnd von den Rüttelstäben verdeckt und wieder frei gegeben werden. — Endlich weisen wir noch auf eine neuere Patentanmeldung 28 473 von N. Kuhrke in Benrath hin, welcher einen Drehrohrofen mit rohrförmigen Kammern konstruiert hat, bei dem die Kammern mit schraubenförmig verlaufenden Gängen ausgerüstet sind, welche ein fortgesetztes Wenden und Übergehen des Pyrits von einer Kammer zur anderen bezwecken sollen.

Es erübrigt sich, auf diese zuletzt aufgeführten Ofenkonstruktionen hier näher einzugehen, da sie unseres Wissens keine weitere Verbreitung bei dem Bleikammerprozeß gefunden haben.

Die heutigen Mac Dougallöfen in ihren verschiedenen Modifikationen sind bis dahin ohne Zweifel die einfachsten der maschinell betriebenen Röstöfen. Einen Vorzug vor diesen dürfte nur eine Konstruktion beanspruchen können, die, wie die Köhlersche, ganz ohne inneren Mechanismus betrieben werden kann, und die im übrigen bezügliche Leistung, Abröstung, Kraftverbrauch, Anschaffungs- und Betriebskosten gleich vorteilhaft oder besser abschneidet.

Die Mac Dougallöfen, welche uns hier in erster Linie beschäftigen, können von jedem, einigermaßen intelligenten Arbeiter bedient werden. Die maschinelle Einrichtung ist eine einfache, und die am meisten der Abnutzung ausgesetzten Teile, die Rührarme, lassen sich leicht und schnell ersetzen.

Weder das Mauerwerk, noch die Rührarme werden nachteiligen Belastungen, plötzlicher oder ungleichmäßiger Ausdehnung oder Zusammenziehung infolge abwechselnden Erhitzens oder Abkühlens der einzelnen Teile ausgesetzt.

Sie arbeiten sparsam in bezug auf Arbeits- und Kraftverbrauch, und es läßt sich in diesen Öfen jeder gewünschte und erreichbare Entschwefelungsgrad erzielen.

Ihre Leistungsfähigkeit ist selbstverständlich, wie bei anderen Öfen, von der Herdfläche abhängig und ferner von der Geschwindigkeit der Rührarme mit ihren Rechen, sowie von den getroffenen Einrichtungen für die Ausnutzung und das Zusammenhalten der Wärme.

Die Bewegung des Pyrits auf dem einen Herde nach der Hohlwelle zu, auf dem nächsten nach der Peripherie hin und abwechselnd in dieser Weise weiter, bedingt eine gleichmäßige und intensive Durchbewegung des Röstgutes durch den Ofen. — Das Hinunterfallen desselben von einem Herde auf den anderen trägt ferner zu einer gründlichen Vermischung der Pyritteile bei, und es begünstigt in vorteilhafter Weise die Berührung der Luft mit dem Röstgut.

Wir besprechen daher im folgenden zunächst die verschiedenen Modifikationen dieser Ofenkonstruktionen.

Der Fraschofen, als erste und älteste Abänderung des Mac Dougallofens, dient hauptsächlich zur Abröstung von Metallsulfiden, welche bei der Reinigung von schwefelhaltigem Rohpetroleum resultieren. — Die von Frasch eingeführte Abänderung des Mac Dougallofens besteht in der Einführung der Wasserkühlung beim Königsstock und bei den Rührarmen.

Da dieser Apparat bei der Schwefelsäurefabrikation auf dem Kontinente keinen Eingang gefunden hat, und da er einen solchen bei der jetzigen Vervollkommnung der sonst üblichen Konstruktionen von mechanischen Öfen auch kaum noch finden dürfte, so übergehen wir seine nähere Be-

Digitized by Google

schreibung, zumal dieser Ofen von Lunge an oben angegebener Stelle eingehend erläutert worden ist.

Die drei Öfen, welche für uns in erster Linie in Frage kommen, sind:

1. der Herreshoffofen,
2. der O'Brienofen und
3. der Kauffmannofen (früher Humboldtofen).

Von diesen drei Typen dürfte der Herreshoffofen als der älteste den weitesten Eingang gefunden haben; das amerikanische Patent Nr. 556 750 datiert vom 24./3. 1896. — Es ist dieses sowohl in seinem eigentlichen Heimatslande — den Vereinigten Staaten — der Fall, wo man ihm nach Mitteilung des mit uns liierten Bureaus des Ingenieurs Peter S. Gilchrist in Charlotte, wie nach denjenigen von Walter Renton Ingalls, den Vorzug vor den O'Brienöfen gibt, als auch auf dem Kontinente.

Sämtliche drei Ofentypen haben ferner eine automatisch wirkende regulierbare Vorrichtung zur Zuführung des Röstgutes. — Der Eintritt der für den Röstprozeß erforderlichen Luft erfolgt bei allen drei Konstruktionen an der untersten Etage: sie nimmt also in einer, der Bewegung des Erzes entgegengesetzten Richtung ihren Weg durch den Ofen, so daß die frische Luft mit dem fast ausgebrannten Röstgut zuerst in Berührung kommt. Überdies sind bei allen drei Konstruktionen Einrichtungen getroffen, um je nach Bedarf auch noch den einzelnen Herden Luft zuführen zu können. —

Bei allen drei Öfen ist ferner, im Gegensatz zu den Fraschöfen, Luftkühlung der vertikalen Hohlwelle und der Rührarme eingeführt; bei einigen Öfen hat O'Brien allerdings auch Wasserkühlung dieser Teile vorgesehen, jedoch dürften derartige Öfen auf dem Kontinente nicht vertreten sein.

Da die Fortbewegung des Röstgutes völlig automatisch erfolgt, und da man die eigentlichen

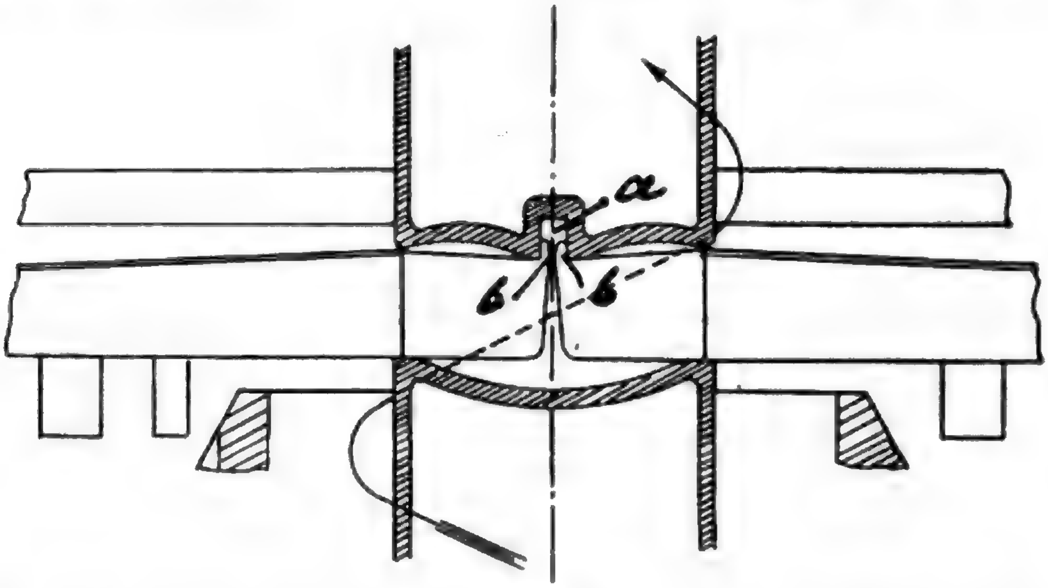


Fig. 1

Arbeitstüren der einzelnen Herde nur gelegentlich zu öffnen braucht, so kann man den Zutritt der Luft nach Belieben und sehr genau regulieren und dadurch den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure wie an Sauerstoff sehr exakt einhalten.

Aber auch der O'Brienofen, der am 30./4. 1901 unter Nr. 673 174 in den Vereinigten Staaten patentiert wurde, bürgert sich jetzt nicht nur in Italien und Spanien, sondern auch in deutschen Schwefelsäurefabriken ein.

Die Kauffmannschen Patente datieren vom 7./2. 1903 und vom 1./3. 1904.

Alle drei Öfen sind, wie gesagt, Modifikationen des Mac Dougallsystems. Sie bestehen also aus einer Anzahl etagenartig übereinander liegender Röstplatten oder Herde von kreisförmiger Grundfläche, durch welche eine verschiedenartig konstruierte vertikale Hohlwelle geht. — An dieser Hohlwelle sind bei den drei Öfen verschiedenartig gestaltete und verschieden montierte Rührarme angebracht, die nach Art eines Rechens mit Zinken oder Zähnen versehen sind. Diese Arme mit ihren Zinken wenden das Röstgut ständig um und bewegen dasselbe langsam von der obersten Platte zur nächst tiefer liegenden bis zur Bodenplatte und zwar durch Überfallöffnungen, welche, wie bereits gesagt, abwechselnd an der Hohlwelle und an der Peripherie in den einzelnen Herden angeordnet sind. An dem untersten derselben sind dann Einrichtungen zum Abführen der Abbrände angebracht.

Alle drei Öfen können daher die wesentlichen Vorteile, welche in der Anwendung von diesen, in den wesentlichen Prinzipien gleichen Konstruktionen begründet sind, für sich beanspruchen. Diese sind:

1. die vollkommen automatische und sehr gleichmäßige Arbeit;
2. eine sehr gute und gleichmäßige Abröstung;
3. Vermeidung des Eintritts überschüssiger schädlicher Luft zum Röstprozeß und dadurch Erreichung von reichen und gleichmäßig zusammengesetzten Gasen;
4. die ganz bedeutende Ersparnis an Arbeits- und Betriebskosten.

Da die Öfen weiter keiner besonderen Wartung bedürfen, und da außer dem Schmieren der Antriebsteile und dem gelegentlichen Aufkrätzen der zweiten und eventuell dritten Etage als der heißesten nur für Zufuhr des Pyrits und für Abfuhr der Abbrände gesorgt werden muß, so kann ein Mann

Digitized by Google

pro Schicht ohne Schwierigkeit 8 Öfen bedienen, was einem Durchsetzquantum von ca. 24—26 tons Pyrit gleichkommt.

Für Malétraöfen sind für dieses Quantum mindestens 16 Mann pro Doppelschicht erforderlich, wenn wir die Leistung eines Ofenarbeiters mit 1500 kg pro Schicht annehmen, was schon ziemlich hoch ist. Bei einem Lohne von 4 M pro Schicht und Arbeiter ergibt sich danach bei diesem Kiesquantum eine Ersparnis von 56 M in 24 Stunden, oder eine solche von rund 20 000 M pro Jahr. — Dieser enormen Ersparnis gegenüber stehen die höheren Anschaffungskosten, der minimale Kraftverbrauch für die Öfen und für die sonstigen mechanischen Einrichtungen zum Heben des Pyrits und zur Fortschaffung der Abbrände, sowie endlich die Auslagen an Reparaturen, in keinem Verhältnis.

Nun weisen aber die drei Ofenkonstruktionen in der Ausführung ihrer einzelnen Teile manche Unterschiede auf, auf welchen im wesentlichen die Patente beruhen, durch die jene geschützt sind.

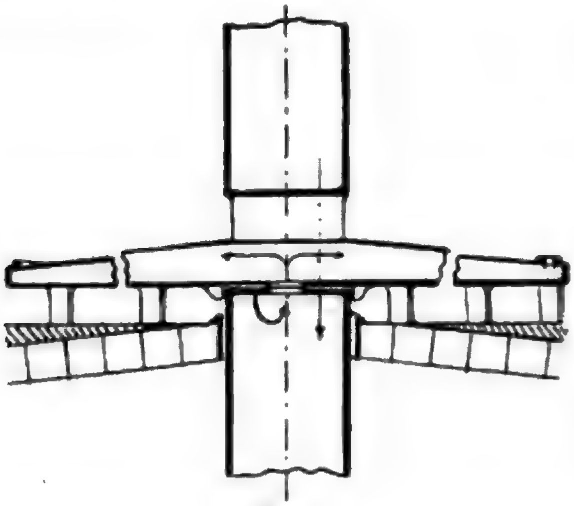


Fig. 2.

Am verwandtesten dürften die Herreshoff- und die Kauffmannöfen sein, welch letztere aus ersteren hervorgegangen sein dürften, und deren wesentliche Unterschiede zueinander in der Konstruktion der Rührarme beruhen.

Der Herreshoffofen hat auf dem einzelnen Herde zwei in derselben Horizontallinie liegende Arme; er zeigt die Vorrichtung einer an der Vertikalwelle angebrachten Tasche a (Fig. 1), die eine Vertiefung zur Aufnahme einer am Ende des Rührarmes angebrachten Nase b enthält, und die den Arm durch sein Eigengewicht in seiner Lage festhält. — Um also den Rührarm bei einem erforderlichen Auswechseln entfernen zu können, ist dieser an seinem äußeren Ende in einfachster Weise entsprechend zu heben, wodurch die Nase am entgegengesetzten Ende frei wird. — Diese Auswechslung ist in kürzester Zeiteinheit ausgeführt, und zwar beansprucht sie eine Zeitdauer von nur wenigen Minuten. — Es unterliegt keinem Zweifel, daß in der Konstruktion und in der Montage der Rührarme in der angegebenen Weise ein großer Vorteil liegt. — Ursprünglich hatte Herreshoff eine etwas andere Verbindung derselben mit der Hohlwelle gewählt, und diese findet sich in seiner ursprünglichen Patentbeschreibung; da er sie aber als weniger praktisch verlassen hat und nicht mehr zur Ausführung bringt, so erübrigt es sich, sie näher zu besprechen.

Kauffmanns Rührarm (D. R. P. Nr. 161 200 und 161 264) besteht aus einem in dem gleichen Ofenraume arbeitenden einheitlichen Hohlkörper (Fig. 2), welcher in einer kanalartigen Durchbrechung der Welle ruht, so daß er in der Arbeitsstellung mit dem Mittelteil seiner Unterfläche mit der ganzen Bodenfläche der Durchbrechung aufliegt und ferner seitlich die gekühlte Welle berührt. — Der Boden des die hohle Welle durchquerenden Kanals sowie der Auflagefläche des hohlen Rührarmes sind mit entsprechenden Öffnungen versehen, um der Kühlluft auch das Durchstreichen der Rührarme zu ermöglichen.

Kauffmann nahm hierzu dann das Zusatzpatent Nr. 161 624, wonach der Rührarm (Fig. 3) in seiner Mitte mindestens um die Höhe der Rührschaufeln nach unten verstärkt ist, die Seitenwände der Durchbrechung der Rührwelle von der Mitte nach dem Umfange auseinander gehen und je mit einer Keilnase versehen sind, welche bei der Arbeitsstellung des Armes in eine Vertiefung desselben ein-

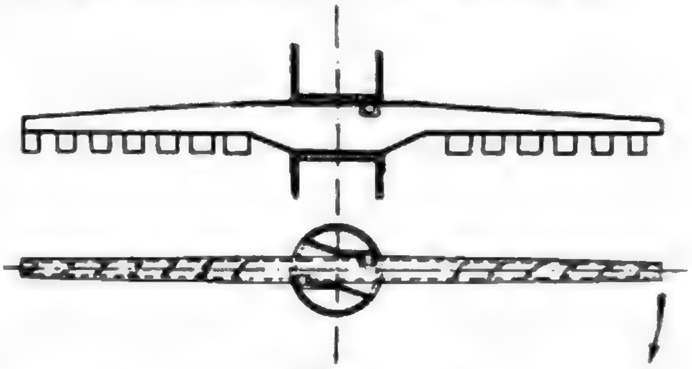


Fig. 3.

greifen zur Sicherung des Armes gegen Längsverschiebung und zum Niederdrücken desselben auf den Boden der Wellendurchdringung.

Durch diese Neuerung soll das Auswechseln der Rührarme wesentlich vereinfacht und erleichtert werden, indem sie nicht mehr angehoben, sondern nur etwas in der wagerechten Ebene verdreht zu werden brauchen.

Wir hatten gegen diese Kauffmannsche Konstruktion der Rührarme, in einem einzigen Hohlkörper und auf den ganzen Herd verlaufend, von vornherein einige Bedenken, und diese haben sich insofern als begründet erwiesen, als nach längerer Betriebsdauer ein Senken der Arme an ihren freien Enden und zwar beiderseits um ca. 35—40 mm eingetreten ist, was ein Auswechseln im Kauffmannschen Sinne ohne Entfernung der Zähne unmöglich macht; diese unliebsame Senkung der beiden Armenden wird noch durch das große Gewicht der Kauffmannarme, welches sie gegenüber den Armen bei den Herreshofföfen besitzen, befördert.

Die in Frage stehende Anlage, bei welcher wir diese Beobachtung gemacht haben, ist jetzt ca. 8 Monate in Betrieb; es ist unseres Wissens ein eigentlicher Bruch in den Armen selbst noch nicht eingetreten, auch die Abnutzung der Zähne der Rührarme ist trotz des in dieser Fabrik verarbeiteten, ausnehmend harten Pyrits spanischen Ursprungs

Digitized by Google

eine sehr geringe. Es ist dies wohl auf ein besonders geeignetes Qualitätseisen zurückzuführen, das Kauffmann vielleicht für diesen Zweck benutzt. — Der oben berührte Übelstand der Konstruktion der Rührarme in einem einzigen Hohlkörper verdient aber Beachtung, umsomehr, da diese Arme, wie gesagt, sehr schwer und dadurch kostspielig sind: der Kauffmannarm kostet 75 M pro Stück gegen 15 M der Arme des Herreshoffofens.

Ferner bedarf der Kauffmannarm zu seiner Einführung im Ofenmantel zweier, einander gegenüber liegender Türen, die dessen Konstruktion nicht vereinfachen, und die bei den Herreshofföfen nicht erforderlich und tatsächlich auch nicht vorgesehen sind.

Die Anordnung der Rührarme der neuesten O'Brienöfen ist durch Fig. 4 wiedergegeben, gegossene Rippe bis auf fast seine ganze Länge in zwei kleine Kanälchen geteilt, so daß die Luft zunächst den unteren Teil des Armes und dann den oberen durchstreichen muß. Von diesem tritt sie dann zur Hohlwelle und zu deren seitlichen Kanälen zurück, aus denen sie entweicht.

Fig. 4, Ansicht von oben, veranschaulicht dann ferner, in welcher Weise O'Brien bei seiner neuesten Konstruktion die Rührarme in ihrer schon durch die Hülse gesicherten Lage festhält. Er hat zu diesem Zweck jeden Arm oben mit einer Gußrippe mit Nase a versehen, die in eine an der Hohlwelle angegossene Führung b eingreift.

Wir möchten sodann an Hand der nachfolgenden Fig. 5 die Unterschiede des O'Brienofens (als den auf dem Kontinente weniger bekannten) gegenüber den beiden anderen Konstruktionen berühren.

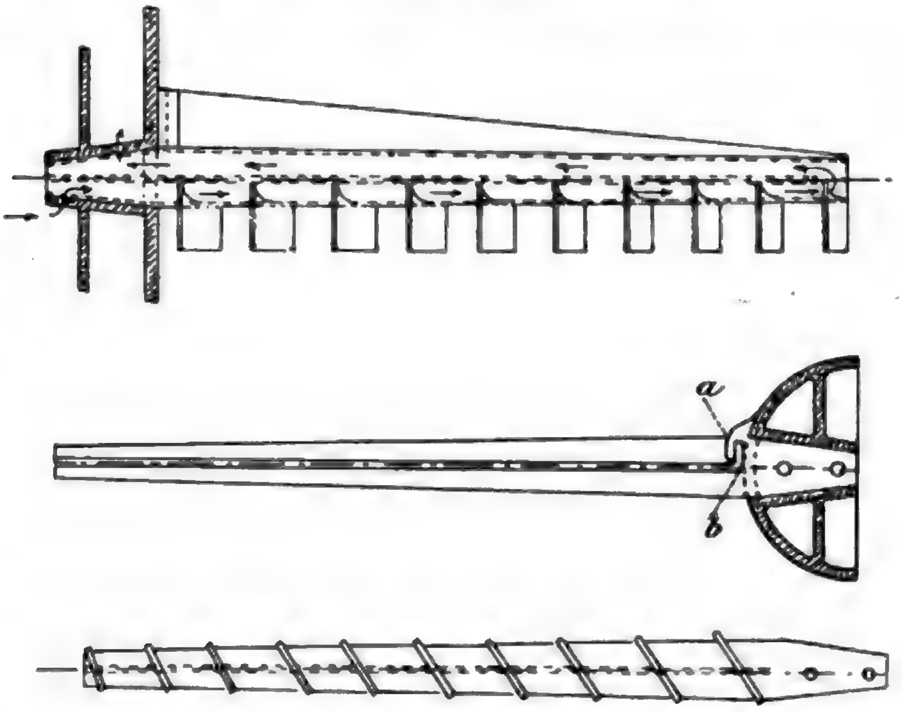


Fig. 4.

welche gleichzeitig die von den beiden anderen Konstruktionen abweichende Hohlwelle, ferner die Führung der Kühlluft durch diese und durch die Rührarme wiedergibt.

Es ist danach die vertikale Hohlwelle durch zwei eingegossene $^3/_4$" starke Rippen in drei Kanäle geteilt, von denen der mittlere zur Zuführung der kalten, die beiden seitlichen zur Abführung der erwärmten, also ausgenutzten Luft, dienen. In diese Kanäle der Hohlwelle sind in der Höhe der einzelnen Rührarme Hülsen eingegossen, welche nach allen Seiten geschlossen sind, und die nach außen konisch verlaufen; diese Hülsen dienen zur Aufnahme der Rührarme.

Die in Fig. 4 angedeuteten Pfeile zeigen den Weg der Kühlluft an, der durch die Hohlwelle und durch die Arme vermöge ihrer Konstruktion vorgeschrieben ist. Sie tritt durch eine im unteren Segment der Hülse vorgesehene Öffnung und durch eine dieser Öffnung in ihrer Lage genau entsprechende zweite Öffnung in den konischen Teil des Armes ein; dieser ist durch eine ein-

Ein wesentliches Merkmal des O'Brienofens ist, daß derselbe sechs Etagen oder Herde hat, während die hier auf dem Kontinente vorwiegend üblichen Typen der beiden anderen Ofenkonstruktionen nur fünf Etagen aufweisen.

In Frankreich wurden allerdings von Stinville mehrere Achtetagen-Herreshofföfen errichtet; jedoch haben sich diese bis jetzt bei uns und in anderen kontinentalen Ländern nicht weiter eini geführt. — Ob der Kauffmannofen überhaupt mt sechs Etagen oder mehr gebaut worden ist, ist uns nicht bekannt geworden.

Trotz der durch diese sechs Etagen vermehrten Röstfläche der O'Brienöfen haben diese keine größere Höhe, als die beiden anderen Ofentypen: dieselbe beträgt nur 3,95 m vom Fußboden bis Oberkante gegen ca. 4,10 m bei den Herreshoff- und gegen 4,60 m bei den Kauffmannöfen.

Es erhellt hieraus, daß die einzelnen Etagen bei dem O'Brienofen etwas enger beieinander liegen, wodurch die Hitze zweifelsohne besser zusammen gehalten wird. — Dieser Punkt ist unseres Erachtens von gewisser Wichtigkeit, da man bei den

Digitized by Google

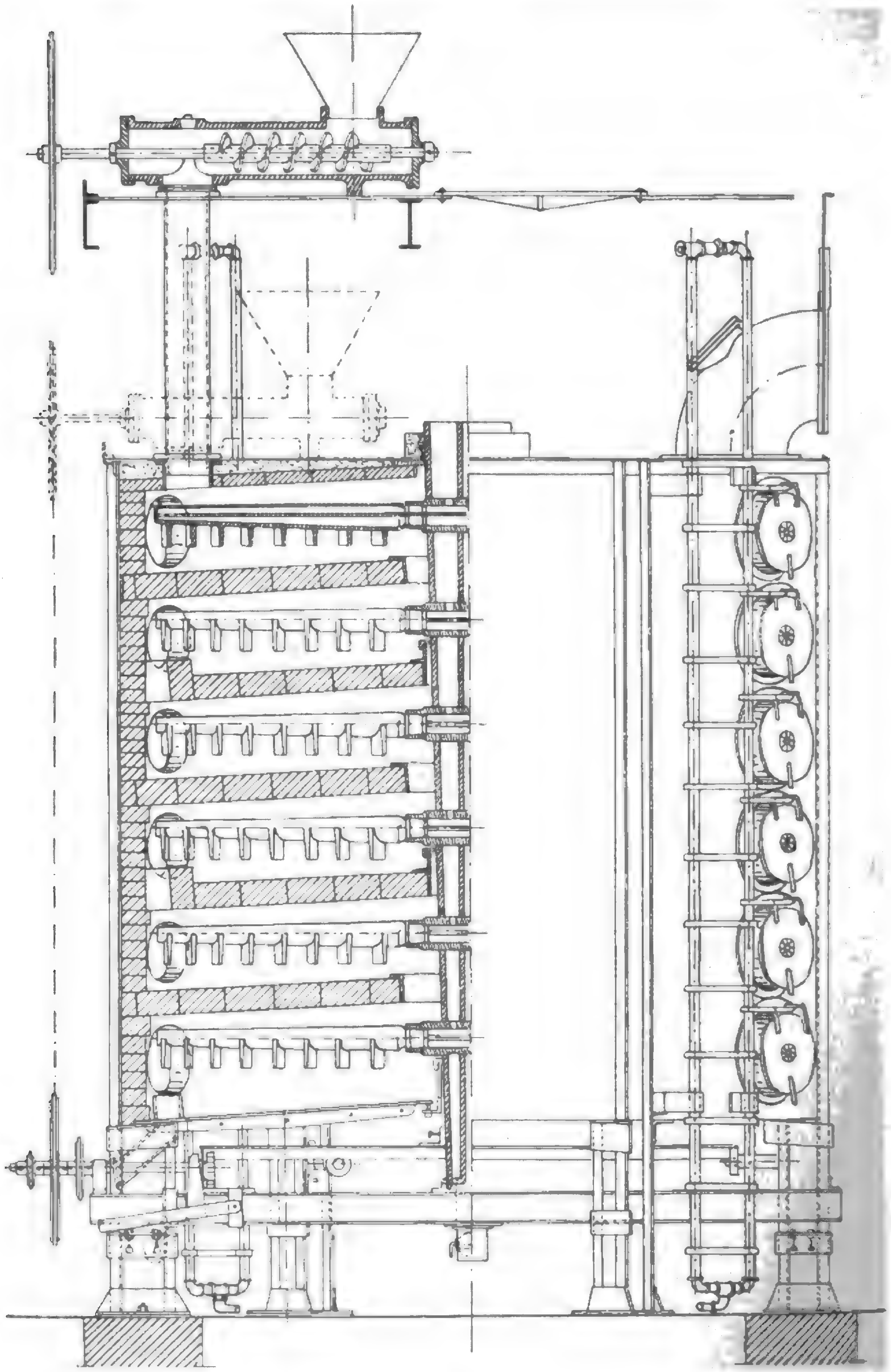


Fig. 5.

Digitized by

mechanischen Öfen dieser Typen im allgemeinen mit größeren Verlusten an Wärme und mit größerer Ausstrahlung zu rechnen hat, als bei den Malétraöfen, bei welchen der brennende Pyrit der einzelnen Etagen sowohl wie die Hitze der nebeneinander liegenden Abteilungen einer Ofenbatterie sich gegenseitig vorteilhaft beeinflussen.

Zum Schutze gegen die äußere Ausstrahlung ist dann der O'Brienofen mit einer etwa 30—35 mm starken Schicht aus gepreßter Magnesiaasbestmasse ausgerüstet, welche sich also zwischen dem eigentlichen Mauerwerk des Ofens und dem Eisenmantel befindet. — Die Wärmeleitfähigkeit dieser Masse ist eine so geringe, daß sie als Wärmeschutzmasse einer 1 Stein starken Ziegelsteinschicht gleichkommt.

Der Herreshoffofen hat eine äußere Mauerstärke von nur 230 mm, doch soll man in den Vereinigten Staaten und für klimatisch kältere Orte auch Öfen mit einer Wandstärke von 2 Steinen errichten, welche in bezug auf Wärmeausnutzung gute Resultate ergeben haben.

Ein fernerer Unterschied der O'Brienöfen gegenüber den beiden anderen Typen besteht nach Fig. 5 in der nach unten verjüngten vertikalen Hohlwelle, welche ein leichteres Auswechseln derselben ermöglicht.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß sich eine derartige Auswechslung, falls sie erforderlich sein sollte, ganz wesentlich schneller und o h n e B e s c h ä d i g u n g der Gewölbe der einzelnen Etagen ausführen läßt.

Die Verjüngung der vertikalen Hohlwelle nach unten hat aber den weiteren Vorteil, daß die Arme der oberen Etage des O'Brienofens k ü r z e r als die der unteren Herde konstruiert werden können, wodurch eine gleichmäßigere Inanspruchnahme aller Arme erzielt wird: naturgemäß ist die Hitze der obersten Etagen eine größere, und dazu sind die noch nicht ausgebrannten Pyrite hier spezifisch wesentlich schwerer; diesen, auf die Haltbarkeit der Arme nachteiligen Einflüssen steht somit ihre geringere Länge mit ihrem verhältnismäßig größeren Widerstand vorteilhaft gegenüber.

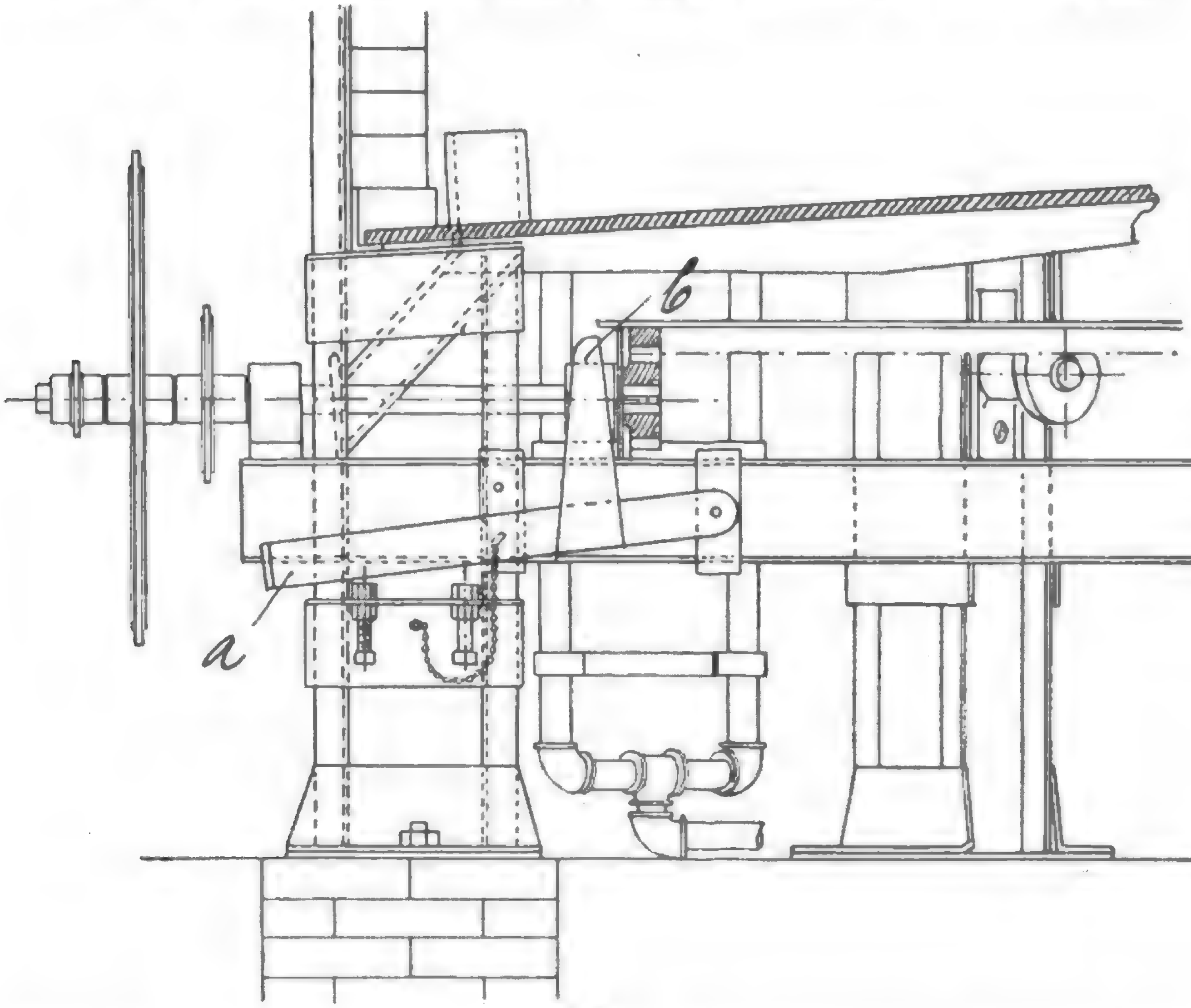


Fig. 6.

Ferner halten wir die oben bereits besprochene Teilung der vertikalen Hohlwelle in drei voneinander getrennte Kanäle und unter Trennung der erwärmten und damit ausgenutzten Kühlluft von der frisch zugeführten für vorteilhaft, da hierdurch auch für die oberen Arme eine intensivere Kühlung und damit eine bessere Haltbarkeit bedingt ist, und die Kühlluft auf ein Minimum beschränkt bleibt.

O'B r i e n hat zur Regulierung des Luftquantums, welches der Welle zuzuführen ist, bei deren Eintritt unten nach Fig. 5, noch eine Kappe angeordnet.

Wir möchten hier erwähnen, daß K a u f f m a n n zur Zuführung der Kühlluft einen beson-

Digitized by Google

deren kleinen Ventilator anwendet. Wir betrachten diesen als überflüssig, er verteuert ferner die Anlage und den Betrieb. — Auch dürfte hierdurch eine unnötige Kühlung der Hohlwelle und damit des ganzen Ofens verursacht werden.

Eine weitere Abweichung des O'Brienofens von den beiden anderen ist die, daß die untere Etage aus einer Eisenplatte ohne Schamottefütterung konstruiert ist.

Der Antrieb des O'Brienofens erfolgt nicht wie bei den anderen beiden Ofentypen zentral und direkt an dem unteren Ende der Hohlwelle, sondern an der Peripherie. Auch diese Anordnung dürfte etwas für sich haben, weil man die beweglichen unteren Teile leichter schmieren, und etwaige Reparaturen auch leichter ausführen kann. — Es ist unter dem Ofen und an der Vertikalwelle eine besondere, etwas biegsame Blechscheibe montiert, welche mit einer Zahnstange versehen ist, in die das Zahnrädchen des Antriebs eingreift.

Infolge der Nachgiebigkeit dieser Blechscheibe mit Zahnstange hebt sich erstere sofort, wenn in dem inneren Ofengetriebe irgend ein Widerstand auftritt; das hierbei vernehmbare Geräusch macht den Ofenarbeiter sofort aufmerksam, daß im Ofen etwas nicht in Ordnung ist. Er hebt dann den Hebel a (Fig. 6), wodurch die Nase b die Zahnstange aus den Zahnrädchen rückt und dadurch den Ofen augenblicklich zum Stillstand bringt.

Bei dem neuesten Modell des Kauffmannofens ist der mechanische Antrieb an das obere Ende der Hohlwelle, also über den Ofen verlegt, und zwar findet hier die Übertragung durch Stirnräder und ein Schneckenrad statt, welches in einem mit Öl gefüllten Gußkasten gelagert ist. — Die mit dem Schneckenrade zusammen arbeitende Schnecke wird durch eine Riemscheibe in Bewegung gesetzt, welche von einem Vorgelege angetrieben wird.

Es soll hierdurch, nach der uns vorliegenden Broschüre der Erzröstgesellschaft in Köln, welche die Kauffmannöfen vertreibt, ein bequemeres und leichteres Ausrücken jedes einzelnen Ofens ermöglicht sein. Auch bei den anderen Öfen, die ihren Antrieb unten haben, haben sich unseres Wissens nach der Richtung niemals irgend welche Schwierigkeiten ergeben, und gerade wegen dieses Grundes können wir keine besonderen Vorteile in der erwähnten Neuerung erblicken. — Hingegen erscheint uns der zweite, für diese Konstruktion beanspruchte Vorzug der Beachtung wert, daß jeglicher Mechanismus unter den Öfen fortfällt, namentlich auch, weil dadurch ein allseitig geschlossenes Fundament für den einzelnen Ofen angeordnet werden kann, welches eine Abkühlung der untersten Etage des Ofens tunlichst vermeidet.

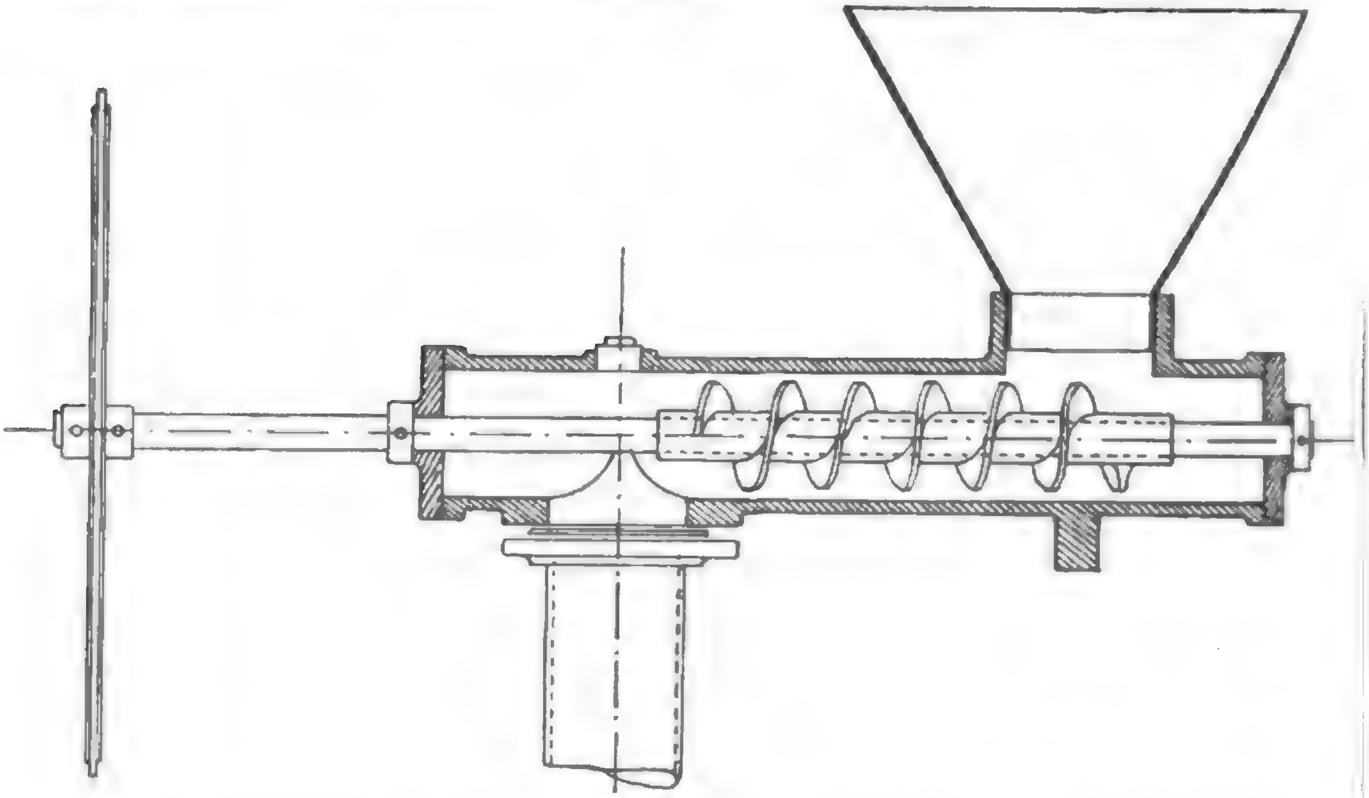


Fig. 7.

Wir dürften hiermit die wesentlichen Merkmale berührt haben, welche der O'Brienofen gegenüber den anderen beiden Konstruktionen aufweist.

Zu diesen kommt dann noch die etwas andere Einführung des Pyrits in den Ofen, die bei den O'Brienöfen unseres Wissens nur durch eine Schnecke erfolgt, wie das durch Fig. 7 veranschaulicht wird. — Übrigens weisen die beiden anderen Konstruktionen die gleiche Zuführungsart auf, oder aber es gelangt ein sogenannter Kolbenfüller zur Anwendung, wonach das frische Röstgut durch einen unter dem Fülltrichter montierten und in horizontaler Richtung bewegten Kolben in regelbaren Mengen auf den obersten Herd befördert wird.

Wir betrachten die letztere Einführung der Herreshofföfen für vorteilhafter, namentlich für härtere Pyrite, die ein schnelles Verschleißen der Schneckengewinde nach sich ziehen, welche selbstverständlich eine ungleichmäßige Zuführung des Röstgutes ergibt.

Digitized by Google

Nun hat der Mac Dougallofen in der Zwischenzeit noch eine vierte Modifikation in dem Klepetkoofen erfahren, den wir schon oben erwähnten, und der nach uns zugegangenen Mitteilungen für Leistungen von 17 tons pro Ofen und innerhalb 24 Stunden gebaut wird, womit die vorstehend besprochenen Konstruktionen in ihren Leistungen sämtlich ganz bedeutend übertroffen wären.

Man ist dadurch in der Lage, ein System von einer ziemlich bedeutenden Tagesleistung mit einem einzigen Ofen betreiben zu können. — Es hat dieses ohne Zweifel seine Vorteile. Auf der anderen Seite ist aber nicht zu verkennen, daß bei etwaigen Reparaturen, welche auch bei diesem Ofen nicht ausbleiben werden, das ganze Kammersystem außer Betrieb kommt, während bei den anderen Öfen nur eine Beschränkung der Produktion während der Dauer der Reparatur des betreffenden Ofens eintritt.

Der Klepetkoofen hat sechs Herde; er ist zum Unterschied von den besprochenen drei Öfen und wie der Fraschofen mit Wasserkühlung für die vertikale Hohlwelle und für die Rührarme versehen; hierauf soll, nach der uns vorliegenden Broschüre der Erbauer, die Möglichkeit beruhen, mit höheren Temperaturen arbeiten zu können, wodurch — ebenfalls nach der Broschüre — die höhere Leistung bedingt ist.

Wir glauben, daß die Vorteile des Klepetkoofens — wenn derselbe sich tatsächlich für unsere Zwecke der Schwefelsäurefabrikation eignen sollte — bezüglich seiner hohen Leistung, mehr durch die größeren Herde und durch die schnellere Bewegung der Rührarme bedingt sind. — Erstere haben nach Ingalls 4369 mm Durchmesser gegen 2845 mm bei den Herreshofföfen und gegen 1828 mm der ursprünglichen Mac Dougallöfen.

Der Klepetkooofen ist ferner mit einer besonderen Feuerung (Fig. 8) versehen, welche bei etwa eintretenden Stillständen in Funktion tritt und ein Erkalten ausschließt. — Für je zwei dieser Öfen ist eine derartige Feuerung vorgesehen.

Nach uns gemachten Mitteilungen soll ein derartiger Klepetkoofen seit nunmehr 3 Jahren in einer größeren spanischen Schwefelsäurefabrik ohne irgendwie nennenswerte Unterbrechungen im Betrieb sein.

Außerdem arbeiten derartige Öfen in den Vereinigten Staaten in den Boston & Montana Works, in den Highland Boy Works, in den Anaconda Copper Mining Co. Works, in den Washoe Reduction Works, der gleichen Gesellschaft gehörend, bei der Utah Consolidated Mining Co. in Murray und in vielen anderen Werken in größerer Anzahl, jedoch dienen sie dort nur metallurgischen Zwecken, bei denen die Gase in die Luft entweichen, und kommen daher hier nicht in Betracht. Bei ihrer Nutzbarmachung für den Bleikammerprozeß würde selbstverständlich die für den Röstprozeß erforderliche Luft begrenzt sein; die Öfen würden wesentlich heißer und dadurch die Reparaturkosten gesteigert werden.

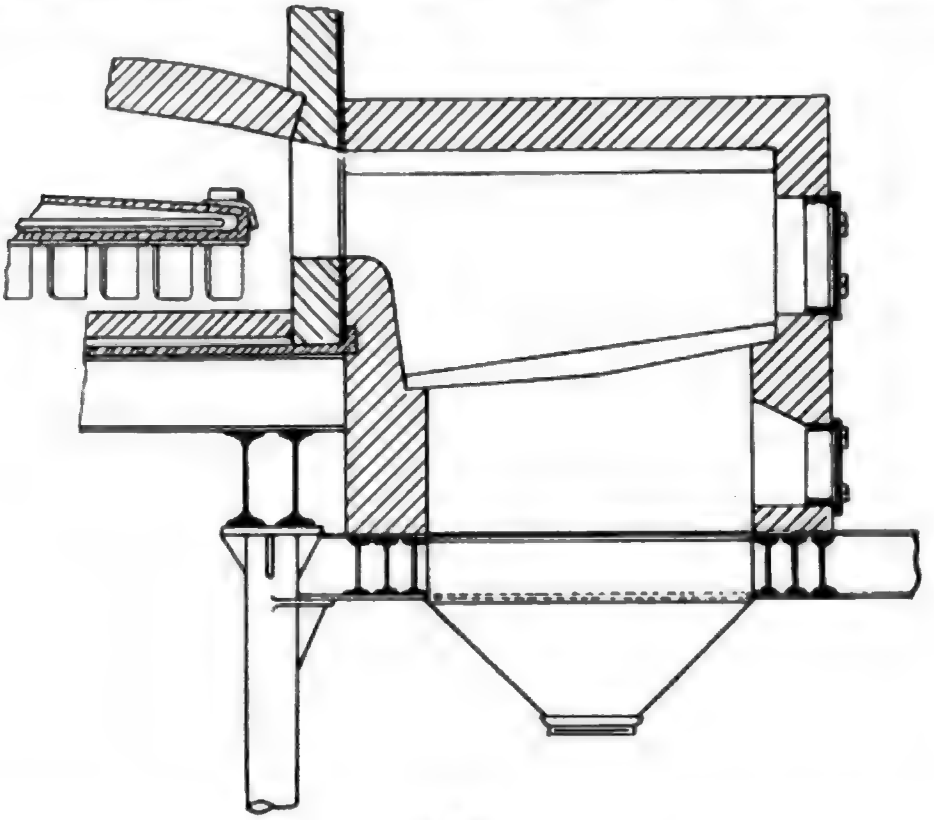


Fig. 8.

Sehr interessante Mitteilungen über diesen Ofen und andere ähnlicher Konstruktion wurden im vorigen Jahre von Ingalls in der „Metallurgie 2, 450—458 (1905) veröffentlicht, auf welche wir hiermit verweisen.

Die Herreshoff- und Kauffmannöfen rösten ca. 2700—3000 kg 50%igen Pyrit, der O'Brienofen ca. 8—10% mehr innerhalb 24 Stunden ab, und zwar bei einer Umdrehungszahl von ca. 30—45 pro Stunde. Die Abröstung ist durchweg eine sehr vollkommene und wesentlich besser und vor allem gleichmäßiger, als beim Handofenbetrieb, bei dem man von dem guten Willen und der Aufmerksamkeit des Ofenarbeiters abhängig ist. —

Digitized by Google

Bei der Einführung der mechanischen Röstöfen ergaben sich anfänglich sehr große Schwierigkeiten, die einmal darin begründet waren, daß es nicht gelang, sie mit Handöfen — seien diese nun Stück- oder Feinkiesöfen — auf ein und dasselbe Kammersystem gehen zu lassen. Dann aber verursachte auch die größere Flugstaubentwicklung, die naturgemäß bei der ständigen Bewegung des Röstgutes und namentlich beim Herabfallen desselben von einem Herde zum anderen eine sehr große war, Schwierigkeiten, indem der Staub nicht nur die Glovertürme verstopfte und dadurch ein häufiges Reinigen und Auswaschen derselben bedingte, sondern sogar bis in die Kammern gelangte und dort die Säure verunreinigte.

Was den ersteren Umstand angeht, so sind uns mehrere Fabriken bekannt, welche ausschließlich aus dem angeführten Grunde und wegen der Schwierigkeit, Öfen verschiedener Typen auf ein und dasselbe System arbeiten zu lassen, die mechanischen Öfen wieder abschafften.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß der Betrieb von mechanischen Öfen in Gemeinschaft mit Handöfen in gleicher Weise wie bei getrennten Gruppen der letzteren — seien dieses nun zwei Stück- oder zwei Malétraöfen oder ein Stück- und ein Malétraofen oder endlich eine Gruppe kombinierter Stück- und Feinkiesöfen — gewisse Vorsichtsmaßregeln bedingt, wenn man in allen Teilen der Röstanlage einen befriedigenden Betrieb und eine gute Abröstung erzielen will. — Durch das Öffnen der Arbeitstüren beim Chargieren der Handöfen und das der Aschenfälle beim Ziehen der Abbrände dringen stets große Mengen von falscher Luft in die Gaszüge und in die Staubkammer, welche dann dem Zug der mechanischen Öfen mehr oder weniger hinderlich sind.

Ferner bedingen die letzteren, bei welchen, wie bereits gesagt, das Röstgut in ständiger, nie rastender Bewegung ist, eine wesentlich stärkere Staubentwicklung. Auch dieser Umstand erschwerte die Einführung der mechanischen Öfen in Verbindung mit Handöfen ganz ungemein, zumal meistens an den bestehenden Staubkammern mangels genügender Erfahrungen keine oder nur unwesentliche Änderungen getroffen wurden.

Diese Schwierigkeiten sind jetzt, wie zu erwarten war, überwunden, und uns sind viele Fabriken bekannt, welche die besten Resultate mit derartig kombinierten Ofentypen erzielen, bei denen also ein oder mehrere mechanische Öfen mit Stück- oder Feinkiesöfen auf ein und dasselbe Kammersystem arbeiten.

Selbstverständlich sichert sich der Schwefelsäurefabrikant aber nur dann den wesentlichen Vorteil der mechanischen Röstöfen, nämlich die enorme Ersparnis an Betriebskosten ganz, wenn er sie ausschließlich anwendet, und wenn er die Handöfen gänzlich aus seinem Betriebe ausschließt.

Aber auch hier ergaben sich anfänglich durch die Staubentwicklung große Schwierigkeiten, und diese sind für gewisse Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation, wie beispielsweise für Gasmasse, unseres Wissens noch nicht vollkommen überwunden.

Bekanntlich erfordert dieses Material bei seiner unendlich feinen Beschaffenheit schon bei Handöfen besondere, von den gewöhnlichen Malétraöfen abweichende Ofenkonstruktionen.

Wir führen dieselben in der Weise aus, daß wir zunächst über den Öfen große Staubkammern mit eingemauerten Zungen als Hindernis für die Flugasche vorsehen, dann aber noch die Gase zwingen, unter den Öfen herzustreichen, um hier eine unter der gesamten Ofenanlage angeordnete Staubkammer mit weiten Abmessungen zu passieren; endlich ist dann noch unmittelbar vor dem Gloverturm eine hohe und ebenfalls in großen Dimensionen angelegte Staubkammer vorgesehen.

Die unendlich feine Beschaffenheit dieses Materials einerseits und die Arbeitsweise der mechanischen Öfen andererseits bedingt es nun, daß die Schwierigkeiten der vollkommenen Absonderung des Staubes bei diesen eine noch größere sein muß. Wir bezweifeln jedoch nicht, daß man auch diese mit der Zeit überwinden wird. Es wurden zu diesem Zwecke bereits im vorigen Jahre seitens einer rheinischen Schwefelsäurefabrik Versuche angestellt, die allerdings wegen der besonderen obwaltenden Verhältnisse die Frage noch nicht vollkommen gelöst haben; doch soll dieses seitens einer norddeutschen Fabrik inzwischen geschehen sein. — Es sind auch hier die Herreshofföfen, welche als die ersten bahnbrechend eingriffen.

(Schluß folgt.)

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Zu unserem Referat über den Vortrag von Thoms: „*Das Eutannin*" (diese Z. **19**, 804 [1906]) erhalten wir von der Firma Vogtenberger & Foehr, Feuerbach bei Stuttgart folgende Berichtigung:

Die Angaben des Referenten: „Mit dieser Behauptung werden aber auch die von der genannten Firma daran geknüpften Hypothesen über die spezielle pharmakologische Wirksamkeit und Vorzüge des Präparats hinfällig", stehen in direktem Widerspruch mit dem Autoreferat über Eutannin, das Herr Prof. Dr. Thoms in der Apothekerzeitung Berlin Nr. 36 veröffentlicht hat.

Auf eine schriftliche Anfrage teilt uns nämlich Herr Prof. Dr. Thoms mit, daß er in seinem Vortrage in Rom über die pharmakologische Wirksamkeit des Eutannins sich nicht geäußert und sich über das Eutannin nicht weitergehend ausgesprochen habe, als in dem von ihm verfaßten und in der Apothekerzeitung veröffentlichten Autoreferat mitgeteilt worden ist.

Durch seine genauen Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen gelangt allerdings Herr Prof. Dr. Thoms zu einer anderen Erklärung des von uns als Gerbstoff angesprochenen Körpers, der beim Erhitzen von Eutannin mit

Wasser unter Druck entsteht. Die Tatsache kann aber nicht bestritten werden, daß die entstandene Verbindung alle Eigenschaften eines Gerbstoffes besitzt, wie wir sie in unsern früheren Veröffentlichungen beschrieben haben. Durch wiederholte Versuche haben wir das bestätigt gefunden. Die entstandene Verbindung, die Herr Prof. Dr. Thoms Eutanninhydrat nennt, fällt Leimlösung, gibt dann Antimonniederschlag, wird durch Hautpulver der wässerigen Lösung entzogen, fixiert beim Druck die Farben wie ein Gerbstoff und gibt die für Gerbstoffe charakteristischen Farbenreaktionen. Ebenso geht Eutannin in alkalischer Lösung unter geeigneten Bedingungen in einen Körper über, welcher alle Eigenschaften der Gerbsäure besitzt, und auf diesem Verhalten des Eutannins beruht dessen pharmakologische Wirksamkeit, welche sich bereits in vollstem Maße bestätigt hat, indem zahlreiche Ärzte, Spitäler, Kliniker usw. bezeugen, daß „Eutannin" selbst da nicht versagt, wo andere Adstringenzien wirkungslos sind.

Wir weisen deshalb den Vorwurf der Hinfälligkeit der pharmakologischen Wirksamkeit, welcher auch eine Schädigung unserer Interessen bedeutet, aufs nachdrücklichste zurück.

Hochachtungsvoll

Vogtenberger & Foehr."

Hierzu bemerkt unser Referent folgendes: Herr Prof. Dr. Thoms zitiert in seinem Autoreferat der Apothekerztg. **21**, Nr. 36 (1906) ein Zirkular der Firma Vogtenberger & Foehr über das Eutannin. Darin heißt es: „Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° in geschlossenem Gefäß zerfällt die in dem Eutannin wirksame Oxysäure glatt und beinahe quantitativ in Gerbsäure, was durch gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungen nachgewiesen wurde. Ebenso verhält sie sich beim Behandeln mit Alkalien, und auf dieser Eigenschaft beruht die außerordentliche Wirkung dieser Säure als Darmadstringens". Diese Behauptung der genannten Firma ist in ihrem chemischen Teil — wie in dem Autoreferat ausführlich dargelegt ist — durch die Versuche von Herrn Prof. Dr. Thoms als unrichtig erwiesen und damit hinfällig geworden. Wenn aber die von der Firma aufgestellte Prämisse nicht richtig ist, so fallen auch damit die von ihr daran geknüpften Schlüsse. Von einem direkten Widerspruch der beiden Referate kann also keine Rede sein. Referent hat übrigens nicht die pharmakologische Wirksamkeit des Eutannins überhaupt, sondern nur die oben erwähnte Hypothese über die „spezielle" oder, wie die Firma Vogtenberger & Foehr sich ausdrückt, über die „außerordentliche" Wirksamkeit des Präparats als hinfällig bezeichnet.

II. 1. Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Rolin. Dampfkesselexplosion in Wilmsdorf. (Z. f. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 467 [1905].)
Es wird über die fachmännische Erörterung des Unglücksfalles genauer Bericht erstattet. Ursache und Verlauf der Explosion erinnern sehr an die 1904 auf dem Ottoschacht der Friedensgrube zu Kriebitsch stattgefundene Kesselexplosion und führen aufs deutlichste die Unzulässigkeit der Verwendung von Gußeisen zum Dampfkesselbau vor Augen. —*g.*

Kesselexplosion in der Emerson-Schuhfabrik in Brockton Mass. (Z. f. Dampfk. u. Maschinenbetr. **28**, 437—440, 451—453 [1905].)
Der im einzelnen erörterte Unglücksfall an einem horizontalen im Jahre 1891 gebauten Heizröhrenkessel dürfte zurückzuführen sein auf einen Anbruch des äußeren Blechs an einer Nietnaht und zwar am letzten Kesselschuß. Es wird u. a. auch darauf hingewiesen, wie außerordentlich schwierig es ist, derartige nicht offen darliegende Anbrüche bei der Revision zu finden, und es werden Vorschläge für das Aufsuchen derselben gemacht. —*g.*

Gegenstromvorwärmer „Contra". (Z. f. Dampfk.- u. Maschinenbetr. **28**, 360 [1905].)
Derselbe hat vor anderen Konstruktionen folgende Vorzüge. Es sind zur besseren Wärmeausnützung drei Dampfräume vorhanden, in welche der Dampf nacheinander eintritt. Der Wasserweg ist außerordentlich lang und hat überall denselben Querschnitt, entsprechend der Druckleitung der Speisepumpe, so daß das Speisewasser im Vorwärmer dieselbe Geschwindigkeit besitzt wie in der Druckleitung. Die hohe Wassergeschwindigkeit sowie die zahlreichen Richtungswechsel des Wasserkanals veranlassen ein starkes Bespülen der beheizten Wandungen und ein intensives Mischen der Wasserteilchen, wodurch die Wärmeübertragung möglichst begünstigt und ein Ansetzen von Schlamm oder Kesselstein verhindert wird. Er ist im wesentlichen aus Gußeisen hergestellt. Bezüglich der Einzelheiten der Konstruktion sei auf das Original und die demselben beigegebenen Zeichnungen verwiesen. —*g.*

F. W. Foos. Dampf- oder Gaskraft. (Braunkohle **4**, 738 [1905].)
Für die Wirkung einer Kraftmaschine ist es weniger wichtig zu wissen, welche indizierte und effektive Leistung sie zeigt, als festzustellen, welchen thermischen Gesamtwirkungsgrad die ganze Kraftanlage besitzt.

Die für Mitteldeutschland in Frage kommenden Brennstoffe sind in folgender Tabelle nach Heizwert und Preis zusammengestellt. Kleine Schwankungen sind natürlich von der Lage der Verbrauchsstelle abhängig:

1. Deutsche Braunkohle	2200 W.E.:	100 kg zu 0,45 M
2. Braunkohlenbriketts	4800 „ „	„ „ „ 1,— „
3. Steinkohle	6500 „ „	„ „ „ 1,80 „
4. Deutscher Anthrazit	8000 „ „	„ „ „ 3,20 „
5. Paraffinöl	9800 „ „	„ „ „ 8,00 „

Die nachstehenden Tabellen 1—3 zeigen die Überlegenheit der Dampfmaschine, die noch mehr ins Auge fällt, wenn man Tabelle 4 dabei berücksichtigt.

1. Thermischer Gesamtwirkungsgrad und Brennstoffkosten, bezogen auf die effektive PS-Stunde der Heißdampf-Einzylinder-Auspuffmaschine:

Digitized by Google

Vielfaches der eigenen Speisewassermenge	0	1	2	3	4	5 fach
Nur das in der Maschine verbrauchte Speisewasser anzuwärmen und Grad der Ausnutzung des				oder		
Dampfes zum Heizen oder Trocknen	0	0	$^1/_5$	$^2/_5$	$^3/_5$	$^4/_5$
Anteil der in effektiver Arbeit nutzbar gemachten Wärmemenge in Prozenten	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5%
Anteil der im Wasser oder in der Heizung zurückgewonnenen Wärmemenge in Prozenten . .	0,0	10,5	21,0	31,5	42,0	52,5%
Thermischer Gesamtwirkungsgrad:	7,5	18,0	28,5	39,0	49,5	60,0%
Brennstoffkosten in Pfennigen pro PS und Stunde:						
a) Steinkohle	2,35	2,10	1,85	1,61	1,37	1,12 Pf
b) Braunkohle	1,86	1,66	1,47	1,28	1,08	0,89 „
c) Braunkohlenbriketts	1,76	1,58	1,40	1,21	1,03	0,83 „

2. Thermischer Gesamtwirkungsgrad und Brennstoffkosten, bezogen auf die effektive PS/Stunde der Heißdampf-Verbund-Kondensationsmaschine:

Vielfaches der eigenen Speisewassermenge	0	1	2	3	4	5	6	7 fach
Anteil der in effektiver Arbeit nutzbar gemachten Wärmemenge in Prozenten	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0%
Anteil der im Wasser zurückgewonnenen Wärmemenge in Prozenten	0,0	6,6	13,2	19,8	26,4	33,0	39,6	46,2%
Thermischer Gesamtwirkungsgrad:	13,0	19,6	26,2	32,8	39,4	46,0	52,6	59,2%
Brennstoffkosten in Pfennigen pro PS und Stunde:								
a) Steinkohle	1,37	1,27	1,18	1,09	1,00	0,91	0,825	0,73 Pf
b) Braunkohle	1,09	1,01	0,94	0,87	0,80	0,72	0,65	0,58 „
c) Braunkohlenbriketts	1,03	0,96	0,88	0,82	0,75	0,68	0,62	0,55 „

3. Thermischer Gesamtwirkungsgrad und Brennstoffkosten, bezogen auf die effektive PS/Stunde verschiedener Explosions- und Verbrennungsmotoren:

	Therm. Wirkungsgrad %	Brennstoffk. p. PS-St. Pfg.
Sauggasanlage mit Anthrazit . .	20,0	1,27
Sauggasanlage mit Briketts . . .	20,0	0,66
Güldnermotoranlage mit Anthrazit	25,0	1,02
Dieselmotoranlage mit Paraffinöl	34,5	1,52
Körtings Trinklermot. m. Paraffinöl	34,5	1,52

4. Die Überlastungsfähigkeit und Gleichmäßigkeit des Brennstoffverbrauches bei verschiedenen Belastungsgraden:

Motorart	Belastungsgrad $^1/_2$	$^3/_4$	norm.	$1^1/_2$
	Vielfaches des in den Tab. 1, 2 u. 3 angegeb. Brennstoffsverbrauches			
Einzylinder - Dampfmaschinen	1,09	1,02	1	1,08
Verbund-Dampfmaschinen .	1,10	1,03	1	1,09
Sauggasexplosionsmotoren .	1,60	1,25	1	unmögl.
Ölverbrennungsmotoren . .	1,25	1,08	1	unmögl.

Ein Sauggasmotor kann nicht mit Überlastung arbeiten und muß deshalb von vornherein reichlich bemessen werden. Bei den Ölmotoren stellt sich zwar dieser Punkt günstiger, doch stehen sie der Dampfmaschine auch nach. Es wird zuweilen der Fall eintreten, daß trotzdem die Motoren den Dampfmaschinen wirtschaftlich überlegen sind, was von den örtlichen Verhältnissen abhängt. In jedem Falle muß sorgfältig geprüft werden, welche Art der Krafterzeugung man anzuwenden hat, um am vorteilhaftesten arbeiten zu können. *S.*

A. Dosch. Die Feuerungskontrolle durch Kohlensäurebestimmung der Verbrennungsgase. (Braunkohle **4**, 673 ff. [1905].)

Es wird auf die Wichtigkeit der analytischen Untersuchung der Verbrennungsgase hingewiesen, die allein entscheiden kann, ob die Feuerung einer Dampfkesselanlage ordnungsmäßig arbeitet. Ausschlaggebend ist der Gehalt an Kohlensäure in den Abgasen. Der durch die Abgase bedingte Wärmeverlust ist um so größer, je geringer der Kohlensäuregehalt ermittelt wird, und dieser Wärmeverlust erniedrigt sich in demselben Verhältnis, wie der Kohlensäuregehalt steigt. Praktische Versuche haben ergeben, daß eine Feuerungsanlage am günstigsten arbeitet, wenn der Gehalt an Kohlensäure in den Abgasen 14—15% beträgt. In bestimmten Grenzen ist dieser Wert von der Art der Kohle abhängig.

Diese günstige Arbeitsweise ist durch Regelung des Luftzutritts zum Brennstoff zu erreichen. Ist der Kohlensäuregehalt der Abgase zu gering, so muß der Luftzutritt vermindert werden, doch nur bis zu einer bestimmten Grenze, denn bei zu schwachem Luftzutritte bilden sich Gase, wie Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, die Wärmeverluste zur Folge haben.

Der durch die Abgase hervorgebrachte Wärmeverlust ist natürlich von ihrer Temperatur abhängig, doch ist diese im regelrechten Betriebe wenig veränderlich, und daher kann der so entstandene Verlust als sich stets gleichbleibend angesehen werden.

Von den zur Bestimmung der Kohlensäure vorgeschlagenen Apparaten verdienen die den Vorzug, die laufend den Gehalt an Kohlensäure anzeigen und zugleich selbsttätig registrieren. Der Heizer kann sich beständig selbst überzeugen, ob

Digitized by Google

die Feuerungsanlage ordnungsmäßig arbeitet, und die gleiche Kontrolle hat sein Vorgesetzter durch die täglich dem Registrierapparate entnommenen Streifen. Es werden zwei solche Apparate eingehend beschrieben.

Der Rauchgasanalysator von Krell-Schultze zeigt durch Wägung eines bestimmten Volumens der Abgase gegenüber dem gleichen Volumen Luft an, wie hoch der Gehalt an Kohlensäure ist. Diese Wägung erfolgt auf hydrostatischem Wege ohne Anwendung eines Wagebalkens. Der einzig bewegliche Teil des Apparats ist, neben dem Uhrwerk für die Registrierung, die Sperrflüssigkeit, deren Stand die Höhe des Kohlensäuregehalts angibt. Der Apparat ist sehr einfach konstruiert und hat sich sehr gut bewährt. — Zur genauen Information muß auf die Originalarbeit verwiesen werden, wo der Apparat an der Hand von Zeichnungen in übersichtlicher Weise erklärt ist.

Der andere Apparat, dessen Wirkungsweise gleichfalls durch Zeichnungen erläutert wird, ist der Adosapparat (nach Arndt). Auch dieser Apparat wird mit Erfolg vielfach im Betriebe benutzt. Er arbeitet in anderer Weise als der Rauchgasanalysator, das Gas wird nicht gewogen, sondern der Kohlensäuregehalt wird auf chemischem Wege volumetrisch ermittelt. Mit ihm ist gleichfalls eine Registriervorrichtung verbunden.

Zur direkten Untersuchung der Rauchgase empfiehlt der Verf. neben dem bekannten Orsatapparat die von Schultze konstruierte Schnellgaswage. Sie ist dem Rauchanalysator nachgebildet und zeichnet sich durch einfache Konstruktion und bequeme Handhabung aus.

Es sei hierbei bemerkt, daß die Gasbüretten von Bunte und Hempel erfahrungsgemäß sich gleichfalls sehr gut eignen, um in den Rauchgasen den Kohlensäuregehalt festzustellen. Nach einiger Übung geht die Arbeit mit diesem Instrumente schnell und sicher von statten. Daß sie sich, wie der Orsatapparat, sehr gut zur vollständigen Analyse der Gase eignen, braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden. *S.*

Zollikofer. Ofenanlage und Fernversorgung des neuen Gaswerks von St. Gallen. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **49**, 3—8. 31—38 [1906].)

Verf. berichtet eingehend über Betriebserfahrungen mit geneigten Sechsmeterretorten und macht Vorschläge zu weiterer Verbesserung derartiger Anlagen. Trotz der sehr langen Leitung des Gases nach den Verbrauchsstellen und sonstiger ungünstiger Verhältnisse haben sich — und zwar gerade infolge zweckmäßig getroffener im Original ausführlich erörterter Maßnahmen — bisher noch keine besonderen Nachteile eingestellt. *-g.*

Bernhard Kirsch. Über die technisch-physikalische Prüfung der Schmiermaterialien. (Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. **16**, 5—51. 1./1. 1906. Wien.)

Verf. bezeichnet als erste Forderung an ein Schmieröl den geringen Arbeitsverbrauch (sogenannte innere Reibung) und erstreckt die Prüfung der Schmiermaterialien 1. auf den Arbeitsverbrauch im Öl, 2. das Verhalten in der Kälte (Stockpunkt), 3. Verhalten bei Erhitzung (Flammpunkt, Zündpunkt), 4. Angriff auf die geschmierte Fläche (Säuregehalt), 5. Viskosität, 6. Haftung an den Schmierflächen, 7. Reinheit bzw. Zusammensetzung. Der Arbeitsverbrauch im Öl kann nur mit einer geeigneten Maschine bestimmt werden. Von den zu diesem Zwecke konstruierten Maschinen seien hervorgehoben die von A. Martens, Dettmar, Kapf und Körting. Verf. hat den Ölprobierapparat von Kapf, der bereits vielfach in der Praxis verwendet wird, Stück für Stück umkonstruiert und damit eine Reihe von Schmiermaterialien untersucht. Auf Grund dieser Versuche hat er folgende Schmiermaterialgattungen eingeführt 1. Maschinenöle, 2. Maschinenöle für schwer belastete Lager, 3. Turbinenöle, das sind Maschinenöle, für welche rascher Lauf in Frage kommt. 4. Webstuhlöle, 5. Spindelöle, 6. Zylinderöle, 7. konsistente Fette. *Wiesler.*

Eine neue Einrichtung für wagerechte Förderung. (Z. f. chem. App.-Kunde **1**, 263—266. 15./2. 1906.)

Als Ersatz für Transportgurte, Schnecken, Förderrinnen usw. wird das von Gebr. Pfeiffer-Kaiserslautern nach Patent Sueß gebaute „Förderrohr" empfohlen, ein viereckiges, geschlossenes Rohr aus Holz oder Metall, außen mit Laufringen versehen und mit direkt auf dem Rohr angebrachter Riemscheibe. Die Innenseiten des Rohres sind mit schrägstehenden Blechen besetzt, jedoch so, daß in der Mitte und den 4 Ecken durchgehende freie Räume bleiben. Das Material wird mittels Fülltrichter zugeführt und fällt bei der Rotation von einer Ecke zwischen den schrägen Blechen hindurch zur nächsten, dabei in achsialer Richtung fortschreitend. Völlige Staubfreiheit, weil ganz geschlossen, infolge dessen auch die Möglichkeit, Gase usw. auf das Material einwirken zu lassen, Wegfall aller beweglichen Teile im Innern, geringer Kraftbedarf und sehr große Leistungsfähigkeit bei etwa 10—50 Umdrehungen pro Minute ohne Gefahr der Verstopfung zeichnen das Förderrohr aus. Nach Umständen kann dasselbe direkt zur Kraftübertragung für angeschlossenen Elevator o. dgl. dienen. *Fw.*

B. Reinhardt. Die Parforcemühle. (Braunkohle **50**, 702 [1906].)

Die Parforcemühle ist eine Schlägermühle mit horizontaler Welle, bei der das Mahlgut durch die beiden Seiten des zylindrischen Gehäuses zugeführt wird. Innerhalb des Gehäuses bewegen sich zwischen Stahlzähnen, die am Gehäuse befestigt sind, mehrere Schlagkreuze, welche das Mahlgut so lange gegen die gezahnten Stahlplatten der Seitenwände und des Umfanges schleudern und daran zerkleinern, bis es genügend fein ist und durch ein im unteren Teile des Gehäuses liegendes Sieb fällt. Die Feinheit des gemahlenen Produktes richtet sich nach der Maschenweite des Siebes. Durch Abbildungen wird die Ausführung näher erläutert. Eine derartige Mühle ist seit 15 Monaten ohne die geringste Betriebsstörung ununterbrochen auf Grube Ida bei Dobrilugk, Niederlausitz, im Betrieb. Geliefert wurde dieselbe von der Firma F. Hoffmann, Maschinenfabrik und Eisengießerei in Finsterwalde, Niederlausitz. Als Mahlgut kommt in diesem Falle nur Braunkohle in Frage,

Digitized by Google

welche in jeder Korngröße, ob trocken oder naß, vermahlen wird. Hervorgehoben wird die große Betriebssicherheit, da selbst zufällig in die Mühle gelangte Eisenstücke keinerlei Schaden angerichtet haben. Ein Verschmieren findet nicht statt, ebenso ist die Abnutzung geringer als bei Desintegratoren. Erwähnt werden noch die besonderen Vorteile, welche die Mühle bei Verwendung im Naßdienst der Brikettfabrikation bietet. Die Leistung beträgt in diesem Falle 5000 hl Braunkohle in 10 Stunden. Über Kraftverbrauch und Umdrehungszahl fehlen nähere Angaben. *Ko.*

Kurt Arndt. Über Vakuumpumpen. (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefleiß. 1905, 451. Dezember. Charlottenburg.)

In den letzten Jahrzehnten hat die Erzeugung luftverdünnter Räume für weite Gebiete der Technik hohen Wert erlangt. Verf. gibt eine Übersicht über die Entwicklung dieses Gebietes und bespricht die vier Hauptarten der Vakuumpumpen, nämlich die gewöhnlichen Kolbenluftpumpen, die Quecksilberkolbenluftpumpen, die Strahl- oder Tropfpumpen und die Rotationspumpen und die chemischen Evakuierungsverfahren.

Mit den besten Kolbenluftpumpen gewöhnlicher Art kann man bis auf 5 mm Quecksilberdruck, wenn man zwei Pumpen hintereinander schaltet, bis auf 1 mm auspumpen. Mit den Ölpumpen, bei welchen die Luft aus dem schädlichen Raume durch Öl verdrängt wird, erreicht man eine Luftleere bis 0,0014 mm. Die letztere Art der Kolbenluftpumpen findet jetzt in der Fabrikation der elektrischen Glühlampen Verwendung. Noch größere Luftleere erreicht man mit den Quecksilberkolbenluftpumpen und den Strahlpumpen. Im allgemeinen arbeiten die ersteren zu Anfang rascher, werden aber bei hoher Verdünnung in der Schnelligkeit der Entleerung von den Strahlpumpen überholt. Eingehender beschrieben werden einige neuere Rotationspumpen (die Kaufmannsche, die Gaedesche und die der Siemens-Schuckert-Werke).

Auch die chemischen Verfahren der Erzeugung von Luftleere haben in neuerer Zeit in der Technik Wichtigkeit erlangt, so die Anwendung des roten Phosphors in der Glühlampenfabrikation.

Schließlich beschreibt Verf. noch die Art des Messens solcher kleinster Drucke und beschreibt den hierzu sehr brauchbaren Apparat von Mac Leod. *Mü.*

Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden. (D. R. P. 172 264. Kl. 29*a*. Vom 8./9. 1904. F. W. Friedrich, Brüssel.)

Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus einer mit kapillaren Öffnungen versehene Düse in ein Rohr austretenden Fäden zunächst in einer parallel dem Fadenlaufe in dem Rohre bewegten Flüssigkeit jeder für sich zum Erstarren gebracht und alsdann durch eine Drehbewegung der Flüssigkeit umeinander geschlungen werden. Die Bewegung des Fadens und der Erstarrungsflüssigkeit soll von unten nach oben erfolgen. *Cl.*

Vorrichtung zur Trennung von Kunstfäden von der Erstarrungsflüssigkeit und zum Aufspulen dieser Fäden. (D. R. P. 172 265. Vom 8./9. 1904. Kl. 29*a*. 2. W. Friedrich, Brüssel.

Der Faden soll vor dem Aufspulen auf ein endloses saugfähiges Tuch geführt werden, dessen Saugfähigkeit durch Abpressen der aufgesaugten Flüssigkeit dauernd erhalten bleibt. Das Tuch soll ferner den Faden zu einer auf ihm liegenden Spule führen, die durch Reibung von Tuch allein in Drehung versetzt wird. *Cl.*

Tauchvorrichtung an Nitrierzentrifugen. (D. R. P. 172 371. Vom 7./11. 1905. H. Wolfshohl, Spandau.)

Die Tauchvorrichtung soll das Eintauchen des Nitriergutes auf mechanischem Wege bewirken. *Cl.*

P. Pollatschek. Über Homogenisiermaschinen. (Chem. Revue **13**, 5—7. Januar 1906.)

Es wird eine für die Margarinefabrikation bestimmte, von einer Maschinenfabrik in Lübeck gebaute Homogenisiermaschine beschrieben, bei der die Anwendung von Kapillarröhren verlassen und die Homogenisierung dadurch erreicht wird, daß die zu emulgierenden Flüssigkeiten durch ein federndes Ventil getrieben werden, das mit eingeschnittenen Gewinderillen versehen ist und durch die Flüssigkeit in rotierende Bewegung versetzt wird. Die Flüssigkeit wird dabei gleichsam zermahlen, ohne daß trotz dem hohen Druck die Temperatur wesentlich steigt. *C. Mai.*

A. Martens. Dehnungsmesser für Zementproben. (Mitt. a. d. Königl. Materialprüfungsamt **23**, 203 [1905]. Großlichterfelde-West.)

Verf. beschreibt einen kleinen Apparat zur Messung der Längenänderungen an Probekörpern, bestehend aus einem Zeigerhebel, welcher auf einem Stahlblech montiert ist. Der Messer gibt schnelle und zuverlässige Resultate. *Mü.*

Dr. Kurt Arndt. Neuerungen im Präzisionswagenbau für die chemische Industrie. (Z. f. chem. App.-Kunde **1**, 1—2, 14—43. 15./10. 1905.)

Verf. gruppiert die Neuerungen nach den 4 Gesichtspunkten: Unempfindlichkeit gegen mechanische Einflüsse, rasche Wägung, Genauigkeit, Schutz gegen chemische Einflüsse. Er erörtert die mechanischen Voraussetzungen für genaue Wägung, denen entgegen heute zumeist Wagen mit kurzen Armen verwendet werden. Um diese leicht und trotzdem starr zu halten, baut Brunnée sie dachförmig. Als Material wird Aluminium oder Argentan, auch Magnalium verwendet, geschützt durch Vergoldung, besser aber, nachdem Felgenträger nachgewiesen, daß galvanische Vergoldung infolge Unreinigkeiten ihr Gewicht mit der Zeit ändert, durch Überzug von Platin oder Nickel, während nach Rueprecht bei Magnalium Hochpolitur allein genügt. Die Schneiden aus gehärtetem Stahl ruhen auf ebenen Pfannen von Achat, Karneol oder Bergkristall.

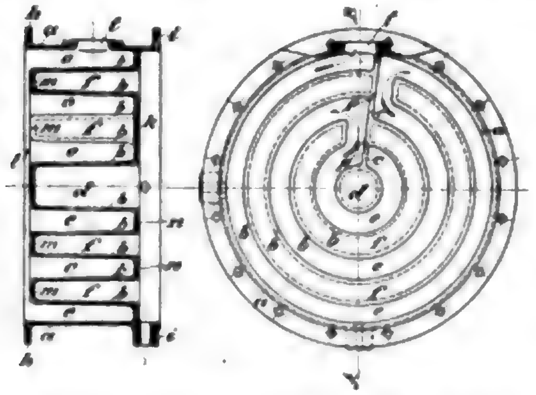
Die Gewichtsstücke unter 0,01 g werden als Reiter verwendet, doch ist Sauter behufs bequemer Handhabung von außen bis auf 0,5 g hinaufgegangen, während Bunge die Gewichte so übereinander anordnet, daß sie von außen, jedes mittels besonderen Stiftes, an Häkchen aufgehängt werden können. Rueprecht stellt die Gewichte von 0,5 g abwärts in Form von Drahtringen her, welche mittels vertikaler, von außen zu betätigender Dorne auf einen oben am Wagebalken befindlichen Teller

Digitized by Google

aufgesetzt werden. Eine Änderung der Empfindlichkeit der Wage wird durch Tieferlegen des Schwerpunktes mittels Belastung der Zunge erreicht. Bequeme und rasche Vorwägung erreicht Bunge mittels langen Zeigers, dessen horizontale Drehachse nahe der Mittelschneide liegt, und dessen eines Ende nahe der Schneide der Gewichtschale an diese angehakt werden kann, während das andere Ende nahe der Gehäusewand auf einer Skala spielt und eine rohe Vorbestimmung ermöglicht. Die Genauigkeit der Wägung hat man durch verfeinerte Ablesvorrichtungen erhöht. Die einfachste ist Anbringen einer Lupe vor der Skala, wobei ein umlegbarer Spiegel hinter der Zunge oder eine Marke auf der vorderen Glaswand die richtige Lage des Auges sichert. Bunge hat einen Linsenspiegel zur Ablesung angebracht, für noch größere Genauigkeit Mikroskop oder Fernrohr, womit er bei einer 5 kg Wage eine Genauigkeit von 0,02 mg erreicht, gegen 0,1 mg der üblichen, chemischen Wage. Derselbe hat zum Ausgleich von Differenzen in der Länge der Arme die Einrichtung getroffen, beide Schalen miteinander vertauschen zu können, wodurch auch Temperaturunterschiede sich bemerkbar machen. Um den Temperatureinfluß des Wägenden selbst auszuschalten, hat Rueprecht eine Wage gebaut, welche aus einer Entfernung von 3,00 m bedient wird. Die Empfindlichkeit bleibt dabei unter 0,01 mg. *Fw.*

Aus einem einzigen Stück bestehender gußeiserner Heizkörper. (Nr. 166 352. Kl. 12*a*. Vom 13./11. 1903 ab. Richard Sauerbrey in Staßfurt.)

Patentanspruch: Aus einem einzigen Stück bestehender gußeiserner Heizkörper für Flüssigkeitserhitzer, dadurch gekennzeichnet, daß die zylindrische, durch eine radiale Wand (c) zu einem Gußstück fest verbundene Außenwand (a) eine Anzahl



konzentrischer, zylindrischer Wände (b) einschließt, die, von der radialen Wand (c) ausgehend, durch paarweise Vereinigung endigen, bevor sie die radiale Wand (c) erreichen, und welche an ihren den Grundflächen des Außenzylinders (a) zugekehrten Kanten abwechselnd durch ringförmige Böden (m, n) einseitig geschlossen sind, so daß die konzentrischen Wände (b) ineinander greifende Hohlzylinder einschließen, deren ringförmige Grundflächen abwechselnd einseitig offen sind. —

Durch die besondere Ausbildung des gußeisernen Heizkörpers werden Verbindungsstellen zwischen dem Heiz- und dem Flüssigkeitsraum vermieden, die bei dem Eindampfen ätzender Flüssigkeiten schwer dicht gehalten werden können. Außerdem wird eine große Heizfläche geschaffen und die Flüssigkeit gezwungen, streckenweise eine Kreisbewegung in entgegengesetzten Richtungen auszuführen, wodurch eine besonders gute Mischung erzielt und immer neue Flüssigkeitsteilchen mit den Heizflächen in Berührung gebracht werden. *Karsten.*

Verfahren, schwer benetzbare Substanzen leicht benetzbar zu machen. (Nr. 167 423. Kl. 12*g*. Vom 12./11. 1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren, solche pulverförmigen Substanzen organischer oder anorganischer Natur, die vom Wasser schwer benetzt werden, leicht benetzbar zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffende Substanz vor dem Benetzen mit Seifenpulver auf das innigste vermischt wird. —

Beispiel: Bärlappsamen wird mit $2^1/_2$% Seife verrieben, das Pulver setzt sich beim Übergießen mit heißem Wasser und Umrühren sehr rasch, während das reine Lycopodiumpulver überhaupt kaum zum Benetzen zu bringen ist. *Wiegand.*

Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen. (Nr. 167 424 Kl. 12*g*. Vom 17./3. 1905 ab. Dieselbe. Zusatz zum vorst. Patent.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 167 423 geschützten Verfahrens, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen organischer oder anorganischer Natur leicht benetzbar zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer innigeren Vermischung der betreffenden Substanz mit der Seife diese nicht als solche verwendet, sondern erst im Laufe des Verfahrens erzeugt wird. —

Es ist namentlich bei Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes in größerem Maßstabe vorteilhafter, die zur leichteren Benetzung der pulverförmigen Körper dienende Seife erst im Laufe des Verfahrens selbst zu erzeugen. Es geschieht dies z. B. dadurch, daß das trockene Pulver unter Zusatz trockener Soda fein gemahlen und dann mit der entsprechenden Menge von flüssiger Ölsäure nochmals vermahlen wird. Man erzielt so eine äußerst innige Vermischung der Seifenteilchen mit dem Pulver. *Wiegand.*

Druckluftrührvorrichtung. (Nr. 166 118. Kl. 12*e*. Vom 7./4. 1903 ab. Paul Ehrhardt in Halle a. S.)

Patentansprüche: 1. Eine Druckluftrührvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft durch schräg gegen den Gefäßboden gerichtete, an ihren unteren Enden offene, im übrigen aber geschlossene Rohre in die zu rührende Masse eingeleitet wird, zum Zwecke, durch Anprall der mit einer schräg zum Boden gerichteten Geschwindigkeit begabten, stoßweise austretenden großen Blasen diese zur Abplattung und Ausbreitung zu veranlassen und eine Ortsveränderung der auf dem Gefäßboden abgelagerten festen Teile zu bewirken.

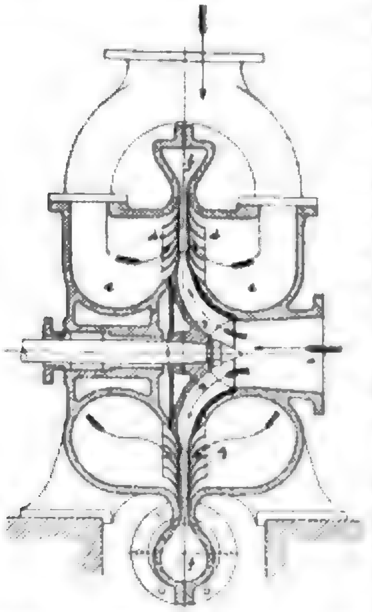
2. Eine Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre oder einige derselben, zum Zwecke der Vergrößerung ihrer Neigung, im Grundrisse betrachtet, miteinander gekreuzt sind.

Digitized by Google

3. Eine Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre oder einige von ihnen, zum Zwecke der Vergrößerung ihrer Neigung im unteren Teile nach aufwärts gebogen sind.
Wiegand.

Mit Strahlwirkung arbeitende Mischvorrichtung für verschiedene Flüssigkeiten. (Nr. 166 309. Kl. 12e. Vom 25./8. 1904 ab. Hohenzollern A.-G. für Lokomotivbau in Düsseldorf-Grafenberg.)

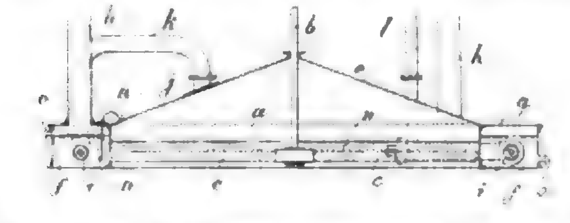
Patentanspruch: Mit Strahlwirkung arbeitende Mischvorrichtung für verschiedene Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß mittels eines Schleuderrades ein ununterbrochener scheibenartiger Strahl erzeugt wird, und daß die Mischdüsen für den Zutritt einer oder mehrerer anderer Flüssigkeiten oder Dämpfe konzentrisch um das Schleuderrad angeordnet sind. —



Die dargestellte Vorrichtung soll hauptsächlich als Kondensator dienen. Das Spülwasser tritt durch einen kreisförmigen, nach außen gerichteten Schlitz des Schleuderrades s aus, saugt den Dampf durch die Düsen d an, und das Kondenswasser läuft durch den Kanal f ab. In der Patentschrift ist noch eine Reihe von anderen Ausführungsformen für verschiedene Zwecke dargestellt. *Karsten.*

Eindampfvorrichtung. (Nr. 165 806. Kl. 12a. Vom 29./10. 1903 ab. Joseph Léon Gauthier in Paris.)

Patentanspruch: Eindampfvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung dem Eindampfgefäß

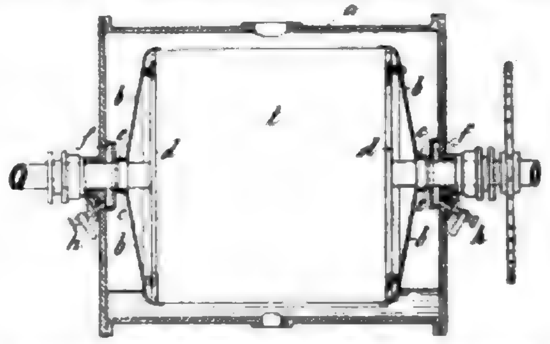


(f) durch ein in diesem angeordnetes Rohr (n) zugeführt wird, welches in die Mitte eines ringförmigen, von dem Abdampf des benachbarten Kessels (a) durchströmten und gleichfalls im Eindampfgefäße angeordneten Rohres (i) verlegt ist, so daß die Lösung in das Gefäß (f) erst eintritt, nachdem sie durch das Dampfrohr (i) auf eine höhere Temperatur gebracht worden ist. —

Die vorliegende Eindampfvorrichtung vermag die Wärme und Dämpfe besser auszunutzen, als die bisher üblichen, nimmt außerdem eine kleine Raumfläche bei verhältnismäßig geringer Höhe ein.
Wiegand.

Apparat zum Eindampfen von Flüssigkeiten im Vakuum. (Nr. 166 945. Kl. 12a. Vom 10./12. 1903 ab. Emil Paßburg in Berlin. Zusatz zum Patente 162 237 vom 28./8. 1903; s. diese Z. **18**, 1782 [1905].)

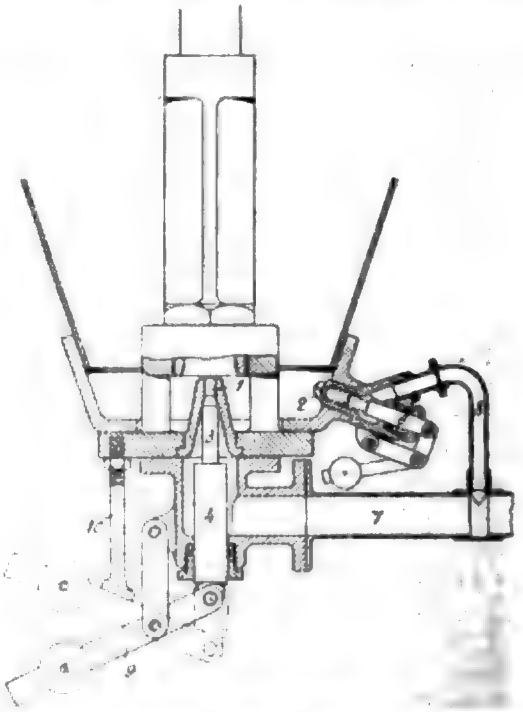
Patentanspruch: Ausführungsform des durch Patent 162 237 geschützten Apparats, um Flüssigkeiten



im Vakuum zur Trockne einzudampfen, dadurch gekennzeichnet, daß das Benetzen der Stirnwände der Heiztrommel mit der einzudampfenden Flüssigkeit und das Hinzutreten von Schmieröl aus den Stopfbüchsen der Lagerzapfen zu der einzudampfenden Flüssigkeit dadurch verhindert wird, daß die Stirnwände (d) durch Schutzwände (b) verkleidet und gleichzeitig Ölfänger (f) an den Stopfbuchsen angebracht sind. *Wiegand.*

Vorrichtung an Sandfiltern mit Strahlwaschvorrichtung zum selbsttätigen Schließen der Eintrittsöffnungen der Düsen oder Spülrohre. (Nr. 167 597. Kl. 12d. Vom 14./6. 1905 ab. Albert Reinecken in Düsseldorf.)

Patentanspruch: Vorrichtung an Sandfiltern mit Strahlwaschvorrichtung zum selbsttätigen Schließen



der Eintrittsöffnungen der Düsen oder Spülrohre, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschlußspindeln als Differentialkolben (3, 4 bzw. 5, 6) ausgebildet sind, die durch Gegengewichtshebel oder Federdruck gegen die als Ventilsitz dienenden Ausflußöffnungen (1 bzw. 2) gedrückt werden, sobald der in den Wasserzuführungsrohren vorhandene Druck bis auf

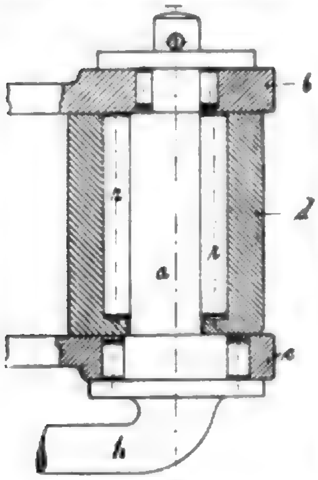
Digitized by Google

ein gewisses Maß sinkt, während die Wiederöffnung erfolgt, sobald der Wasserdruck ein gewisses Maß überschreitet. —

Vorliegende Vorrichtung vermeidet den Übelstand, daß bei Abstellung des Wasserzuflusses Sand in die Düse und in die Spülröhre dringen kann. Bei der Vorrichtung bewirken die Gegengewichte sofort den Verschluß der Düsen, sobald der Druck mit oder ohne Willen des Bedienungspersonals nachläßt. *Wiegand.*

Exzenterretortenverschluß. (Nr. 165 746. Kl. 26*a*. Vom 27./1. 1904 ab. Adolfs-Hütte vorm. Gräflich Einsiedelsche Kaolin-, Ton- u. Kohlenwerke A.-G. in Crosta.)

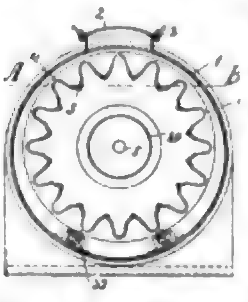
Patentanspruch: Exzenterretortenverschluß, dadurch gekennzeichnet, daß der in Rollenlagern gestützte Exzenterbolzen (a) in einem Rollen- oder Walzenlager (r) läuft, welches in einem frei drehbaren Hohlzylinder (d) gefaßt ist.



Die bisher gebräuchlichen Retortenverschlüsse zeigten den Nachteil, daß der zur Abdichtung der Retorten aufzuwendende Druck durch den Widerstand, welcher durch die gleitende Reibung der einzelnen Teile des Verschlusses aufeinander hervorgerufen wird, eine beträchtliche Steigerung erfährt. Dieser Nachteil ist durch Anwendung der rollenden Reibung bei vorliegendem Verschluß vermieden. *Wiegand.*

Filter für körniges Filtermaterial mit doppelwandiger, in einem feststehenden Behälter drehbar gelagerter, nicht vollständig gefüllter Siebtrommel. (Nr. 166 151. Kl. 12*d*. Vom 28./7. 1903 ab. Gregori Lebedinsky in Kiew.)

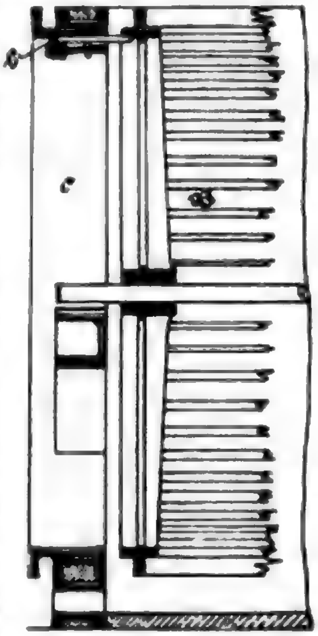
Patentanspruch: Filter für körniges Filtermaterial mit doppelwandiger, in einem feststehenden Behälter drehbar gelagerter, nicht vollständig gefüllter Siebtrommel, gekennzeichnet durch parallel oder nur wenig geneigt zur Achse verlaufender Wellenerhöhungen in der äusseren Siebwand der Trommel, welche bei der Drehung der Trommel das Umlagern des Filtermaterials begünstigen. —



Zwischen dem äußeren, mit wellenförmigen Erhöhungen versehenen Siebmantel 4 und dem inneren Siebmantel 29 liegt das Schüttgut, das den Zwischenraum nicht vollständig ausfüllt. Durch die Wellenerhöhungen wird neben einer Vergrößerung der Filterfläche bei der Drehung der Trommel behufs Mischung das Umlagern des Filtermaterials begünstigt und, da der Sand usw. in stets neue Vertiefungen einfällt, beim Waschen ein Verschmutzen und Verstopfen der Siebe gänzlich ausgeschlossen; vielmehr alle Verunreinigungen nach außen gespült. *Karsten.*

Trommelfilter mit endlosem Filtertuch. (Nr. 166 354 Kl. 12*d*. Vom 13./9. 1904 ab. Walther Günther in Köttewitz bei Dohna i. S.)

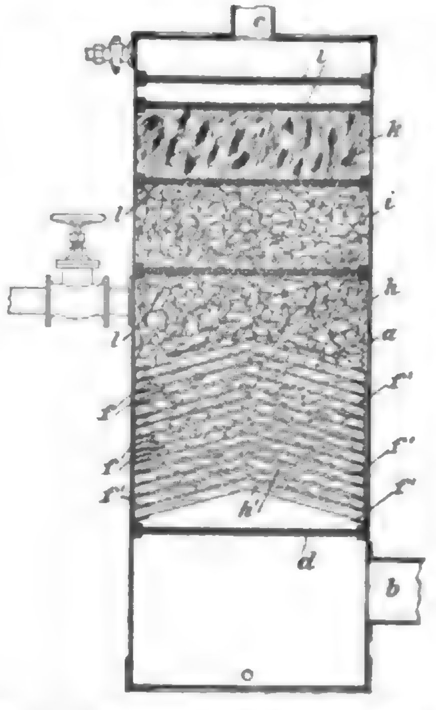
Patentanspruch: Trommelfilter mit endlosem Filtertuch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dichtungsring (c) an einer Stirnseite des die Filtertrommel aufnehmenden Kastens zwecks Freilegung eines die seitliche Einführung des Filtertuches gestattenden Spaltes zwischen Kastenstirnwand und Trommel verschiebbar angeordnet ist. —



Bei im Gebrauch befindlichen Trommelfiltern mit endlosem Filtertuch muß beim Einziehen des Tuches die Trommel aus ihrem Kasten herausgehoben werden, was bei ihrer Größe mit Übelständen verknüpft ist, oder es muß die ganze Kastenwand entfernt werden. Nach vorliegender Erfindung wird das Einführen des Tuches wesentlich vereinfacht. *Wiegand.*

Verfahren und Apparat zum Filtern von Gasen. (Nr. 166 614. Kl. 26*d*. Vom 4./5. 1905 ab. Hermann Apel in Konstanz. Zusatz zum Patente 166 613 vom 22./11. 1904; siehe diese Z. **19**, 967 [1906].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Filtern von Gasen nach Patent 166 613, dadurch gekennzeich-



net, daß der in den Ansprüchen des Hauptpatents gekennzeichneten Reihe von Filterschichten ein Wasserabscheider bekannter Art vorgebaut ist, welcher dem mit Feuchtigkeit und Staubteilchen behafteten Gase durch quer in seinem Weg angeord-

Digitized by Google

nete Hindernisse (f) einen vielfach gebrochenen Zickzackweg vorschreibt.

2. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Zwischenräumen der Hindernisse (f) des Wasserabscheiders Holzwollschichten (h) angeordnet sind.

Die Gasreinigung nach dem Hauptpatent mittels aufeinander folgender Schichten von Holzwolle, Roßhaar und Schwamm hat sich bei trockeneren Gasen gut bewährt, bei sehr nassen und stark verunreinigten Gasen dagegen soll nach vorliegendem Verfahren die Möglichkeit gegeben werden, das Wasser und damit auch den größten Teil der staubförmigen Verunreinigungen des Gases abzuscheiden, so daß der Gasreiniger bedeutend längere Zeit im Betriebe bleiben kann, ehe er einer Reinigung bedarf. *Wiegand.*

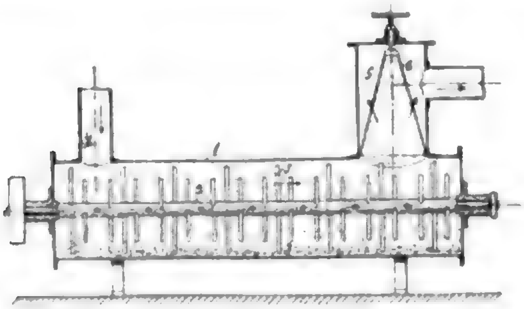
Luftfilter mit mehreren in einem Gehäuse sitzenden Gruppen hohler Filterrahmen. (Nr. 167 596. Kl. 12*d*. Vom 22./10. 1903 ab. John St. Patrick Macardle in Cambrieville, [Irland]; siehe diese Z. **18**, 502 (1905.)

Patentanspruch: Luftfilter mit mehreren in einem Gehäuse sitzenden hohlen Filterrahmen, dadurch gekennzeichnet, daß das rechteckige Filtergehäuse durch eine wagerechte, mit Schlitzen versehene Querwand und der dadurch abgetrennte obere Raum durch eine oder mehrere senkrechte Wände in mehrere Abteilungen zerlegt ist, in deren horizontalen Boden je eine Gruppe oben offener und aus einem Außen- und Innenrahmen bestehender Filterrahmen mit ihren Endflanschen derart eingehängt sind, daß die in eine dieser Gruppen eintretende Luft der Reihe nach die übrigen Gruppen passiert, indem sie die einzelnen Filter hierbei entweder von innen nach außen oder umgekehrt durchdringt. —

Das Filter kann leicht auseinander genommen werden, um neues oder gereinigtes Filtermaterial einzufügen. Das Filter besitzt zweckmäßig die Form eines rechteckigen Kastens, der in eine Anzahl von Unterabteilungen geteilt ist. *Wiegand.*

Verfahren, Rauch oder fein verteilten Staub enthaltendes Gas unter Verwendung von gepulvertem Material zu reinigen. (Nr. 168 344. Kl. 12*e*. Vom 3./9. 1904 ab. Société Anonyme Métallurgique „Procédés de Laval" in Brüssel.)

Patentansprüche: 1. Verfahren, Rauch oder fein verteilten Staub enthaltendes Gas unter Verwendung von gepulvertem Material zu reinigen, dadurch gekennzeichnet, daß genanntes Material während des Durchganges des Rauches bzw. Gases durch dasselbe kräftig gepeitscht wird.



2. Ein Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen das gepulverte Reinigungsmittel enthaltenden Behälter, in welchem eine mit Stäbchen versehene Welle rotiert, wobei der Rauch quer durch das von den Stäbchen herumgeworfene Pulver hindurchgeführt wird.

Die rotierenden Stäbchen werfen das Material, z. B. Kohlenpulver, in dem Behälter so energisch herum, daß es den ganzen freien Querschnitt des Zylinders füllt. Der Rauch tritt bei 4 ein, das gereinigte Gas bei 5 aus, während bei 6 ein Sieb zur Zurückhaltung des mitgerissenen Kohlenpulvers vorhanden ist. Sollte bei längerer Arbeit in dem Kohlenpulver sich zu feiner Staub gebildet haben, so kann man das Sieb 6 durch ein engeres Sieb oder das Kohlenpulver durch frisches, gröber körniges ersetzen. *Wiegand.*

Verfahren, Rohrleitungen usw. gegen die Einwirkung von Seewasser und dgl. zu schützen. (Nr. 167 605. Kl. 48*d*. Vom 29./11. 1904 ab. Friedrich Uthemann in Danzig-Langfuhr. Zusatz zum Patente 157 585 vom 11./10. 1903.)

Patentanspruch: Verfahren, Rohrleitungen usw. gegen die Einwirkung von Seewasser oder salzhaltigem Wasser überhaupt zu schützen gemäß Patent 157 585, gekennzeichnet durch die Anwendung jenes Verfahrens auf Flächen und Röhren aus Legierungen des Kupfers. —

Die Kondensatorrohre aus Bronze oder Messing sollen mit einer Eisenoxydschicht überzogen und somit gegen Einwirkung von salzhaltigem Wasser geschützt werden. *Wiegand.*

Verfahren zur Trennung der Bestandteile von flüssiger Luft. (Nr. 169 564. Kl. 12*i*. Vom 6./2. 1900 ab. R. P. Pictet in Wilmersdorf bei Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Trennung der Bestandteile von flüssiger Luft durch Beheizung mit atmosphärischer Luft, die ihrer Verflüssigung nahe ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Strom flüssiger Luft neben der unter weniger als 20 Atm. Druck stehenden zu verflüssigenden Luft hinfließen läßt.

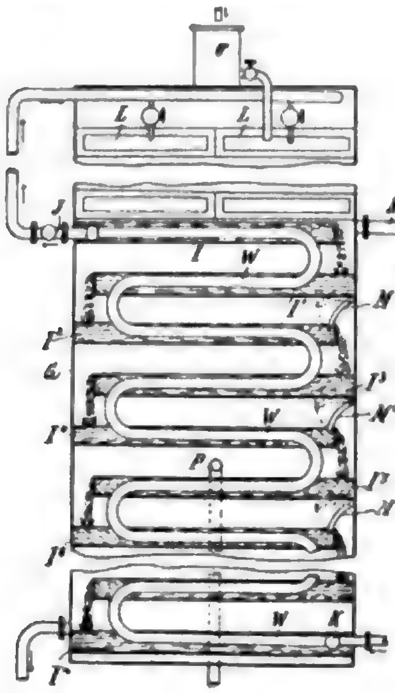
2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, sowie eventuell auch zur gleichzeitigen Abscheidung der Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft, gekennzeichnet durch eine beliebige Anzahl von in einer mit geeigneten Gasableitungskanälen versehenen Kammer (G) vertikal angeordneten Rohrsystemen (W), in welche die Luft mit einer ihrem Verflüssigungspunkt nahe liegenden Temperatur eintritt und die in aufwärts geführte und oberhalb der Rohrsysteme ausmündende Rohrverbindungen übergehen, aus welchen die in den Rohrsystemen verflüssigte Luft nach eventuellem Durchtritt durch zur Entfernung der Kohlensäure dienende Filter (L, L) ausströmen und mit der die Rohrsysteme durchfließenden, zur Kondensation gelangenden Luft an den Rohrsystemen entlangfließen und dadurch zur Destillation gebracht werden kann.

3. Eine Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die übereinander angeordneten Windungen der zur Verflüssigung der Luft dienenden Rohrsysteme (W)

Digitized by Google

auf abwechselnd miteinander in Verbindung stehenden, kolonnenartig angeordneten Böden (I_1, I_2, I_3 usw.) gelegt sind, längs welchen die flüssige Luft entlangströmen kann, und welche durch in die Flüssigkeit eingesenkte Schieber, Prellplatten (M_1, M_2, M_3 usw.) oder dgl. beliebig ausgeschaltet werden können, um je nach Bedürfnis verschiedene Reinheitsgrade und Mischungen der Destillationsprodukte der flüssigen Luft zu erhalten. —

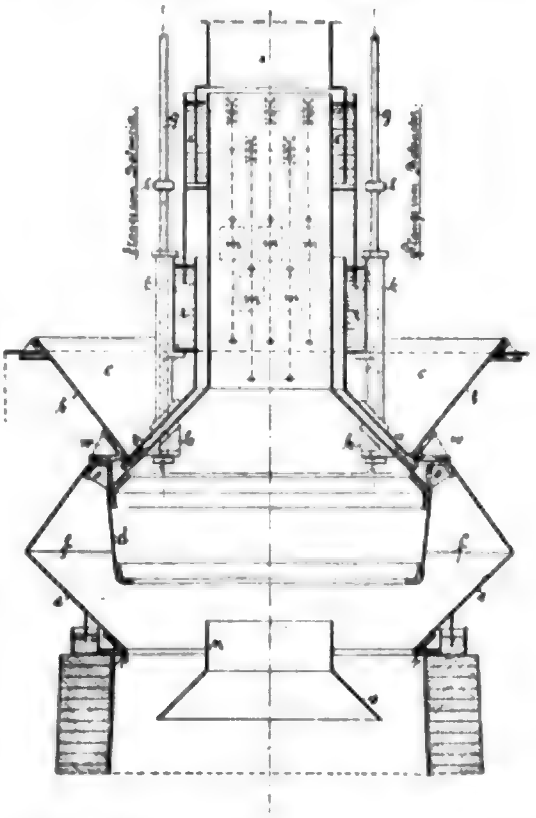
Bei den bisher bekannten Verfahren zur Zerlegung der flüssigen Luft finden sich folgende Merkmale. 1. Es ist ein einziger Kreislauf der Luft vorgesehen, hervorgerufen durch Kompressoren von 100—200 Atm. Betriebsdruck. 2. Die in einem Apparat der Destillation unterworfene Luft stammt



immer von der flüssigen Luft, die aus einem einzigen Drosselventil austritt. 3. Die Luft, welche die Schlangenrohre in den Destillationsapparaten durchzieht, ist immer auf die höchsten Drucke komprimiert, die zu ihrer Verflüssigung durch Expansion erforderlich sind. Diese drei Merkmale stellen sich als wesentliche Mängel dar, denn sie haben große wirtschaftliche Lasten im Gefolge, indem sie dazu zwingen, die gesamte in die Kompressoren eingeführte Luft auf den höchsten Druck des Kreislaufes zu komprimieren. Diese Übelstände werden durch das vorliegende vollständig abweichende Verfahren vermieden. *Karsten.*

Aus einem Parryschen Kegelverschluß und einem nach Art der Langenschen Glocke wirkenden Glockenverschluß bestehender doppelter Gichtverschluß. (Nr. 166 776. Kl. 18*a*. Vom 4./10. 1902 ab. Wwe. Dorothea Troeller geb. Griesel in Maizières, Kreis Metz, und Genossen.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Aus einem Parryschen Kegelverschluß und einem nach Art der Langenschen Glocke wirkenden Glockenverschluß bestehender doppelter Gichtverschluß, dadurch gekennzeichnet, daß die Glocke (d) unterhalb des Parryschen Kegels (a) angeordnet und bei



ruhender Gicht von ihrem unteren Sitz (p) abgehoben ist, wobei der doppelte Abschluß des Ofenraumes gegen die Außenluft dadurch aufrecht erhalten wird, daß der Rand des schrägen Glockendaches sich gegen einen dicht unterhalb des Sitzes (w) des Kegels (a) angeordneten Sitz (o oder q) anpreßt, zum Zwecke, einerseits die Anfüllung des Ofenraumes bis zum unteren Rande der geöffneten Glocke (d) zu ermöglichen, andererseits bei ruhender Gicht einen möglichst kleinen Zwischenraum zwischen der Glocke (d) und dem Kegel (a) zu erhalten. *Wiegand.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Bergbau in Neusüdwales im Jahre 1905. Der Gesamtwert der im australischen Bundesstaat Neusüdwales im Jahre 1905 gewonnenen Erzeugnisse des Bergbaues belief sich auf 7 017 940 £ oder 626 176 £ mehr als im Vorjahre; es war der größte bisher in dem Staate erreichte Jahreswert. Im Berichtsjahre wurden im Bergbau in Neusüdwales schätzungsweise 38 932 Personen beschäftigt.

An Gold wurden 274 267 Feinunzen im Werte von 1 165 013 £ gewonnen, das sind 4450 Unzen im Werte von 18 904 £ mehr als 1904.

Eine sehr bemerkenswerte Zunahme erfuhr die Gewinnung von Silber, Blei und Zink.

Digitized by Google

Es wurden ausgeführt: Silber (Werkblei, Konzentrate, Erze usw.) für 2 494 052 £, Rohblei für 2657 £, Zink (Spiauter und Konzentrate) für 211 155 £, im ganzen für 2 717 864 £ an diesen Metallen; im Vorjahre stellte sich der entsprechende Gesamtwert um 468 382 £ niedriger. — Kupfer wurde aus den Minen von Neusüdwales im letzten Jahre im Werte von 511 754 £ (i. V. 406 001 £) gefördert. — Von Zinn und Zinnerz erreichte die Ausfuhr aus Neusüdwales im vergangenen Jahre einen Wert von 173 806 £, der hinter dem vorjährigen um 14 571 £ zwar zurückblieb, immerhin aber größer war, als in jedem Jahre seit 1890. Der Zinnerzbergbau erwies sich, seitdem er nun schon seit einer großen Zahl von Jahren betrieben worden ist, noch immer als sehr ergiebig. — Kohle wurde in einer Menge von 6 632 138 t im Werte von 2 003 461 £ gegraben, d. h. um 612 329 t (8509 £) mehr als i. V.

Von anderen Mineralien, die 1905 in Neusüdwales gewonnen wurden, seien folgende Werte angegeben: Antimon 5221 £, Wismut 20 763 £, Diamanten 3745 £, Eisen (aus Abfällen) 85 693 £, Molybdänkies 2507 £, Platin 825 £, Scheelit 10 122 £, Wolfram 7361 £. (Nach The Australian Mining Standard usw.)

Die japanische Glasfabrikation. Die erste Anregung zu einer Fabrikation von Glas nach europäischer Weise ging von der Regierung aus. Diese errichtete 1876 in Shinagawa bei Tokio eine Glasfabrik, die die Herstellung von Glaswaren für Haushaltungszwecke nach europäischem Muster begann. Nach Ermittlungen, welche die Regierung Ende 1904 angestellt hat, wurde damals die Fabrikation in 26 Präfekturen betrieben; die Hauptplätze sind Tokio und Osaka, daneben noch Nagoya. Die große Mehrzahl der Betriebe ist sehr klein und auf die handwerksmäßige Herstellung beschränkt. In Tokio bestehen 26 Glasfabriken, deren Jahreserzeugnisse auf einen Wert von etwa 340 000 Yen (1 Yen = 2,08 M) geschätzt werden. In Osaka gibt es etwa 170 einzelne Fabriken, während in Nagoya 10 Betriebe mit einer auf 80 000 Yen geschätzten Jahresproduktion bestehen. An anderen Plätzen ist die Industrie ganz unbedeutend.

Die Regierung hat die Fortentwicklung des Gewerbes zu fördern gesucht. Wenn trotzdem die Entwicklung der Glasindustrie in Japan nur langsam fortschreitet, so erklärt sich das zum Teil daraus, daß in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts viele gleichartige Unternehmungen begonnen worden sind, die fehlschlugen, so daß dieser Industriezweig den Ruf einer schlechten Kapitalsanlage bekam. Weitere Gründe sind die Minderwertigkeit des Rohmaterials und der Arbeitskräfte.

Gegenstand der Fabrikation sind hauptsächlich Flaschen und Flacons, Lampenzylinder und -glocken, Glaswaren für den Hausgebrauch, Konservengläser und dgl. Neben diesen Artikeln hat eine Fabrik in Japan, diejenige von Shimada in Osaka, die Herstellung von Fensterglas unternommen; noch bis vor etwa drei Jahren wurde alles in Japan gebrauchte Fensterglas aus Europa (Belgien, Großbritannien, Deutschland) eingeführt. Spiegelglas wird bisher in Japan nicht hergestellt. (Nach einem Ber. d. Kais. Generalkons. in Yokohama.) *Wth.*

Neu-York. Unter dem Namen „Terabentine" wird seit einiger Zeit von der Terabentine Co. in Philadelphia ein Surrogat für Terpentin auf den Markt gebracht, welches nach den Angaben der Fabrikanten keine Naphta enthält und keine Fettflecken oder fettigen Rückstände übrig läßt, sondern auf weißem Papier vollkommen rein auftrocknet. Es ist frei von Säure, Alkali und Schwefel, greift Farbstoffe nicht an und vermischt sich leicht mit Farben, Ölen und Firnissen, auch mit Alkohol und löst Gummen und Kautschuk. In der Verkehrssprache wird der Name „terabentine" jedenfalls ganz ebenso ausgesprochen werden wie „turpentine".

In Jacksonville, Florida, gab die Sanitary Reduction & Construction Co. vor den städtischen Beamten kürzlich in der unlängst errichteten Anlage eine praktische Demonstration des darin angewendeten Wiesevogelschen Verfahrens zur Verwertung der städtischen Abfuhr. Während der Operation wurden 9000 Pfund behandelt. Ungefähr 7000 Pfund wurden in Form von sterilisiertem Wasser, 400 Pfund in Form von Öl ausgebracht, und ungefähr 1600 Pfund verblieben im Bottich in Form von trockenem Rückstand. Dieser wie auch das Öl waren absolut geruchlos. Die Gesellschaft berechnet den Wert des Öles auf 3 Cents und denjenigen des „tankage" auf 1 Cent für 1 Pfund, so daß sich also der Wert der erzeugten Produkte auf insgesamt 28 Doll. stellt.

Die De Lamar Copper Ref. Co. hat in East Chicago ein Grundstück angekauft, auf welchem sie gegenwärtig mit der Errichtung einer Bleiraffinerie beschäftigt ist. Sie soll bis zum 1./7. 1906 fertiggestellt werden und vorläufig eine Durchsetzfähigkeit von 2000 t erhalten. Das Rohmaterial wird hauptsächlich von der U. S. Smelting, Refining & Mining Co. bezogen werden. Die genannte Gesellschaft betreibt zurzeit eine elektrolytische Kupferraffinerie zu Chrome in Neu-Jersey, die eine monatliche Produktionsfähigkeit von ungefähr 12 Mill. Pfund besitzt.

Die Doe Run Lead Co. zu Bonne Terre, Mis., hat auf einer zu diesem Zweck einberufenen Aktionärversammlung ihr Aktienkapital von 4 auf 10 Mill. Doll. erhöht. Im Januar hat die Gesellschaft eine Dividende von 75% erklärt. Diese Kapitalserhöhung erfolgt in Übereinstimmung mit dem Vorgehen der St. Joe Lead Co., einer Schwestergesellschaft, die ihr Kapital kürzlich von 6 auf 20 Mill. Doll. erhöht hat.

Aus Chicago wird berichtet, daß die Diamond Match Co., der Zündhölzertrust, im Begriff steht, die Union Match Co. in Doluth, Minn., sowie verschiedene andere, gegenwärtig unabhängige Gesellschaften in Ohio und Philadelphia zu absorbieren. Die in der letzten Zeit beständig zunehmende Konkurrenz zwingt den Trust zu diesem Vorgehen, will er nicht die Kontrolle über den Markt vollständig verlieren. Während früher etwa 70% des Geschäftes in seinen Händen lagen, kontrolliert er zurzeit nur noch ungefähr 50%. *D.*

Die nordamerikanische Roheisenproduktion im Mai betrug 2 099 000 t. Die wöchentliche Produktionsfähigkeit stellte sich am 1./6. 1906 auf 473 000 t. Die Anhäufung der Vorräte ist sehr gering, da der Verbrauch sich ungefähr auf der Höhe der

Digitized by Google

enormen Produktion hält. Die Käufe des Stahltrusts in Bessemerroheisen für das dritte Quartal weisen keinen großen Umfang auf. In Eisen zur Stahlerzeugung fanden nur geringe Umsätze statt. Die Tendenz des Marktes für Fertigstahl ist im allgemeinen sehr fest. Baustahl liegt eher ruhig. In leichteren Fabrikaten ist das Geschäft rege bei guter Nachfrage für Bleche, Röhren und Drahterzeugnisse.

Bern. Der Antrag auf Erlaß eines **Lebensmittelgesetzes** für die Schweiz wurde durch Volksabstimmung vom 10./6. 1906 mit 239 000 gegen 146 000 Stimmen angenommen.

Am 7.—10./5. 1906 tagte hier die Kommission des Nationalrats und des Staatsrats für die **Ausarbeitung des neuen Schweizer Patentgesetzes.** Der Gesetzentwurf zum Schutze des geistigen Eigentums soll demnächst veröffentlicht werden.

Italien. Verkehr mit Sprengstoffen. Ein unterm 21./1. 1906 vom Könige genehmigtes Reglement, das an die Stelle des Kapitels II des mittels Königlichen Dekrets vom 23./8. 1894, Nr. 389, genehmigten Reglements zur Ausführung des Gesetzes vom 19./7. 1894, betr. die Verbrechen mit Sprengstoffen, tritt, enthält u. a. folgende Bestimmungen:

Dem Reglement sind alle Sprengstoffe jeder Zusammensetzung und Wirkung unterworfen. Sie dürfen ohne besondere Erlaubnis nicht hergestellt, gelagert, verkauft, eingeführt oder befördert werden. Für die Durchfuhr sind erleichternde Bestimmungen getroffen. Bezüglich der Lagerung und der Beförderung sind für die einzelnen Arten Höchstgrenzen festgesetzt. Für gewisse Sprengstoffe ist Buchkontrolle vorgeschrieben. Die Erlaubnis zur Herstellung, Einfuhr usw. von Dynamit und Detonatoren darf nur Personen verliehen werden, die sich eines guten Rufes erfreuen. Es enthält ferner Vorschriften über die Anlage der Fabriken und Läger, die Arbeitsweise in diesen und die Verpflichtungen der Erlaubnisinhaber gegen ihre Angestellten. Die Beförderung der Sprengstoffe auf den öffentlichen Straßen muß gewöhnlich unter amtlicher Bewachung vor sich gehen. Die Kapitäne von Handelsschiffen, die Sprengstoffe in italienischen Häfen laden oder löschen wollen, haben dies der Hafenpolizei anzumelden. *Cl.*

Mailand. Die Società Italiana Prodotti Azotati gründete mit den österreichisch-ungarischen Banken eine Gesellschaft zur Fabrikation von Calciumcyanamid mit dem Sitz in Budapest. Die Anlagen kommen nach Almisia (Dalmatien) unter Ausnutzung einer Wasserkraft von 50 000 HP. Das Absatzgebiet sollen Österreich-Ungarn und die Balkanländer werden. Das Grundkapital ist auf 8 Mill. Kr. festgesetzt, wovon die italienische Gruppe die Hälfte aufbringt. Beteiligt ist ferner die Österreichische Kreditanstalt und Cyanamid-Gesellschaft in Berlin.

Prag. Anfang November wird hier das **hundertjährige Jubiläum** der deutschen technischen Hochschule gefeiert werden.

Wien. Die kartellierten österreichisch-ungarischen Fabriken für technische Gummiwaren beschlossen, unter Hinweis auf die neuerliche Preissteigerung des Rohgummis, die Preise ihrer Fabrikate um 5% zu erhöhen.

Handelsnotizen.

Berlin. Eine größere Kombination bereitet sich unter den von der Deutschen Tiefbohrgesellschaft (Laupenmühlen & Co.-Berlin) beherrschten Werken der Kaliindustrie vor. Gleichzeitig mit der von den Kaliwerken Ludwigshall, A.-G., und den Nordhäuser Kaliwerken, A.-G., vorzunehmenden Erhöhung ihrer Aktienkapitalien um je 1 Mill. M werden die Deutschen Kaliwerke, A.-G. in Bernterode ihr Grundkapital von 6 auf 7 Mill. M erhöhen. In diesen Konzern werden das neu zu gründende, zwischen Sollstedt und den Nordhäuser Kaliwerken belegene Kaliwerk am Südharz und eventuell auch die Gewerkschaft Günthershall einbezogen werden.

Dem Rechenschaftsbericht zufolge ist die Beendigung der Liquidation der Fabrik feuerfester und säurefester Produkte von der Erledigung der schwebenden Prozesse abhängig. Die Unterbilanz ermäßigte sich 1905 von 4 840 000 M auf 4 826 000 M. In der Generalversammlung dürfte die Verwaltung auch Mitteilung machen über die eventuelle Ausschüttung einer weiteren Liquidationsrate.

In der Generalversammlung der Vereinigten Berlin-Frankfurter Gummiwarenfabriken, A.-G., wurde der Erwerb der H. Schwieder, Sächsische Gummi- und Guttapercha-Fabrik in Dresden zum Preise von 686 627 M genehmigt. Als Gegenwert erhalten die Vorbesitzer 300 000 M Aktien der Gesellschaft und 250 627 M bar, während 30 000 M vorläufig als verzinsliches Guthaben stehen bleiben. Das Dresdener Unternehmen wird als Filiale fortgeführt. Die Erhöhung des Aktienkapitals um 650 000 M wurde ebenfalls genehmigt; die verfügbaren 350 000 M werden von einem Konsortium zum Kurse von 125% übernommen mit der Verpflichtung, den Aktionären auf 10 alte Aktien eine neue zu 130% anzubieten.

Rumänische Petroleum-Industrie-Gesellschaften. Der Rechnungsabschluß der der Diskonto-Gesellschaft nahestehenden „Bustenarii", Petroleum-Industrie-A.-G. in Bukarest für das Geschäftsjahr 1905/06, ergibt einen Rohgewinn von 2 282 548 Lei, wovon nach 878 692 Lei Abschreibungen wieder 20% auf die Prioritätsaktien und 8% (i. V. 5%) auf die Stammaktien verteilt werden sollen. Die Rohölförderung betrug 1905/06 103 870 t (76 900 t). — Der von der „Credit Petrolifer", Gesellschaft zur Förderung der Entwicklung der rumänischen Petroleum-Industrie, im ersten Geschäftsjahr erzielte Reingewinn von 194 205 Lei gestattet die Ausschüttung einer Dividende von 8% auf 3 Mill. Lei Kapital seiner Einzahlung. Zwecks Ausdehnung der Anlagen soll das Aktienkapital um 2 Mill. Lei erhöht werden. — Die Bilanz der „Vega", Rumänische Petroleumraffinerie A.-G., für das erste, die Bauperiode und eine Betriebszeit von vier Monaten umfassende Geschäftsjahr ergibt nach entsprechenden Abschreibungen einen Überschuß von 207 000 Lei. Hiervon sollen den Aktionären die statutarisch vorgesehenen Bauzinsen mit 5% vergütet werden, während 91 000 Lei zu Rücklagen bestimmt sind. Sämtliche vorgenannte Gesellschaften sind unter Mitwirkung der

y Google

Diskonto-Gesellschaft und des Hauses S. Bleichröder gegründet worden.

Düsseldorf. In der letzten Beiratssitzung des Stahlwerkverbandes wurde ein Bericht über die Geschäftslage erstattet, der erkennen läßt, wie stark beschäftigt die Eisenindustrie ist. Die Werke sind nach wie vor außerordentlich stark angespannt. Der absolute Maiversand bleibt nur wenig hinter dem seither höchsten Versand im März zurück, übertrifft jedoch für den Arbeitstag noch den des Monats März. In Halbzeug wird die Nachfrage des Inlands von Tag zu Tag dringender. Der Auslandsmarkt ist fest. Im Interesse der Inlandskundschaft ist das Auslandsgeschäft für das dritte Vierteljahr seit Monaten eingestellt. Geschäfte für das vierte Vierteljahr werden nur in beschränktem Umfange hereingenommen. Es werden dabei Preise erzielt, die den heutigen Inlandserlösen fast überall gleichkommen. Im Eisenbahnmaterial ist den Werken volle Beschäftigung bis Ende des Jahres gewährleistet. Es könnten noch größere Mengen abgeschlossen werden, wenn den Wünschen nach kurzen Lieferfristen entsprochen werden könnte. Im Formeisengeschäft nehmen die Spezifikationen und Versendungen zu, so daß der Versand im Monat Mai der bisher größte Monatsversand ist. Die für das dritte Vierteljahr herausgegebenen Mengen sind zu den erhöhten Preisen abgesetzt worden. Die diesjährige Bauzeit verspricht also sehr befriedigend zu werden. — Der Stahlwerksverband beschloß die Erhöhung der Beteiligungsziffern in Blechen sowie in Eisenbahnachsen usw. um 10% und in Röhren um 5%.

In der letzten Sitzung des Roheisensyndikates ist das Abkommen mit dem Eisenwerk Kraft genehmigt worden. Gleichzeitig konnte von beiden Kontrahenten eine Verständigung mit dem Lübecker Hochofenwerk herbeigeführt werden, wonach das im nächsten Jahre an den Markt gehende Roheisen auf gemeinsamer Grundlage verkauft wird. Durch dieses gemeinsame Vorgehen ist der Kampfzustand beendet.

Dortmund. Die Bergwerksgesellschaft Hibernia erbaut drei Benzolfabriken auf den Zechen Shamrock-Eikel, Shamrock-Herne und Schlägel und Eisen-Recklinghausen. Alle drei Fabriken werden im August betriebsfertig sein.

Im Hiberniarechtsstreit hat das Reichsgericht das endgültige Urteil zugunsten der Bergwerksgesellschaft Hibernia und ihrer Aktionäre gesprochen. Der erste Zivilsenat des Reichsgerichts sah alle Anfechtungen, die gegen die Generalversammlungsbeschlüsse gerichtet waren, als unbegründet an und verwarf die Revision. Es sind also sämtliche Beschlüsse der Generalversammlungen als gültig anzusehen, und die Schaffung der 6½ Mill. Mark junger Aktien gilt somit als gerechtfertigt. Das Kapital der Gesellschaft beträgt nun rechtmäßig 60 Mill. M. Die Auszahlung der Dividende auf die neuen Aktien, welche vorläufig untersagt worden war, wird nun in nächster Zeit erfolgen können.

Essen. Der Geschäftsbericht der A.-G. für Kohlendestillation in Gelsenkirchen-Pulmke für 1905/06 betont, daß die Bedingungen des Kohlensyndikats für die Lieferung von Kokskohle und die Übernahme der Kokserzeugung gegen früher viel ungünstiger geworden sind. Eine Änderung ließ sich trotz der Bemühungen der Gesellschaft nicht herbeiführen, da das Syndikat erklärt, bei der Preisfeststellung für Kokskohle den besonderen Verhältnissen der Privatkokereien nicht länger Rechnung tragen zu können. Gleichzeitig mit der Steigerung des Kokspreises um 0,50 M wurde der Preis für Kokskohle um 1 M erhöht. Die Monopolstellung des Kohlensyndikats zwang die Gesellschaft zu einer Verständigung mit dem Syndikat. Die Vereinbarung geht dahin, daß die Gesellschaft dem Kohlensyndikat seine Beteiligung an der Koksproduktion in der Interessensphäre des Syndikats gleichsam verkauft und sich zur Stilllegung der Kokerei in Pulmke spätestens bis zum 31./3. 1908 verpflichtet. Bis zur Stillegung liefert das Syndikat Kokskohle zu besonders günstigen Bedingungen, desgleichen übernimmt es die Koksproduktion; nach der Stillegung erhält die Gesellschaft eine angemessene Geldentschädigung. — Der Verbrauch an Rohprodukten war: 112 953 (102 041) Tonnen Kohlen und 983 (801) t Schwefelsäure. Hergestellt wurden 80 287 (72 401) t Koks, 1147 (991) t Ammoniumsulfat, 2122 (1873) t Teer, 15 (14) Tonnen Salmiak, 476 (506) t Pech und 2619 (2341) Tonnen Gesamtbenzole. Koks und Benzol wurde durch die betreffenden Syndikate, die übrigen Produkte freihändig verkauft. Das finanzielle Ergebnis weist nach 60 281 M (i. V. 48 278 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 195 142 M (125 526 M) auf, wovon 13 200 M (wie i. V.) Vorzugsdividende auf 264 000 M Vorzugsaktien, 158 640 M (105 760 M) Dividende = 12% (8%) auf 1 322 000 M Aktienkapital, sowie 13 350 M (0 M) auf 750 Stück Genußscheine verteilt werden. Das Bestreben der Gesellschaft geht jetzt dahin, außerhalb des Interessenkreises des Kohlensyndikats mit einer neuen Anlage Fuß zu fassen und daneben die Errichtung von Kokereianlagen mit Nebenerzeugnissengewinnung als Bauunternehmer, oder mit Beteiligung an den Herstellungskosten und dem Betriebsgewinn, zu betreiben. Sie ist mit der Ausführung einer Anlage für 30 Öfen mit Gewinnung von Nebenerzeugnissen in England betraut und steht in aussichtsreichen Verhandlungen wegen Errichtung einer weiteren, größeren Anlage.

Frankfurt a. M. Wie wir hören, sehen sich die Steinsalzwerke gezwungen, eine Preiserhöhung eintreten zu lassen, da die Selbstkosten sehr gestiegen sind.

Gotha. Die Verwaltung der Harkortschen Bergwerke und chemischen Fabriken zu Schwelm und Harkorten, A.-G., teilt mit, daß die Dividende für das Geschäftsjahr 1905—1906 wohl jedenfalls 12% (i. V. 11%), vielleicht auch noch mehr, betragen dürfte.

Halle a. S. Dem Rechenschaftsbericht der Naumburger Braunkohlen-A.-G. für 1905/06 zufolge brachte das letzte Jahr der gesamten Braunkohlenindustrie erhebliche Vorteile. Die Nachfrage stieg stetig, und stärkere Anforderungen waren im Herbst, wie auch während des milden Winters zu bewältigen. Dazu kam der langanhaltende starke Bedarf der Rohzuckerfabriken, die eine reiche Rüben-

Digitized by

ernte zu verarbeiten hatten. Die Produktion konnte fast gänzlich verwertet werden. Der Gewinn auf sämtlichen Konten betrug 854 368 M (i. V. 706 466 Mark), wozu noch 28 359 M (14 891 M) Vortrag treten. Nach Abzug der Verwaltungskosten, Abschreibungen usw. verbleibt ein Reingewinn von 273 978 M (204 469 M), aus dem 12% (11%) Dividende, gleich 172 800 M, und für Arbeiterprämien 15 000 M sowie 43 621 M vorgetragen werden. Die Förderung betrug 6 454 672 hl. An dem Arbeiterausstand beteiligten sich zunächst nur wenige Leute; erst später hat sich eine größere Zahl, meist jüngere Leute, den Ausständigen angeschlossen. Dem größeren Teile der Ausständigen (57) konnte die frühere Beschäftigung nicht wieder geboten werden.

Der Generalversammlung der A. Riebeckschen Montanwerke, A.-G., teilte die Verwaltung mit, der Bergarbeiterstreik habe einen Ausfall von 600 000 M verursacht, was vielleicht die Dividende für das laufende Jahr um 2% drücke, da der Verlust durch die Steigerung der Produktion nicht einzubringen sei.

Der Mansfelder Kupferpreis wurde abermals um 1 M, auf 180—183 M für 100 kg netto Kasse ab Hettstedt erhöht.

Hamburg. Die Hochofenanlage der Hohenzollernhütte, A.-G. in Emden ist nunmehr endgültig gesichert. Die Gründung erfolgt in den nächsten Tagen.

Hannover. Die Generalversammlung der Vereinigten Harzer Kalkindustrie beschloß die Erhöhung des Grundkapitals um 800 000 M behufs Erbauung einer Zementfabrik, deren Errichtung notwendig ist, um die Abfälle des Betriebes gewinnbringend zu verwerten. Die neuen Aktien sollen den alten Aktionären zu 115% im Verhältnis von 4 zu 1 zum ersten Bezuge angeboten werden. Gleichzeitig beschloß die Versammlung die Ausgabe einer 600 000 M betragenden 4½%igen und zu 103% rückzahlbaren Anleihe.

Die deutschen Kaliwerke, A.-G., fuhren im Schacht querschlägig ein hochprozentiges Kalilager an.

Köln a. Rh. In der Generalversammlung der Chemischen Fabrik Hönningen vorm. Walther Feld & Co. wurde die Erhöhung des Aktienkapitals um 600 000 M auf 3 Mill. M beschlossen. Diese Maßnahme soll zur Stärkung der Betriebsmittel der Gesellschaft dienen, die an mehreren, eine gute Entwicklung versprechenden Industrieunternehmen, u. a. den Nickelwerken Hönningen und dem Hönninger Sprudel, G. m. b. H., beteiligt ist. Die letztgenannte Gesellschaft hat sehr gut gearbeitet und läßt eine erhebliche Ausdehnung des Geschäfts erwarten. Die Nickelwerke Hönningen haben dieser Tage den Betrieb aufgenommen und eine Kapitalserhöhung bewirkt. Die ab 1. Juli dividendenberechtigten neuen Aktien werden von der Nationalbank für Deutschland und dem A. Schaaffhausenschen Bankverein zum Kurse von 137,50% übernommen mit der Verpflichtung, den bisherigen Aktionären auf vier alte Aktien eine neue zum Kurse von 142,50% anzubieten. Eine für das am 30. Juni ablaufende Geschäftsjahr aufgestellte Interimsbilanz weist für die ersten neun Monate ein besseres Ergebnis als die gleiche Zeit des Vorjahres auf, so daß die Aktionäre ein günstiges Ergebnis erwarten dürften.

In der Generalversammlung der A.-G. Siegener Dynamit-Fabrik wurde auf 300 000 Mark Aktien eine Dividende von 14% (i. V. 13%) genehmigt. Die Fabrik ist in allen Zweigen gut beschäftigt und die Aussichten für das laufende Geschäftsjahr sind befriedigend.

Die Generalversammlung der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A.-G., Köln, genehmigte für 1905 auf 5 Mill. Aktien 14% (i. V. 13%) Dividende. Die Aussichten für das laufende Geschäftsjahr sind gut.

Auf der Tagesordnung der am 27./6. stattfindenden ordentlichen Generalversammlung der Deutschen Thermohpor A.-G. in Andernach a. Rh. steht u. a. Mitteilung des Vorstandes über den Verlust von mehr als der Hälfte des Grundkapitals und Beratung der nunmehr zu treffenden Maßregeln.

Königsberg i. Pr. Dem Geschäftsbericht für 1905/06 zufolge war die Königsberger Zellstoffabrik, A.-G., das ganze Jahr hindurch voll beschäftigt; die gesamte Produktion konnte schlank abgesetzt werden. Das Fabrikationsergebnis betrug 2 264 343 M (i. V.) 1 617 001 M), der Reingewinn 602 064 M (504 064 M). Hieraus sollen dem Extrareservefonds 30 000 M, dem Delkrederefonds 100 000 M überwiesen, 18% Dividende (16%) verteilt und 34 805 M neu vorgetragen werden. Im neuen Geschäftsjahre ist die Gesellschaft gut beschäftigt.

Leipzig. Die Porzellanfabrik Königszelt kann für das zu Ende gehende Geschäftsjahr 1905/06 kaum eine höhere Dividende als die vorjährige (12½%) in Aussicht stellen. Der Erwerb der Porzellanfabrik Hutschenreuter hat sich als eine vorteilhafte Maßnahme erwiesen, der es hauptsächlich zu verdanken sei, daß das letztjährige Erträgnis hinter dem des Vorjahres nicht zurückbleibt, da der Gewinn der Stammfabrik infolge höherer Gestehungskosten etwas verringert worden ist. (An der Berliner Börse waren vor einiger Zeit stark übertriebene, bis 18% sich versteigende Dividendenschätzungen in Umlauf gebracht worden.)

Nordhausen. Die Tiefbau- und Kälte-Industrie A.-G., vorm. Gebhard & König, verzeichnet für 1905 nach 307 262 M (i. V. 134 689 M) Abschreibungen einen Reingewinn von 699 427 M (269 904 M), woraus 18% (15%) Dividende verteilt werden sollen, bei rund 184 000 M Rücklagen und 84 231 M (10 715 M) Gewinnvortrag. Von Bedeutung für die fortschreitende Entwicklung der Gesellschaft war die im letzten Jahre hergestellte Interessengemeinschaft mit der Internationalen Bohrgesellschaft in Erkelenz. Die dem Unternehmen im vergangenen Geschäftsjahre übertragenen neuen Schachtbauaufträge bedeutender Bergwerksgesellschaften sichern ihm nach Angabe der Verwaltung auf mehrere Jahre gute Beschäftigung. Das Aktienkapital der Gesellschaft ist im Zusammenhang mit dem Erwerb der Hannoverschen Tiefbohr-Gesellschaft im verflossenen Jahre von 1,25 auf 2,5 Mill. M erhöht worden.

Schwerte i. W. Die Vereinigten Deutschen Nickelwerke, A.-G., vor-

Digitized by

mals Westfälisches Nickelwalzwerk Fleitmann, Witte & Co., erzielte im Geschäftsjahre 1905/06 einen Reingewinn von 1 434 387 Mark (i. V. 1 026 103 M), wovon 69 568 M (48 919 M) dem Reservefonds überwiesen, 14% (10%) Dividende = 1 260 000 M (900 000 M), sowie 57 708 M (34 168 M) Tantiemen verteilt und 47 110 M (43 016 Mark) vorgetragen. Das Unternehmen war im vergangenen Geschäftsjahr gut beschäftigt, der Absatz hob sich gegen das Vorjahr um 20%, gegen 1903/04 um 42%, jedoch entsprachen die Preise nicht den gesteigerten Herstellungskosten. Die Verwaltung war bemüht, diese durch fortgesetzte Verbesserung der Fabrikeinrichtung und deren möglichste Ausnutzung herabzusetzen.

Aus anderen Vereinen.

V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Nürnberg.

Die V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker fand unter dem Vorsitze von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. König-Münster i. W. und unter Teilnahme von etwa 100 Mitgliedern und Gästen am 25. und 26. Mai in den Räumen der Gesellschaft Museum in Nürnberg statt.

Vertreten waren: das Reichsamt des Innern und das Kaiserliche Gesundheitsamt durch den Präsidenten des letzteren, Geh. Oberreg.-Rat Bumm und Geh. Reg.-Rat Dr. Kerp-Berlin, das Reichsschatzamt durch Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. von Buchka-Berlin, das Kgl. bayerische Staatsministerium des Innern durch Oberregierungsrat Henle-München, das Kgl. württembergische Staatsministerium des Innern durch Reg.-Rat Dr. Spindler-Stuttgart, das Großh. badische Staatsministerium des Innern durch Med.-Rat Ziegler und Prof. Rupp-Karlsruhe, das Herz. braunschweig-lüneburgische Ministerium durch Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Beckurts-Braunschweig, das Polizeipräsidium Berlin durch Prof. Dr. Juckenack-Berlin, die Stadt Nürnberg durch Ratsassessor Haeublein, der schweizer Verein analytischer Chemiker durch Dr. Bertschinger-Zürich, der Verein deutscher Chemiker und sein Bezirksverein Mittelfranken durch Dr. Klenker-Doos, der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und die Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens durch Prof. Dr. Heyer-Dessau.

W. Fresenius-Wiesbaden entwickelt seine im Auftrage des Ausschusses ausgearbeiteten Vorschläge für eine eventuelle Neubearbeitung des Kapitels „Fruchtsäfte usw." der Vereinbarungen, die er in folgenden Leitsätzen zusammenfaßt:

In den Vorbemerkungen ist unter 1. zu sagen: „Die Fruchtsäfte sind klar, flüssig bis sirupartig", der auf Brauselimonaden bezügliche Passus ist hier zu streichen.

Die Überschrift des Abschnittes 2 ist zu fassen:

2. Sonst vorkommende Bestandteile und Bereitungsweisen und Verfälschungen.

Im einzelnen wäre dann etwa zu sagen:

Bei der Bereitung von manchen unter diesen Abschnitt fallenden Produkten sind Gewürze (Zimt, Vanille, Nelken) in kleinen Mengen als normale Bestandteile zu betrachten.

Weiter werden verwendet Alkohol und Salicylsäure und andere Konservierungsmittel (z. B. Ameisensäure und Flußsäure) Stärkezucker resp. Stärkesirup, organische Säuren (Weinsäure, Zitronensäure), Obsttrester von der Saftbereitung, Nachpresse, d. h. ein wässeriger Auszug der Obsttrester. Statt letzteren kommt auch direkter, über den zulässigen Ersatz des beim Einkochen verdampfenden, hinausgehender Wasserzusatz bei Fruchtsäften in Betracht.

Ferner kommen vor: fremde Farbstoffe, künstliche Aromastoffe, künstliche Süßstoffe, gelatinierende Mittel (Gelatine, Agar-Agar) bei Gelees. Schließlich können sich noch aus den Gefäßen stammende gesundheitsschädliche Metalle finden.

Zu C. 1 kämen folgende Änderungen in Frage:

a) Bestimmung des Wassers, bzw. der Trockensubstanz.

c) Bestimmung der Mineralbestandteile und der Aschenalkalität, unter Umständen usw.

d) Bestimmung des Zuckers direkt und nach der Inversion.

e) Bestimmung der Polarisation, eventl. Gärversuch und Polarisation des Gärrückstandes.

Bei der Beschreibung der einzelnen Untersuchungsvorschriften wäre bei

a) das Farnsteinersche Verfahren und die Spaethsche Trockensubstanzbestimmung zu erwähnen. Bei

c) ist die Bestimmung der Aschenalkalität einzufügen. Bei

d) und e) sind die Juckenackschen, Beythienschen und v. Raumerschen Vorschläge heranzuziehen, sowie die Vorschläge von Mayrhofer, Ewers und Matthes zu berücksichtigen. Bei

f) (bisher e) käme in Frage, ob man nicht stets bei Fruchtsäften auf Zitronensäure rechnen soll. Bei

i) (bisher h) kämen die Spaethschen Vorschläge, speziell sein Ausschüttelverfahren für Salicylsäure in Betracht. Bei schwefliger Säure muß zur Bestimmung der Gesamtmenge destilliert werden. Das Rippersche Verfahren kann zur Bestimmung der Bindungsformen herangezogen werden. Bei

n) (bisher m) ist statt des Möslingerschen Zitronensäurenachweises die Modifikation von Krug oder die Methode von Denigès anzuwenden.

Bei D ist der Absatz c zu fassen:

Der Zusatz von Konservierungsmitteln ist, sofern die vorhandene Menge nach ärztlichem Gutachten nicht gesundheitsschädlich ist, deutlich zu deklarieren. Hierbei ist zu beachten, daß viele Früchte einen natürlichen Gehalt an Borsäure, Salicylsäure oder Benzoesäure aufweisen.

Unter d) wäre auch noch der Nachpresse, eventuell der Obsttrester, zu gedenken. Statt des bedingten Verbotes oder daneben wäre zu fordern, daß solche Zusätze (von denen die künstlichen

Digitized by Google

Aromastoffe ganz auszuschließen wären) deutlich zu deklarieren sind. Spezielle Vorschläge hierüber folgen in dem eigentlichen Referate.

Unter f) würden die Brauselimonaden ganz ausscheiden. Sie werden für sich behandelt.

Unter g) sind die Erfahrungen und Vorschläge von Spaeth, Beythien, v. Raumer usw. zu behandeln.

A. Beythien-Dresden bespricht darauf die Vorschläge des Ausschusses für das Kapitel „*Brauselimonaden*", die er in folgender Weise zusammenfaßt:

A) 1. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser.

2. Die zu ihrer Herstellung benutzten Fruchtsäfte müssen der Bezeichnung der Brauselimonade entsprechen und den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen.

3. Eine Auffärbung mit anderen Fruchsäften (Kirchsaft), sowie ein Zusatz von organischen Säuren und Aromastoffen ist nur zulässig, wenn sie auf der Etikette in deutlicher Weise angegeben werden.

B) 1. Brauselimonaden ohne den Namen einer bestimmten Fruchtart sind künstlich gefärbte Mischungen von Zucker und kohlensäurehaltigem Wasser mit organischen Säuren und aromatischen Auszügen oder Destillaten von Pflanzenteilen. Sie müssen zur Vermeidung von Verwechslungen mit den unter A) 1. genannten Erzeugnissen in deutlicher Weise als „Künstliche Brauselimonade" oder als „Brauselimonade mit Himbeer- usw. Geschmack" etikettiert werden.

C) Hinsichtlich der Konservierungsmittel gilt das unter Fruchtsäfte Gesagte.

D) Saponinhaltige Schaumerzeugungsmittel sind für die unter A) und B) genannten Produkte unzulässig.

E) Das zu verwendende Wasser muß den an künstliche Mineralwässer zu stellenden Anforderungen genügen.

Auf Vorschlag von Geh. Rat Beckurts wird B) 1. umgeändert in: Unter künstlichen Brauselimonaden versteht man Mischungen, die neben oder ohne Zusatz von natürlichem Fruchtsaft, Zucker und kohlensäurehaltiges Wasser, organische Säuren oder Farbstoffe oder natürliche Aromastoffe enthalten.

E. Schär-Straßburg i. E. spricht darauf „*Über die Verwendung von Saponinen bei brausenden Getränken*".

Der Vortragende führt aus, daß er durch jahrelang im pharmazeutischen Institute zu Straßburg verfolgte Untersuchungen über saponinhaltige Pflanzenstoffe dazu geführt wurde, zu obiger Frage Stellung zu nehmen und zwar im Sinne des Verbotes der Verwendung von saponinhaltigen Lösungen zu Brauselimonaden oder aber der eventuellen Forderung, daß lediglich pharmakologisch auf ihre Giftigkeit bzw. Indifferenz geprüfte Saponine, die zu diesem Zwecke mit bezüglichem Attest in den Handel zu bringen wären, zur Herstellung moussierender Getränke zugelassen werden sollen.

Diese Forderungen werden begründet 1. durch die Erfahrung, daß die große Mehrzahl der aus Pflanzen erhältlichen Saponine keineswegs physiologisch indifferent sind, sondern mit relativ wenigen Ausnahmen, in gewissen, selbst kleineren Gaben giftige Wirkungen äußern; 2. durch die Unmöglichkeit, an der Hand der bis jetzt über diese Körperklasse gewonnene Kenntnissen auf chemischem Wege mit genügender Sicherheit und Schärfe giftige und nichtgiftige Saponinarten zu erkennen, die einzelnen Saponine verschiedenen Ursprungs ohne sehr zeitraubende, stabile chemische Analyse zu identifizieren und endlich auch eine eventuelle, durch chemische Mittel bei Saponinen zu beziehende Entgiftung chemisch sicher nachzuweisen. Speziell wurde auch auf die neueren Experimente von Kobert-Rostock über die Wirkungen höchst verdünnter Saponinlösungen auf Fische und andere Wassertiere hingewiesen.

Er legt schließlich folgende Leitsätze zur Beschlußfassung vor:

„Es möge die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zuständigen Orts dahin vorstellig werden, daß:

1. In Anbetracht der großen Schwierigkeiten, physiologisch verschiedene Saponinsubstanzen in kleinen Mengen scharf zu unterscheiden, grundsätzlich die Anwendung von Saponinen bei kohlensäurehaltigen oder anderen Getränken untersagt werde;
2. für den Fall, daß aus irgendwelchen gesetzlichen oder anderweitigen Gründen eine vollkommene Ausschließung von Saponinen als Getränkzusatz nicht belieben sollte, nur solche Saponine zur Verwendung gelangen dürfen, welche von Fabriken mit einem pharmakologischen, auf Tierversuche fußenden Attest über vollkommene physiologische Unschädlichkeit bzw. Nichtgiftigkeit selbst in hohen Dosen abgegeben werden."

Nach längerer Diskussion zieht der Vortragende den Satz 2. zurück, während Satz 1. angenommen wurde.

Es folgt der Vortrag von H. Große-Bohle-Köln: „*Über Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer*".

Zur Erkennung einer schwachen Verunreinigung der Flüsse müssen die chemischen Methoden zum Teil verschärft werden. Die organischen Schwebestoffe lassen sich durch die Bestimmung der Differenz zwischen dem Kaliumpermanganatverbrauche des unfiltrierten und filtrierten Wassers mit ausreichender Genauigkeit quantitativ feststellen. Sehr wichtig ist die Bestimmung des Sauerstoffgehalts und der Sauerstoffzehrung; die letztere zeigt ganz geringe Mengen Abwasser ebenso scharf und wohl sicherer als die bakteriologische Prüfung. Fluß- und Seewasser kann mit Sauerstoff übersättigt sein, wenn es sich erwärmt hat, andererseits zeigt es nach Abkühlung einen verhältnismäßig großen Sauerstoffehlbetrag; diese Umstände müssen bei der Beurteilung berücksichtigt werden. Wichtige Anhaltspunkte geben ferner die im Wasser treibenden mikroskopisch kleinen Lebewesen (Plank-

Digitized by Google

ton), aber auch die höheren Wasserpflanzen und -tiere verdienen Beachtung. Die chemische Zusammensetzung und der Bakteriengehalt der Gewässer werden sehr stark von den Regenfällen beeinflußt. Die Regengüsse bewirken keineswegs lediglich eine Verdünnung der festen und gelösten Bestandteile, sondern spülen vom Gelände unvergleichlich mehr Schmutz in große Flüsse, als Abwässer ihnen zubringen. So führt der Rhein bei Köln in einer Sekunde durch seinen Querschnitt bei mittlerem Wasserstande 474 kg gelöste und 93 kg suspendierte Stoffe, bei hohem Wasserstande dagegen 935 kg der ersteren und 934 kg der letzteren, während das Abwasser der Stadt Köln ihm in derselben Zeit nur etwa 0,5 kg gelöste und 0,2 kg suspendierte Stoffe zuführt, also Mengen, die vollständig verschwinden.

Eine durchgreifende Abwasserreinigung ist nur bei kleineren Gewässern notwendig, von denen manche zurzeit arg verschmutzt sind. Eine absolute Freihaltung der Flüsse von Abwässern ist nicht nur undurchführbar, sondern auch nicht einmal nützlich, weil die Zufuhr mäßiger Mengen organischer Substanz die Entwicklung zahlreicher, kleiner Organismen, insbesondere Krebstierchen, ermöglicht, welche den Fischen als wichtigste Nahrungsquelle dienen.

Den Schluß der 1. Sitzung bildete der Vortrag von E. Schär-Straßburg i. E.: *„Über Firnisierung von Kaffeebohnen"*.

Es wird auf die in neuerer Zeit angewandte Methode hingewiesen, die gerösteten Kaffeebohnen behufs angeblicher Konservierung und Verminderung des Verlustes an flüchtigen Stoffen mit dünnen Harzüberzügen zu versehen, zu welchem Zwecke Gummilack (indisches Lackharz) zur Verwendung zu gelangen scheint. In zwei Fällen wurde von dem Vortragenden diese Substanz nachgewiesen. Er wendet sich in bestimmter Weise gegen die Zulassung einer Firnisierung von Kaffee mit indischem Lackharz (Schellack oder Körnerlack), falls überhaupt die Bedeckung mit einer Harzschicht als zulässig betrachtet und nicht prinzipiell ausgeschlossen werden sollte. Er stützt die Forderung eines Verbotes der Anwendung von Gummilack auf die Tatsache, daß das indische Lackharz u. a. auf Pflanzen (unter Mitwirkung der Lackschildlaus) erzeugt wird, deren chemische Bestandteile keineswegs a priori als physiologisch unschädlich anzusehen sind, so daß eine verschiedene Wirkung verschiedener Handelsvarietäten von Gummilack nach dem Übergange des Harzüberzuges in das Getränk keineswegs ausgeschlossen erscheint.

In der 2. Sitzung referierte zunächst H. Beckurts-Braunschweig über die Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Kapitels *„Kakao und Kakaowaren"*, der Vereinbarungen, die in folgende Leitsätze zusammengefaßt wurden:

I.

1. Kakaomasse ist ein durch Erwärmen und Verreiben aus den gerösteten und enthülsten Kakaobohnen ohne Entnahme von Fett und ohne irgend einen Zusatz hergestelltes und in Formen gebrachtes Erzeugnis.

2. Kakaopulver, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao sind gleichbedeutende Bezeichnungen für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, nachdem diese durch Auspressen bei gelinder Wärme von einem Teile des ursprünglichen Fettgehaltes befreit und in der Regel einer Behandlung unter Zusatz von Kalium- bzw. Natriumcarbonat oder Ammonium- bzw. Magnesiumcarbonat unterworfen bzw. einem starken Dampfdruck ausgesetzt ist.

3. Schokolade ist eine Mischung von Kakaomasse mit Rohr- oder Rübenzucker nebst einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen (Vanille, Vanillin, Zimt, Nelken usw.). Manche Schokoladen enthalten außerdem einen Zusatz von Kakaofett (Kakaobutter), Speise- und Dessertschokoladen bisweilen Zusätze von Mandeln und Nüssen. Milchschokolade ist unter Verwendung eines Zusatzes von Milch bzw. Rahm hergestellt. Schokoladenmehle sind Mischungen aus Kakaopulver und Zucker.

4. Kakaobutter ist das durch Abpressen aus der Kakaomasse gewonnene Fett.

II. Anhaltspunkte zur Beurteilung.

1. Kakaomasse darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehle usw.), keine fremden Mineralstoffe, auch kein fremdes Fett enthalten. Die Reinigung von Kakaoschalen (Kakaostaub, Kakaokeime) ist so weit zu treiben, als es nach dem Stande der Maschinentechnik möglich ist. Kakaomasse hinterläßt 3—5% Asche und enthält 52—56% Fett.

2. Kakaopulver, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehle usw.) und kein fremdes Fett enthalten, muß auch, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die Feststellung eines Mindestfettgehaltes ist erwünscht, bleibt aber vorbehalten.

Bei nur gepulvertem Kakao und bei mit Ammoniumcarbonat behandeltem bzw. starkem Dampfdruck ausgesetztem Kakaopulver ist der Gehalt an Asche, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde, größer oder kleiner; er muß, auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet, der gleiche sein wie bei Kakaomasse.

Das mit kohlensauren Alkalien bzw. Magnesiumcarbonat (Holländisches Verfahren) aufgeschlossene Kakaopulver darf auf Kakaomasse, mit 55% Fett umgerechnet, nicht mehr als 8% Asche hinterlassen. Der Gehalt an Wasser darf 6% nicht übersteigen.

3. Schokoladen dürfen außer einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl usw.), kein fremdes Fett und keine fremden Mineralbestandteile enthalten und müssen, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die ohne Deklaration zu verkaufende Schokolade besteht aus 33,5—50% Kakaomasse bzw. einer Mischung von Kakaomasse und Fett und 66,5 bis 50% Zucker, so daß Zucker und Fett darin nicht mehr als 85% betragen.

Schokoladen mit einem höheren Gehalt an Zucker als 66,5% sind als „stark gezuckerte" zu deklarieren, doch darf auch in diesem der Zuckergehalt 70% nicht übersteigen.

Digitized by Google

Schokoladen, welche Mehl enthalten, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein, doch darf die Summe des Mehlzusatzes und des Zuckers nicht mehr als 70% betragen.

Der Gehalt an Asche darf 2,5% nicht übersteigen.

4. Schokoladenpulver ist gleichbedeutend mit gepulverter Schokolade und wie diese zu beurteilen.

5. Kuvertüre oder Überzugsmasse, ebenso Speise- und Dessertschokolade müssen den an Schokolade gestellten Anforderungen genügen, dürfen aber Zusätze von Nüssen und Mandeln bis zu 5% enthalten.

6. Zusatz von Stoffen zu diätetischen oder medizinischen Zwecken zu Schokolade ist zulässig, doch darf die Summe dieses Zusatzes und des Zuckers nicht mehr als 70% ausmachen.

H. Matthes-Jena bringt: *„Beiträge zur Kenntnis der Kakaowaren"*.

Die in Gemeinschaft mit F. Müller ausgeführten Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Frage, ob das Fett bei übermäßig starkem Abpressen des Kakaos unter sehr hohem Druck verändert wird. (Eine Veränderung des Fettes ist doch wohl bisher von niemand angenommen worden. Ref.) Die so hergestellten Fettproben zeigten indessen in bezug auf Schmelzpunkt und Säurezahl normales Verhalten. Ferner wurde der Nachweis von Kakaoschalen untersucht, wobei am meisten Erfolg von der Bestimmung der löslichen Kieselsäure zu erwarten ist. In der Kakaobohnenasche ist etwa 20mal weniger lösliche Kieselsäure vorhanden, als in der Schalenasche, so daß der Nachweis eines Schalenzusatzes durch Bestimmen der löslichen Kieselsäure in Verbindung mit der Pentosanbestimmung nach Jaeger gelingt. Auch bezüglich des Gehaltes an Phosphorsäure und an Eisen weisen Kakaobohnen und Schalen erhebliche Unterschiede auf.

R. O. Neumann-Heidelberg machte hierauf Mitteilungen: *„Über Stoffwechselversuche mit Kakao"*, die er in zwei Reihen von zusammen 86 Tagen an sich selbst ausgeführt hatte.

Bei der Ausnutzung des Kakaos spielt zunächst die größte Rolle, ob der Kakao allein oder in Gemeinschaft mit anderen Stoffen genossen wird.

Bei alleiniger Kakaozufuhr erreicht die Ausnutzbarkeit des Kakaoeiweißes das Minimum 45%. Da niemand nur vom Kakao allein leben wird, mußte die Ausnutzung des Gesamtnahrungseiweißes bei Kakaogaben bestimmt werden. Hier liegt nun die Sache so, daß die Gesamtausnutzbarkeit des Nahrungseiweißes durch Kakaozufuhr herabgesetzt wird. Es kommt aber dabei darauf an, ob große oder kleine Mengen Kakao gegeben werden.

Die Stickstoffausnutzung der Nahrung	allein	beträgt	82,5%
	+ 35,0 g Kakao	„	75 „
	+ 100 g „	„	56 „

Der Verlust wird verursacht durch die bedeutende Kotbildung, die der Kakao veranlaßt, wodurch andererseits eine vermehrte Menge unverbrauchten Stickstoffs ausgeführt wird. Die Untersuchungen ergaben, daß der ausgeführte Kotstickstoff mit der Menge des Trockenkotes steigt und fällt.

Eine weitere wichtige Rolle für die Eiweißausnutzung der gemischten Nahrung spielt der Fettgehalt des Kakaos. Je mehr Fett dem Kakao abgepreßt wird, desto mehr sinkt die Eiweißausnutzung. Am drastischsten tritt dies in den Vordergrund, wenn nur Kakao allein genossen wird.

100 g Kakao mit 34,2%	geben 45 %		Ausnutzung.
100 g „ „ 15,2 „	„ 24,8 „		

In der gemischten Nahrung beträgt die Ausnutzungsdifferenz zwischen mehr oder weniger fetthaltigem Kakao 3—4%. Die Ursache der erhöhten Stickstoffausscheidung ist die durch stark entfetteten Kakao veranlaßte vermehrte Kotbildung.

Ein erhöhter Schalengehalt des Kakaos wirkt ungünstig auf die Stickstoffausscheidung und vermindert die N-Ausnutzung um ca. 2%.

Auch verschiedene Nahrung, mit der der Kakao genossen wird, ist nicht gleichgültig. Hierbei kommt es aber weniger auf den Einfluß des Kakaos selbst an als vielmehr auf die verschiedene Resorbierbarkeit von Fleisch- und Milcheiweiß.

Daß das Kakaoeiweiß einen Teil des Nahrungseiweißes ersetzen kann, geht daraus hervor, daß 100 g Kakao imstande waren, eine Minusbilanz von —2,27 g Stickstoff auszugleichen.

Mit der Steigerung des Kotstickstoffs geht stets bei Einnahme von Kakao eine Verminderung des Harnstickstoffs einher. Eine absolut sichere Erklärung ist für diese merkwürdige Erscheinung zunächst nicht zu geben; sie ist vorläufig noch ein physiologisches Novum.

Die Ausnutzung des Fettes im Kakao unterliegt ähnlichen Schwankungen wie die Ausnutzung des Eiweißes. Es kommt zunächst darauf an, ob das Kakaoöl im ausgepreßten Zustande zur Verwendung kommt oder im Kakao selbst. Im ausgepreßten Zustande wird es genau so verwertet wie das Fett der Normalnahrung, und zwar zu fast 95%. Im nicht ausgepreßten Zustande, also im Kakao selbst, ist die Ausnutzung geringer.

Gibt man Kakao allein, so werden 87,1%, bei gemischter Nahrung + Kakao aber 89,6% ausgenutzt.

Bei größeren Kakaogaben leidet die Fettausnutzung, ähnlich wie die Eiweißausnutzung.

Bei	100 g	Kakao Tagesgabe mit gemischter Nahrung werden	89,6%	ausgenutzt.
	35 g		93,8 „	

Auch der Fettgehalt des Kakaos ist von Einfluß: Je größer der Fettgehalt des Kakaos, desto besser ist die Ausnutzung des Fettes der Gesamtnahrung.

Was die Suspendierfähigkeit betrifft, so zeigte sich, daß die Kakaopulver mit normalem Fettgehalt von 25—30% sich zehnmal länger schwebend erhalten, als die übermäßig entfetteten mit 13 bis 15%, obwohl letztere weitaus feiner gepulvert waren.

Da alle Untersuchungen eindeutig dafür sprechen, daß Kakao mit normalem Fettgehalt in jeder Hinsicht dem übermäßig abgepreßten vorzuziehen ist, so würde bei einer gesetzlichen Regelung des Mindestgehaltes an Fett ein solcher von 30% als allen Anforderungen am meisten entsprechend in Vorschlag zu bringen sein.

Auf diese von lebhaftem Beifall begleiteten Ausführungen folgte der Vortrag von M. Wint-

Digitized by Google

gen-Berlin: „*Über den Solaningehalt der Kartoffeln*".

In der Einleitung gibt der Vortragende einen kurzen Überblick über die Solaninliteratur, soweit sie sich mit dessen Vorkommen in Kartoffeln bezieht. Er geht näher auf die Arbeiten des letzten Jahrzehntes ein, nach denen anzunehmen war, daß die Solaninbildung auf bakterielle Erreger zurückzuführen sei, und kommt sodann auf die eigenen Untersuchungen zu sprechen.

Diese bestehen im wesentlichen in einer Nachprüfung dieser letzten Arbeiten und hierbei wurde von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen, um festzustellen:

1. Ob in anscheinend gesunden Kartoffeln der Solaningehalt bei den einzelnen Sorten schwankt und während des Lagerns, zumal nach Eintritt der Keimzeit, zunimmt.

2. Welchen Einfluß Kartoffelkrankheiten auf den Solaningehalt ausüben.

3. Ob die von Weil als Solaninbildner erkannten Bakterien wirklich Solanin zu bilden vermögen.

Die daraufhin vorgenommenen Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Der Solaningehalt der Kartoffeln ist zwischen den einzelnen Sorten sehr verschieden, im allgemeinen aber beträchtlich kleiner, als nach den Durchschnittszahlen in der Literatur anzunehmen war.

2. Eine Zunahme des Solanins bei längerem Lagern wurde auch in gekeimten Kartoffeln, wenn die Keime sorgfältig entfernt wurden, nicht beobachtet.

3. Ein durch Krankheit der Kartoffeln hervorgerufener höherer Solaningehalt gegenüber gesunden Kartoffeln hat sich nicht sicher feststellen lassen.

4. Solaninbildung durch Bakterien auf Kartoffelnährboden nach dem Verfahren von Weil konnte nicht festgestellt werden.

Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß durch die Ergebnisse der Arbeit die Wahrscheinlichkeit von Solaninvergiftungen, wie sie mehrfach beobachtet wurden, in keiner Weise gestützt wird. In keinem einizgen Falle war der Solaningehalt auch nur annähernd so groß, daß beim Genuß von 1 kg Kartoffeln akute Krankheitserscheinungen dadurch entstehen konnten.

Dagegen macht es eine Arbeit von Dieudonné wahrscheinlich, daß manche früher beobachtete Massenerkrankung infolge Kartoffelgenusses auf Bakterien zurückzuführen ist.

W. Fresenius-Wiesbaden: „*Über Weinbereitung und Weingesetz*".

Nach einem historischen Überblick über die Entwicklung der Weingesetzgebung wendet sich der Redner dem Unterschied zwischen dem alten und neuen Weingesetz zu und zeigt, daß letzteres eine schärfere Einschränkung des Zuckerns fordert, aber in seinen Versuchen, das Maß der erlaubten Zuckerung zu fixieren, nur sehr unbestimmte Anhaltspunkte bietet, so daß dem richterlichen und sachverständigen Ermessen ein weiter Spielraum bleibt. Er weist auf die schärfere Handhabung des Gesetzes und die Wandlung der Anschauungen in Sachverständigenkreisen hin und streift die Härten, die jene mit sich bringen.

Für den Chemiker ist es schwerer wie früher bestimmte, objektiv beweisbare Schlüsse zu ziehen. Der Produzent muß vor allen Dingen aus der gegenwärtigen Lage die Lehre ziehen, daß das Gesetz, es mag sein wie es will, jedenfalls nicht umgangen werden darf, und daß er sich großer Vorsicht befleißigen muß. Eine Änderung des Gesetzes im gegenwärtigen Augenblick der leidenschaftlichen Erregung hält der Redner nicht für glücklich.

P. Lehnkering-Duisburg berichtete hierauf: „*Über Phosphorwasserstoffvergiftung durch elektrisch hergestelltes Ferrosilicium*".

Auf einem Rheinschiff, das u. a. eine Ladung von 750 Zentnern auf elektrischem Wege hergestelltes Ferrosilicium enthielt, waren zwei Kinder gestorben. Als Todesursache wurde Vergiftung durch Phosphorwasserstoff festgestellt, der aus dem Ferrosilicium mit Wasser entstanden war. Die Bildung des Phosphorwasserstoffs konnte lediglich aus Phosphorcalcium erfolgt sein, da Phosphoreisen mit Wasser keinen Phosphorwasserstoff bilden kann. Die Entstehung des Phosphorcalciums erklärt sich aus dem Phosphorgehalt des Eisens und Koks und dem Kalkgehalt des letzteren. Aus 1 kg des Ferrosiliciums wurden 0,0227 g gasförmigen Phosphorwasserstoffs erhalten.

Darauf sprach W. J. Baragiola-Traben-Trarbach: „*Über chemische Untersuchungen an Moselweinen*".

Die Mitteilungen beziehen sich in ertser Linie auf analytische Beobachtungen an Weinen vor und nach der Umgärung. Der zuckerfreie Extrakt des umgegorenen Weines entspricht in weitaus den meisten Fällen scharf dem aus dem Extraktgehalt des ursprünglichen Naturweines und der Verdünnung durch Zuckerwasser berechneten Extraktgehalt. Auf eine Vermehrung durch Glycerinbildung ist nicht zu rechnen.

Die Säure geht bei der Umgärung etwas mehr zurück, als gemäß der stattfindenden Verdünnung rechnerisch zu erwarten wäre, und zwar kann man auf eine weitere Abnahme um 0,5‰ auch bei vorher pasteurisierten Weinen rechnen.

Der Mineralstoffgehalt entspricht stets dem der Verdünnung nach berechnetem Werte.

Versuche, durch Anwendung verschiedener Hefenrassen bei der Umgärung verschiedene Produkte zu erzielen, ergaben keine analytisch faßbaren Unterschiede.

Ferner wurde auf die Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung eines und desselben Weines im gleichen Fasse je nach der Probenentnahme aus verschiedenen Tiefen hingewiesen. Asche, Extrakt und Säute können nämlich in verschiedenen Höhenlagen eines Fasses beträchtliche Abweichungen zeigen.

Das Weingesetz enthält keine Bestimmungen über die Probenentnahme bei Fässern, was nach diesen Ausführungen doch erwünscht wäre.

Den Schluß der Tagesordnung bildeten Mitteilungen von G. Rupp-Karlsruhe: „*Über Färbung von Mehl mit Anilinblau*".

Anscheinend werden gelbe Mehle neuerdings mit Anilinblau versetzt, um ihnen eine weiße Farbe zu verleihen. Der Nachweis dieser Färbung gelingt leicht, wenn man Filtrierpapier auf Wasser schwim-

Digitized by Google

men läßt und das Mehl in dünner Schicht daraufstreut, wobei die blauen Farbstoffteilchen wie Kolonien hervortreten.

Als Ort für die nächstjährige Versammlung wurde Frankfurt a. M. in Aussicht genommen.

C. Mai.

Der Vorstand des **Vereins zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands** hat wegen des am 24. u. 25./9. 1906 in Nürnberg stattfindenden allgemeinen Berufsgenossenschaftstages beschlossen, seine Hauptversammlung am 20.—22./9. 1906 in Nürnberg abzuhalten. Es wird am 20./9. die Vorstandssitzung, am 21./9. die Hauptversammlung und am 22./9. der Ausflug stattfinden.

Verein Deutscher Ingenieure.

Am 10.—13./6. 1906 fand in Berlin das **50jährige Jubelfest des Deutschen Ingenieurvereins** statt. Der V. D. I. ist am 12./5. 1856 begründet worden und aus kleinen Anfängen zu einer Mitgliederschaft von 20 362 angewachsen. Eine vom Verein herausgegebene Festschrift schildert seine Entwicklung zur jetzigen Bedeutung; seine anfangs von Prof. Grashof und jetzt von Theodor Peters herausgegebene Zeitschrift zählt fast 25 000 Abonnenten. Der Verein hat ein Vermögen von $1^1/_4$ Mill. M und ein prächtiges Vereinshaus zu Berlin in der Dorotheenstraße gegenüber dem Neubau der Königl. Bibliothek. 46 Bezirksvereine arbeiten mit dem Hauptverein Hand in Hand. Unter den Arbeiten des Vereins sind hervorzuheben: die Ausbildung der modernen Dampfkesselüberwachung, die Mitwirkung des Vereins bei der Patentgesetzgebung, das Technolexikon und vor allem die Tätigkeit des Vereins für die Durchdringung unserer gesamten Bildung mit den Errungenschaften der technischen und der Naturwissenschaften. Grashof wies schon im Jahre 1864 die Notwendigkeit der „technischen Hochschulen" und ihre Gleichstellung mit den Universitäten nach, ein Ziel, das der Verein in ununterbrochener Arbeit jetzt erreicht hat. Auch mit der Ausgestaltung des technischen Mittelschulwesens, sowie mit der Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts in unserem gesamten Schulwesen, hat sich der Verein erfolgreich beschäftigt. An der letzteren Aufgabe arbeitet er Hand in Hand mit der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, dem Verein deutscher Chemiker und anderen Vereinen.

An der Festsitzung am Montag, den 11./6., nahmen der Kultusminister Studt, der Finanzminister Frhr. v. Rheinbaben und der Staatssekretär Graf v. Posadowsky teil, der letztere hielt eine Ansprache, in welcher er auf die immer steigende Bedeutung der Technik für die Entwicklung der Kultur hinwies; der Anspruch ihrer Vertreter auf eine gleichberechtigte Stellung mit den Vertretern der mehr abstrakten Wissenschaften, hat daher guten Grund. Der Vorsitzende des Vereins, Prof. Slaby, hob in seiner Festrede: *„Über die Entwicklung der technischen Wissenschaften und die Hebung des Ingenieurstandes"* u. a. die Verdienste des Kaisers hervor und brachte dem Kaiser die goldene Grashofmedaille dar.

Er gedachte sodann der Kultusminister Studt der Verdienste des Vereins um die Hebung des technischen und allgemeinen Unterrichts und verkündete eine Anzahl Ordensverleihungen, sowie die Ernennung des Direktors des Vereins, Dr. Th. Peters, zum Geheimen Baurat. Es sprach ferner Generaldirektor Dr. Öchelhäuser-Dessau über: *„Technische Arbeit einst und jetzt"* und Prof. Riedler-Charlottenburg über: *„Die Entwicklung der Dampfturbine"*.

Das glänzende Festmahl fand im Ausstellungspark statt. Als Ort der nächsten Hauptversammlung wurde Koblenz gewählt.

Personalnotizen.

Geheimrat Dr. K. Hofmann-Karlsruhe, wurde wegen seiner Verdienste um die Papierindustrie von der Hochschule Karlsruhe zum Dr. Ing. h. c. ernannt.

Den Haitingerpreis (2000 Kr.) teilten sich Dr. F. Ratz-Graz (Arbeiten über Nitromalonamid und Nitroacetamid) und Dr. R. Scheuble-Wien (Darstellung von ein- und zweiwertigen Alkoholen aus Säuren).

Direktor Fürstenberg von der Berliner Handelsgesellschaft wurde in den Verwaltungsrat der Österreichischen Alpine-Montangesellschaft berufen.

Der Bakteriologe und Begründer der Serumdiagnose, Prof. Dr. Uhlenhuth, ist in das Reichsgesundheitsamt als Direktor der Bakteriologischen Abteilung berufen worden.

Prof. Dr. A. Christomanos-Athen, feierte unter großer Beteiligung der griechischen Regierung und in- und ausländischer Gelehrter sein 40jähriges Professorenjubiläum.

Dr. A. Schulze, Privatdozent für Physik und Assistent am physikalischen Institut der Universität Marburg, lehnte den Ruf an die technische Hochschule Danzig, an Stelle des Prof. Zenneck, ab.

Dr. W. H. Crane, Privatdozent der Chemie und Bakteriologie am Medical College, Ohio, verstarb plötzlich während eines von ihm gehaltenen Vortrages.

Geh. Bergrat A. Ledebur, Prof. für mechanisch-metallurgische Technologie und Eisenhüttenkunde in Freiberg i. S., starb am 9./6. im Alter von 69 Jahren.

Chemiker Bernhard Andorf-Wien verschied im Alter von 40 Jahren.

Neue Bücher.

Johannsen, Otto, Prof., Technik.-Dir., Privatdoz. Mitteilungen über Mikrophotographie von Faserstoffen im durchfallenden und auffallenden Licht. Mit 42 Fig. im Text u. auf 13 Taf. (31 S.) Lex. 8°. Reutlingen, C. F. Palm 1906. M 3.—

Lehmann, Hans, Dr. Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie mittels stehender Lichtwellen nach Lippmanns Methode. (Mit 2 Fig.-Taf. u. 3 Spitzertypen.) (IV, 89 S.) gr. 8°. Freiburg i. B., C. Troemer 1906. M 4.—

Digitized by Google

Leuchtmann, J. Grundlage eines Weingesetzes. Charakteristische Eigenschaften und Merkmale des Weines. (20 S.) 8°. Wien. W. Braumüller 1906. M —.50

Prescher, Johs., I. Assist. Dr. Die praktischen Methoden der Bestimmung und des Nachweises der Borsäure nebst Anweisung zur Untersuchung auf verbotene Konservierungsmittel nach dem Fleischbeschaugesetz vom 3./6. 1900. (56 S.) gr. 8°. Lübeck, Ch. Coleman 1906. M 1.50

Sauce, E. de la, Ingen. Das Wesen des Weltäthers und der Naturkräfte, nach einer rein mechan. Theorie erklärt. Bearb. 1904—1905. (52 S.) gr. 8°. Berlin, C. Berg 1905. M 1.—

Schucht, Ludw., Fabrikdir. Die chemische Düngerindustrie. Ein Leitfaden für Studierende und angehende Chemiker. (VII, 164 S. m. 27 Abb. und 2 Tab.) gr. 8°. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1906. M 6.—

Bücherbesprechungen.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1905. LI. Jahrgang oder Neue Folge XXXVI. Jahrgang. Bearbeitet von Dr. Ferdinand Fischer, Professor an der Universität Göttingen. 2. Abteilung. Organischer Teil mit 57 Abbildungen. Leipzig, Verlag von Otto Wiegand 1906. M 14.—

Mit bekannter Pünktlichkeit ist auch der zweite Teil dieses allen in und für die Praxis arbeitenden Fachgenossen unentbehrlichen Werkes erschienen. Einer besonderen Empfehlung bedarf das allgemein bekannte Buch nicht. *R.*

Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels nebst Tabellen über die Mineralstoffzusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Mineralbrunnen und -bäder. Von Albu und Neuberg. Berlin, Verlag von Julius Springer 1906. 247 S. Geb. M 7.—

Trotzdem die Physiologie sich seit Jahrzehnten ganz vorwiegend mit der Untersuchung von Stoffwechselvorgängen beschäftigt, hat sie eigentümlicherweise einen Teil dieser Vorgänge, und nicht den geringsten, fast vollständig vernachlässigt: den Mineralstoffwechsel. Auch in der neuesten Zeit hat sich in dieser Beziehung wenig geändert. Zwar haben die letzten Jahre viele Erfahrungen über das Verhalten einzelner Mineralstoffe im gesunden und kranken Organismus gebracht, aber diese Erfahrungen waren meist gelegentliche und deshalb mehr oder weniger zusammenhangslose; ernste Versuche, das brachliegende Gebiet systematisch zu bebauen, wurden nicht gemacht oder blieben als Anregungen fruchtlos. Wesentlich für dieses ablehnende Verhalten ist, daß eine Sammlung der vorhandenen Tatsachen und erhobenen Fragen, die alle sehr zerstreut liegen, bis jetzt gefehlt hat, so daß der für die Anregung und Mitarbeit weiterer Kreise nötige Überblick sehr erschwert oder gar unmöglich gemacht war. Dieser Mangel ist nun beseitigt; Albu und Neuberg haben als die ersten das Bedürfnis erkannt und haben in dem vorliegenden Werk das vielfach zerstreute Material mit Fleiß gesammelt und kritisch verarbeitet. Das heißt soviel als: sie haben das Interesse für das vernachlässigte Gebiet geweckt und zugleich die Grundlage zur Betätigung dieses Interesses geliefert. Die Wissenschaft wird den Verff. dafür Dank wissen.

Was den Inhalt des vom Verlag wohl ausgestatteten Buches anbelangt, so war derselbe ja durch das in der medizinischen usw. Literatur vorliegende Material sachlich gegeben. Die Aufgabe der Verff. war also darauf beschränkt, das Zerstreute zu sammeln, zu sichten und, nach einheitlichen Gesichtspunkten ordnend, zu überarbeiten. Sie gliederten dabei den Stoff so, wie es nach unserem mehr als lückenhaften Wissen nicht wohl anders geschehen konnte, nämlich nach einem künstlichen Schema. Dieses teilt den Gegenstand in drei äußerlich nicht besonders hervorgehobene Gruppen: die erste Gruppe beschreibt in drei Kapiteln Wasser- und Gesamtmineralstoffgehalt des Körpers, der einzelnen Organe, der Sekrete und Exkrete; eine zweite Gruppe von zwei Kapiteln, jedem, der auf die alten Stoffwechseldogmen eingeschworen ist, sehr nützlich zu lesen, handelt von der Wirkungsweise der anorganischen Salze im Organismus; die umfangreichste dritte Gruppe bespricht endlich, 18 Kapitel voll machend, den Stoffwechsel der verschiedenen Mineralstoffe im einzelnen, mit zwei Anhängen über die Mineralstofftherapie und die Methodik und Kritik der Aschenanalyse. Neun wertvolle Tabellen über den Mineralstoffgehalt der Nahrungs- und Genußmittel und die Zusammensetzung der Mineralbrunnen und -bäder beschließen das Werk.

Im großen und ganzen ist die Ausführung des Planes der beiden Verff. als wohl gelungen zu bezeichnen. Mit Sachkenntnis und strenger Sachlichkeit sind die Daten der Literatur verwertet, und daß die letztere selbst recht vollständig berücksichtigt wurde, davon konnte sich Ref. an manchen selteneren oder in Vergessenheit geratenen Nummern überzeugen. Die Darstellung ist fließend und anschaulich, ohne dabei zu sehr ins Breite zu gehen, wozu der Gegenstand wohl verführen könnte. — Auszustellen ist an dem Inhalt des Buches soviel als nichts. Nur würde Ref. in einer zweiten Auflage gern ausgelassen finden die Behauptung auf S. 98, daß „Muskelkontraktion und Nervenleitung sich aus einfachen physikalisch-chemischen Vorgängen heraus verstehen lassen", denn sie hält einer Prüfung für heute noch nicht stand; auch ein kleiner Widerspruch zwischen S. 112 und S. 212 dürfte sich leicht heben lassen.

Jedem, der Interesse für die Titelfrage hat, ist das Werk von Albu und Neuberg lebhaft zu empfehlen; direkt nötig ist es aber dem, der, sei er Chemiker oder Arzt, sich mit Fragen des Stoffwechsels beschäftigt. *Kissel.*

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 11./6. 1906.

4f. C. 14 133. Ringförmiger **Glühkörper** für hängendes Gasglühlicht mit mehreren im Kreise angeordneten Brennern. D. J. Clark, New Jersey, V. St. A. 1./12. 1905.

6e. W. 24 928. Verfahren zum Umschütteln von

Digitized by Google

Klasse:

Schaumwein in Flaschen zwecks Lösens der diesen anhaftenden Hefeteilchen. C. J. Wagner, Wachenheim, Rheinpfalz. 10./4. 1905.

6d. P. 17 302. Vorrichtung zum **Pasteurisieren** von Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäßen, z. B. von **Bier** oder **Wein** in Flaschen, innerhalb eines Wasserbades. E. Poetko, in Fa. F. Poetko, Guben. 12./12. 1904.

8l. St. 9341. Verfahren zur Herstellung eines **wetterfesten** farbigen Belagstoffs für Dächer und dgl. The Standard Paint Company, Boundbrook, V. St. A. Priorität des amerikanischen Patents 775 636 vom 27./5. 1904.

8n. F. 18 508. Verfahren zum **Ätzen.** (M). 11./2. 1904.

12e. E. 10 480. Verfahren zum Reinigen von **Gasen,** bei welchem durch Zentrifugieren die Gase mit einer Waschflüssigkeit in Wechselwirkung gebracht werden. A. Elsenhaus, Essen-Rüttenscheid. 13./12. 1904.

12h. S. 18 211. Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit **elektrischen Flammenbögen** unter Verwendung von hörnerartigen oder ähnlich gestalteten Elektrodenpaaren, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt. Société Anonyme d'Etudes Electrochimiques, Genf. 27./6. 1903.

12k. P. 17 269. Verfahren zur Gewinnung von hochkonzentriertem **Ammoniakwasser** und Salmiakgeist aus Gaswasser. Fa. J. Pintsch, Berlin. 20./5. 1905.

18a. K. 29 584. Verfahren zur Herstellung von **Ziegeln** aus Gichtstaub. A. Kaysser, Poti bei Batum (Südrußland). 19./5. 1905.

21b. P. 16 028. Verfahren zur **elektrolytischen** Herstellung poröser **Zinkplatten** für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten. Dr. F. E. Polzeniuß und Dr. B. Goldschmidt, Brüssel. 30./4. 1904.

21f. S. 21 671. Verfahren zur Herstellung von elektrischen **Glühlampen** mit Metallglühfaden. Zus. z. Pat. 153 328. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 29./9. 1905.

21h. F. 19 310. **Elektrischer,** durch Induktionsströme beheizter **Ofen** in Gestalt einer Bessemerbirne. A. Fauchon-Villeplée, Paris. 20./9. 1904. Priorität in Frankreich vom 30./10. 1903.

21h. H. 32 796. Verfahren zur **elektrischen Lötung** von Metallgegenständen. B. Höpner, Dresden-A. 11./4. 1904.

21h. W. 22 820. Elektrischer Induktionsofen zum kontinuierlichen Verarbeiten von **Erzen** und dgl., insbesondere zur Metallgewinnung. N. Wallin, Charlottenburg. 8./10. 1904.

22a. C. 14 034. Verfahren zur Darstellung von **o-Oxymonoazofarbstoffen.** Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 26./10. 1905.

22e. K. 29 848. Verfahren zur Darstellung von roten **Farbstoffen.** (Kalle). 30./6. 1905.

22g. D. 15 736. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht im Innern von **Wasserleitungsröhren.** Deutsch-Österreichische Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf. 27./3. 1905.

24a. H. 36 101. Verfahren zur Nutzbarmachung der Wärme von **Abgasen,** gewerblicher Feuerungen durch stufenweise Abkühlung. E. Hahn, Schöneberg bei Berlin. 9./9. 1905.

24f. V. 6047. Vorrichtung zur Regelung der Schichthöhe des **Brennstoffrückstandes** und zur Beseitigung desselben bei Kettenrosten. O. Vent, Charlottenburg. 6./6. 1905.

24g. G. 22 765. Ascheentfernungsvorrichtung für **Gaserzeuger** mit einem für die Aufnahme der Asche dienenden, sich drehenden Teller. H. Goehtz, Hildesheim. 17./3. 1906.

39b. V. 5674. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus **Kasein.** P. St. T. Voigt, Kopenhagen. 7./9. 1904.

42k. B. 39 636. Verfahren und Vorrichtung zum **Prüfen** von beiderseits offenen **Röhrchen** mittels Absaugens. Basse & Selve, Altena i. W. 1./4. 1905.

46d. W. 23 938. Verfahren zur Herstellung einer **gasförmigen Arbeitsflüssigkeit** durch Verbrennen eines Sauerstoffträgers mit einem flüssigen Brennstoff im Überschuß unter Druck. P. Winand, Köln. 8./8. 1904.

53e. N. 7741. **Hochdrucksterilisierapparat** für Flüssigkeiten, insbesondere für Milch. N. J. Nielsen, Aarhus, Dänemark. 17./3. 1905.

57c. Sch. 24 206. Kassette zum Entwickeln, Fixieren und Waschen von **photographischen** Platten bei Tageslicht, welche beim Gebrauch in die entsprechende Flüssigkeit untergetaucht wird. K. Schairer, Berlin. 8./8. 1905.

67c. H. 33 461. **Messerschärfer.** G. Hammesfahr, Solingen-Foche. 26./7. 1904.

67c. L. 20 305. **Schleif-** oder **Poliermittel.** Levett & Findeisen, Leipzig-Plagwitz. 24./11. 1904.

85a. C. 12 775. Vorrichtung zum **Sterilisieren** von Leitungswasser mit Hilfe von **Ozon.** Felten & Guillaume-Lahmeyerwerke, A.-G., Frankfurt a. M. 24./5. 1904.

89a. B. 41 523. Vorrichtung zum selbsttätigen Öffnen und Schließen der Schlammablaßventile an **Rübenwäschen.** Bromberger Maschinenbau-Anstalt, G. m. b. H., Prinzenthal bei Bromberg. 25./11. 1905.

Reichsanzeiger vom 14./6. 1906.

1a. T. 10 163. Vorrichtung zum **Sortieren** fein zerkleinerter Stoffe wie **Erze** und dgl. mittels Schleuderwalzen. Th. Tschieret, Paris. 27./1. 1905.

8a. H. 37 370. Preßdeckel für Vorrichtungen zum Bleichen, Färben usw. von **Garnen** in Spulenform. A. Holle & Cie., Düsseldorf. 9./3. 1906.

8a. S. 21 807. **Imprägniervorrichtung** mit Quetschwalzen. K. Seemann, Berlin. 31./10. 1905.

8c. D. 16 225. Verfahren zur Hervorbringung widerstandsfähiger **Druckmuster** auf Geweben. Deutsche Reklamegesellschaft, Seitz & Co., Nürnberg. 2./9. 1905.

8n. B. 41 473. Verfahren zum Ätzen mittels **Hydrosulfit.** Zus. z. Anm. B. 37 493. (B). 18./11. 1905.

10a. H. 34 534 und T. 11 056. Verfahren und Ofen zur **Verkokung** von wasserreichen Brennstoffen, wie Braunkohle, Torf oder dgl. Zus. z. Pat. 158 032. Torfkoks Gesellschaft m. b. H. Berlin. 14./1. 1905.

10b. H. 35 377. Verfahren zum Festmachen von flüssigen **Kohlenwasserstoffen,** wie Petroleum, Benzol, Benzin. Dr. W. van der Heyden, Paris. 20./5. 1905.

12d. R. 21 065. Schleudervorrichtung zum **Trennen** von **Flüssigkeiten** verschiedenen spezifischen Gewichtes oder zum Trennen oder Konzentrieren fester und flüssiger Körper. K. Reyscher, Bielefeld. 25./4. 1905.

12m. B. 39 473. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von **Chromsäurelösungen.** Dr. M. Le Blanc, Karlsruhe i. B. 13./3. 1905.

12o. D. 16 643. Verfahren zur Herstellung von **Monochlorhydrin** a. Glycerin. Deutsche Sprengstoff-A.-G., Hamburg. 20./1. 1906.

Klasse:

17a. S. 17 867. Verfahren und Vorrichtung zur **Kälteerzeugung.** B. Seiffert & Sohn, Chemnitz. 14./4. 1903.

17c. E. 11 619. **Kühlvorrichtung** für Lagerbier in nebeneinander gelagerten Fässern. Cl. Entreß, Eichstätt, Mittelfr. 2./4. 1906.

18a. V. 6447. Aufhängevorrichtung für Beschickungsgefäße von **Hochöfen.** Vereinigte Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg, A.-G., Nürnberg. 1./3. 1906.

18b. G. 20 766. Elektrischer Ofen zur Erzeugung von **Stahl** oder zur Herstellung von Metall**legierungen,** in dem die Erhitzung des Metallbades durch dessen Leitungswiderstand beim Durchgang des Stromes bewirkt wird. G. Gin, Paris. 2./1. 1905. Priorität in Frankreich vom 3./8. 1904.

18c. B. 41 395. Mit einem Blockzangenkran verbundene **Hilfshebevorrichtung** für Tieföfendeckel. Benrather Maschinenfabrik A.-G., Benrath bei Düsseldorf. 10./11. 1905.

18c. H. 37 248. Verfahren und Vorrichtung zum Härten von **Kratzenzähnen.** Fa. A. G. Herman, Aachen. 22./2. 1906.

21f. Sch. 25 264. **Bogenlichtkohle** mit Leuchtzusätze enthaltendem Docht. Fa. A. Schwarz, Frankfurt a. M.-S. 7./3. 1906.

22a. B. 40 904. Verfahren zur Darstellung von **Mono-** und **Disazofarbstoffen.** (B). 13./9. 1905.

22b. F. 21 123. Verfahren zur Darstellung von **1,4 - Di - p - toluido - 5 - oxyanthrachinon - 6 - sulfosäure.** (M). 9./1. 1906.

26b. F. 21 259. **Carbidbehälter** mit Flüssigkeitsverschluß. O. Friedmann, Wien. 3./2. 1906. Priorität in Österreich-Ungarn vom 10./10. 1904.

26d. F. 16 879. Verfahren zum **Waschen** und Reinigen von **Gasen** und Dämpfen, besonders von Destillations- und Verbrennungsgasen, welche Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff usw. als Gemenge oder einzeln neben Ammoniak enthalten. W. Feld, Hönningen a. Rh. 31./10. 1902.

26d. R. 21 055. **Gasreiniger** mit endlosen, umlaufenden Sieben. Th. Redman, Bradford, Engl. 20./4. 1905.

39b. Sch. 22 011. Verfahren zur Herstellung einer **hornartigen Masse.** H. Schwarzenberg, Berlin. 27./4. 1904.

40b. D. 15 857. Verfahren zur Herstellung von **Metallegierungen.** F. Dannert, Berlin. 5./5. 1905.

42i. W. 22 319. **Metallthermometer.** Th. H. Wurmb und R. Baumann, St. Louis, V. St. A. 2./6. 1904.

42l. B. 39 987. **Wägegläschen** für Flüssigkeiten. K. Buschmann, Dresden. 16./5. 1905.

46c. B. 38 482. **Carburator.** Ch. H. Bryant, Twickenham, und A. J. Watling, London. 12./11. 1904.

46c. E. 10 623. **Carburator.** A. Aug. Eveno, Paris. 11./2. 1905.

53e. S. 19 383. Verfahren zum **Entkeimen** von pflanzlichen und tierischen **Säften.** Dr. L. Sarason, Hirschgarten bei Berlin. 9./4. 1904.

55d. K. 29 648. Verfahren zum Reinigen von **Zellstoff** von stückigen Teilen. Kübler & Niethammer und C. Gasterstädt, Kriebstein bei Waldheim i. S. 2./6. 1905.

55f. F. 20 270. Verfahren zur Herstellung farbig gemusterter **Papiere** auf der Papiermaschine. (M). 29./5. 1905.

74b. Sch. 23 794. Vorrichtung zum Anzeigen von Undichtigkeiten in **Gasleitungen.** A. Schwarzhaupt, Lüdenscheid i. W. 10./5. 1905.

78a. B. 38 632. **Zündspanplatte** mit ausgezackter Kopfseite. H. Bartz, Friedenau-Berlin W., 29./11. 1904.

80a. G. 22 019. **Zerkleinerungsmaschine.** E. Gundermann, Trattendorf, Kreis Spremberg N.-L. 23./10. 1905.

80a. K. 29 121. **Presse** für sperriges Gut. A. Kumpfmiller, Hemer, Westf. 8./3. 1905.

80a. L. 22 056. **Schlagstempelpresse.** Zus. z. Pat. 161 740. Leipziger Zementindustrie Dr. Gaspary & Co., Markranstädt bei Leipzig. 15./1. 1906.

80a. L. 22 373. Vorrichtung zum Herausnehmen von aus mehreren lösbar aneinander gehängten Teilen bestehenden Kernen aus dem Formstück für Formen zur Herstellung **hohler Betonmassen.** Locher & Cie., Zürich. 26./3. 1906.

80a. M. 27 813. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von **Bauplatten** durch Auftragen von Mörtel oder dgl. auf eine gelochte Einlage. G. S. Mayhew, London. 10./7. 1905.

80a. R. 21 572. **Mischmaschine** mit drehbarer Mischtrommel. M. Rozsa, Budapest. 30./8. 1905.

80a. S. 21 701. **Formpresse** zum Pressen von Formlingen aus Beton oder dgl., bei welcher die Teilschieber des Formkastens in Rinnen des Formdeckels geführt werden. H. H. Spears, Louisville, V. St. A. 10./10. 1905.

80a. Sch. 24 651. **Schneckenpresse** mit senkrechtem Preßzylinder zur Verarbeitung steifen, großstückigen Tons. C. Schlickeysen, Rixdorf. 21./11. 1905.

80a. W. 23 982. Armiertes **Zementrohr.** Bertha Wilhelm, Ludwigshafen a. Rh. 6./6. 1905.

80a. W. 24 399. **Hohlkörper** mit Metalleinlage. Dieselbe. 30./8. 1905.

80b. L. 21 722. Verfahren zur Herstellung von hydraulischem **Trockenmörtel** aus Zement, Sand und gelöschtem Ätzkalk. E. Lemcke, Nürnberg. 4./11. 1905.

80c. G. 20 489. **Schmauchvorrichtung** mit Verteilkammer. B. Goldmann, Dortmund-Körne. 24./10. 1904.

Eingetragene Wortzeichen.

Afga für Farbstoffe, pharmazeutische und photographische Produkte usw. (A).

Afuga, Glytor, Pental, Varso für Glühlichtkörper, Glühlichtchemikalien usw. Allgemeine Glühlicht-Werke, Dr. Alfred Oppenheim & Co. G. m. b. H., Berlin.

Anticonceptin für medizinische, kosmetische, pharmazeutische Präparate usw. Hermann Drömer, Berlin.

Bennolin für Metallputzmittel. Carl Quastenberg, Berlin.

Bonami für chemisch-technische und pharmazeutische Präparate usw. E. Stiechert & Co., München.

Crinogen für Haarkosmetika. Drigala & Co., Friedenau-Berlin.

Chromanthren für Farbstoffe, chemische Zwischenprodukte, Heilmittel. (Griesheim-Elektron).

Cyko für photographische Papiere. Fa. Carl Plaul, Dresden-A.

Eusitin, Laxigen, für Arzneimittel, Desinfektionsmittel. Dr. Arthur Horowitz, Berlin.

Digitized by Google

Fingerhut für chemisch-technische Präparate usw. Bernhard Wilhelm Woerdemann, Bremen.

Hageen für Seifen, pharmazeutische Präparate, Salben usw. P. Werner, Berlin.

Krilbo für pharmazeutische Präparate, Konservierungsmittel, Desinfektionsmittel, chemische Produkte usw. Paul Handke, Charlottenburg.

Liquor Rieche für Mangan-Eisen-Peptonat, medizinisch-diätetisches Präparat. Dr. A. Rieche & Co., G. m. b. H., Bernburg (Anhalt).

Migraelets für pharmazeutische Präparate. Sicco, med.-chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin.

Nabiline für diätetische Mittel, Eiweißpräparate, Desinfektions- und Konservierungsmittel usw. P. Beiersdorf & Co., Hamburg.

Pepto-Mangan-Gude für diätetische Nährmittel und Heilmittel. Dr. A. Gude & Co., G. m. b. H., Leipzig.

Putzmeister für Lederkonservierungsmittel. Chemische Fabrik G. Müller, Weißensee-Berlin.

Quietal für pharmazeutische Präparate. Dr. Arnold Hirsch, Charlottenburg.

Renovator für Fleckenreinigungsmittel. „Centaur", Chemisch-technische Fabrik, Berlin.

Semperitas für Fußbodenöl, Staubvertilgungspulver usw. Fa. S. Meyer, Berlin.

Schlagsahne für Parfümerien und Seifen. Fa. Georg Dralle, Hamburg.

Stroneo für Gasglühkörper. Gasglühlicht-Gesellschaft Hamburg m. b. H., Hamburg.

Patentliste des Auslandes.

Herstellung von **Aceton.** Pages und Camus. Engl. 8757/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Akkumulatorenplatten. Schanschieff. Engl. 11 654/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Neuer Farbstoff der **Anthracenreihe.** (By). Frankr. 369 005. (Ert. 16.—21./5.)

Asphaltmasse für Wegeherstellung. Smith und Atherton. Engl. 10 902/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von 1-Arylamino-8-naphtolsulfosäuren und **Azofarbstoffen** hieraus. (By). Frankr. 369 004. (Ert. 16.—21./5.)

Poröses Gefäß für elektrische **Batterien.** M. Leclanché. Frankr. 363 957. (Ert. 16. bis 21./5.)

Elektrische **Batterien.** Buhot. Engl. 11 652/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Baumaterial. Z. B. Taylor, Orbisonia, Pa. Amer. 821 550. (Veröffentl. 22./5.)

Behandlung von Mischungen von **Bauxit** und **Alkalisulfat** zur Umwandlung in Tonerde und Alkalisulfide. A. Clemm. Frankr. 363 893. (Ert. 16.—21./5.)

Herstellung von **Benzoyl-Succinyl-Peroxyd.** A. C. Houghton, Syracuse, N. Y. Amer. 821 291. (Veröffentl. 22./5.)

Herstellung von **Bleiweiß** und Mischungen desselben mit Bleioxyd. Goldschmidt und Polziniuß. Engl. 11 347/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Apparat zum **Brauen.** Hyde. Engl. 10 783/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von **Calciumhydrid.** Konsortium für elektrochemische Industrie-Ges. Engl. 11 767/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Apparat zur Verwandlung der **chemischen Energie** des Brennmaterials in die kinetische Energie einer sich bewegenden Flüssigkeit. Vogt. Engl. 3607/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Chloratsprengstoff. S. Laszczynski. Frankr. 363 919. (Ert. 16.—21./5.)

Gewinnung von **Cyan** aus Abfallflüssigkeiten, Lösungen und dgl. und Unschädlichmachen dieser Flüssigkeiten. Nördlinger und Nördlinger. Engl. 1764/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von **Cyanverbindungen.** Carl Bosch, Ludwigshafen a. Rh. Amer. 821 457. Übertr. (B). (Veröffentl. 22./5.)

Destillationsapparat. Dampfkessel- und Gasometerfabrik vorm. A. Welke & Cie. Frankr. 363 993. (Ert. 16.—21./5.)

Trockene **Destillationsschlempe** und Verfahren zur Herstellung derselben. George F. Ahlers, Covington, Ky. Amer. 821 326. (Veröffentl. 22./5.)

Herstellung von **Dialkylbarbitursäure.** E. Merck. Engl. 11 219/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von **Disulfosäuren** des **Dianisidins** und Diphenetidins. (A). Engl. 22 697/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von **Dünger** aus Torf. Cornelis H. J. van Haeften, Haad. Amer. 821 555. (Veröffentl. 22./5.)

Apparat zur Herstellung **endothermischer chemischer Verbindungen.** Pawlikowski. Engl. 26 728/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung eines **Ersatzmittels** von **Wachs** für die Fabrikation von Farbenpapieren. F. M. Winter. Frankr. 364 060. (Ert. 16.—21./5.)

Apparat zum Schmelzen von **Erzen.** J. A. Potter, San Francisco, Kal. Amer. 821 189. (Veröffentl. 22./5.)

Herstellung von **Farblacken.** (By). Engl. 19 100/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von chlorhaltigen **Farbstoffen.** (B). Engl. 22 519/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung eines **Farbstoffes** und von Farblacken aus demselben. (M). Engl. 9989/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Apparat zur Gewinnung von **Fetten** aus Wasser. Gesellschaft für Abwässerklärung m. b. H. Frankr. 364 068. (Ert. 16.—21./5.)

Herstellung von in Wasser, Fetten, Ölen löslichen Produkten aus Salzen höherer **Fettsäuren** und Säuren der Ölsäurereihe mit organischen **Farbbasen.** (M). Engl. 10 079/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Apparat zur Herstellung von **Gas.** Leon P. Lowe, San Francisco. Amer. 821 594. (Veröffentl. 22./5.)

Apparat zur Herstellung von **Gas** unter Druck durch Reaktion einer Flüssigkeit auf feste Körper. H. Stroh. Frankr. 364 101. (Ert. 16.—21./5.)

Gasapparat. H. Y. B. Duff, Allegheny, Pa. Amer. 820 959. Übertr. A. Q. Carpenter, J. Stuart usw. (Veröffentl. 22./5.)

Herstellung einer **geschmolzenen** Masse aus **Quarz** bei verhältnismäßig niederer Temperatur. Bredel. Engl. 15 630/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Elektrische **Glühlampe.** H. C. Parker, Neu-York, N. Y. Amer. 821 056. Übertr. Parker-Clark Electric Company, Jersey City, N. J. (Veröffentl. 22./5.)

Herstellung von **Gummistoffen.** De Laski und Thropp. Engl. 25 846/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Behandlung von **Holz** für die Gewinnung von **Terpentin.** F. T. Snyder, Oak Part, Ill. Amer. 821 264. (Veröffentl. 22./6.)

Herstellung eines sofort löslichen **Indigopräparates.** M. Puaux. Frankr. 364 031. (Ert. 16.—21./5.)

Extrahieren von **Jod** aus jodhaltigen Verbindungen. Soc. Française La Norgine. Engl. 9621/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Digitized by Google

Dem **Kautschuk** analoge elastische Masse. L. Roland. Frankr. 364 075. (Ert. 16.—21./5.)

Lösen und Regenerieren von **Kautschuk.** P. Alexander, Charlottenburg. Amer. 821 394. (Veröffentl. 22./5.)

Vergasen von **Kohle** in senkrechten oder geneigten Retorten und Apparat hierzu. Woodall und Duckham. Engl. 10 954/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung amorpher **Kohlen.** J. Machtolf. Frankr. 364 034. (Ert. 16.—21./5.)

Destillation v. **Kohlen** u. anderen kohlenwasserstoffhaltigen Stoffen. H. Wurtz, Newark, N. Y. Amer. 821 323. Übertr. American Chemical Eduction Company. (Veröffentl. 22./5.)

Behandlung von **Kontaktsubstanzen** für **katalytische** Wirkung. I. Kitsee, Philadelphia, Pa. Amer. 821 042. Übertr. C. L. und W. F. Hamilton. (Veröffentl. 22./5.)

Apparat zur Sterilisierung von **Korken** mittels Gas oder Dampf. Gronwald. Engl. 11 555/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Gewinnung von **Kupfer** und anderen Metallen aus **Erzen.** Th. J. Lovett, Chicago, Ill. Amer. 821 516. (Veröffentl. 22./5.)

Kupferlegierung. G. Chaudoir jr., Wien. Amer. 820 954. (Veröffentl. 22./5.)

Verfahren und Masse zum Behandeln von **Leder.** Lobb. Engl. 7010/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung einer löslichen **Leimsubstanz** in trockenem und neutralem Zustande aus Tangsäure. Soc. Française La Norgine. Engl. 9622/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Herstellung von einfarbigem **Linoleum** für Schreib- und Zeichenzwecke. Sommer. Engl. 8884/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Apparat zur Herstellung von **Mineralwässern.** Arcanum Ltd. und Moser. Engl. 10 466/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Ölschmiere für Leder. H. Schowalter, Ladenburg. Amer. 821 260. (Veröffentl. 22./5.)

Reinigen von **Wasser.** Schmidt. Engl. 11 848/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Rhodaminfarbstoff. H. A. Bernthsen, Mannheim. Amer. 821 452. Übertr. (B). (Veröffentl. 22./5.)

Schutz des Eisens, Stahls usw. gegen **Rost.** F. Montefredini. Frankr. 364 082. (Ert. 16.—21./5.)

Schmelzen von **Schwefelbleierz.** A. G. Betts, Troy, N. Y. Amer. 821 330. (Veröffentl. 22./5.)

Blauer **Schwefelfarbstoff** und Verfahren zur Herstellung desselben. Ch. Ris, Basel. Amer. 821 378. (Veröffentl. 22./5.)

Herstellung konzentrierter oder leicht verflüssigbarer Pasten von **Schwefelfarbstoffen.** (M). Frankr. 361 481. (Ert. 16.—21./5.)

Verfahren und Apparat zur Reinigung von **Schwefelsäure.** The United Alkali Company Limited. Frankr. 363 947. (Ert. 16.—21./5.)

Syphons und ähnliche Behälter kohlensaurer Flüssigkeiten. Campbell und Campbell. Engl. 10 801/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Apparat zur Unterdrückung des **Staubes** in **Bergwerken.** The Mine Dust Removal Syndicat Limited. Frankr. 361 490. (Ert. 16.—21./5.)

Verfahren zum **Sterilisieren.** Haaman und Diamant. Engl. 14 794/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Teerpräparat. H. S. W. Palmer. Frankr. 363 969. (Ert. 16.—21./5.)

Festmachen von **Teer.** Coulson. Engl. 4427/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Trocknen und Glasieren von **Nährpasten.** A. Courtine & Cie. Frankr. 363 973. (Ert. 16.—21./5.)

Trocknen mittels Lichtstrahlen. Ges. für Trockenverfahren. Engl. 19 795/1905. (Veröffentl. 14./6.)

Verein deutscher Chemiker.

Hauptversammlung in Nürnberg.

Auf das Huldigungstelegramm, das an den Kaiser abgesandt wurde (S. 1074) ist folgende Antwort eingegangen:

Vorstand der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.

Nürnberg.

Seine Majestät der Kaiser und König haben mich zu beauftragen geruht, der Hauptversammlung deutscher Chemiker für den freundlichen Gruß allerhöchst Ihren Dank auszusprechen.

Der geheime Kabinetsrat
von Lucanus.

Der Bericht über den Vortrag: *„Optische Analyse der Industriegase“* ist nicht ganz richtig ausgefallen, worauf uns Herr Prof. Haber aufmerksam macht. Nach den Ausführungen des Vortragenden, ist die Bestimmung des Brechungsexponenten zwar in der Art möglich, daß Temperaturveränderungen, die sich auf Luft und Gas gleichmäßig erstrecken, das Ergebnis nicht beeinflussen. Doch geht dies nur an, wenn man Druckunterschiede von Luft und Gas zur Anwendung bringt, so daß der relative Brechungsexponent eins wird. Bei dem Apparate, den der Vortragende vorführte, ist von dieser Einrichtung nicht Gebrauch gemacht, so daß dessen Angaben ebenso wie die Bestimmungen des Dichteunterschiedes bei den auf das spez. Gewicht gegründeten Konstruktionen eine gewisse Abhängigkeit von den barometrischen und thermischen Verhältnissen des Beobachtungsraumes aufweisen.

Zweiter deutscher Kalitag,
veranstaltet vom Bezirksverein Sachsen-Anhalt und Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher Chemiker.

Vorsitzender: Dir. Dr. Scheithauer.

Zum zweiten deutschen Kalitage hatten sich am Sonnabend, den 12. Mai, nachmittags etwa 200 Teilnehmer eingefunden, welche in mehreren Gruppen die Tagesanlagen, die Bergwerke, die Untergrundbahn und den Fabrikbetrieb des Königlich Preußischen Salzwerkes in Staßfurt, des Herzoglich Anhaltinischen Salzwerkes in Leopoldshall und des Salzwerkes der Gewerkschaft Ludwig II in Staßfurt unter Führung der Herren Geh. Bergrat Schreiber, Oberbergrat Gante, Bergrat Neu-

Digitized by Google

bauer, Berginspektor Ernst, Berginspektor Macco, Dir. Dr. Michels und Bergwerksdirektor Middeldorf besichtigten.

Am Abend wurde im festlich geschmückten Saale des Kremmlingschen Restaurants ein Festkommers zu Ehren des zweiten deutschen Kalitages, vom Kalisyndikat gegeben, bei welchem Herr Generaldir. Gräßner den Vorsitz übernahm.

Die vorzüglichen Vorbereitungen zu allen Veranstaltungen waren von den Beamten des Kalisyndikats, insbesondere von Herrn Dr. Krische und Herrn Bureauvorsteher Steinhagen übernommen worden; letzterer hatte auch für das Unterkommen der Festteilnehmer in den beschränkten Hotels in Staßfurt und Leopoldshall, sowie in Privatwohnungen Sorge getragen.

Am 13. Mai wurde zunächst um $9^1/_2$ Uhr eine Sitzung im neuen Sitzungssaale des Kalisyndikats abgehalten. Nach der Sitzung fanden eine Besichtigung der Agrikulturabteilung des Kalisyndikats und zur Erinnerung an den zweiten deutschen Kalitag photographische Aufnahmen statt.

Die Festteilnehmer versammelten sich alsdann auf dem Festplatze des Herzoglich Anhaltinischen Salzwerkes, wo vom Kalisyndikat Bier und Frühstück angeboten wurde. Von dort aus wurde das Senkungsgebiet besichtigt, und am Nachmittag vereinigte man sich zu einem Festessen im Kremmlingschen Restaurant.

Über die Besichtigungen, Ansprachen und Festreden erhalten die Teilnehmer einen besonderen Bericht. Von allgemeinem Interesse dürften aber die Verhandlungen der am 13. Mai im Kalisyndikat abgehaltenen Versammlung sein, welche im folgenden nach der stenographischen Niederschrift wiedergegeben sind.

Herr Dir. Dr. Scheithauer: Hochansehnliche Versammlung! Ich eröffne die heutige gemeinschaftliche Versammlung der Bezirksvereine Hannover und Sachsen-Anhalt des Vereins Deutscher Chemiker, die zugleich die Festsitzung des 2. Deutschen Kalitages darstellt. Ich heiße Sie, hochverehrte Gäste, sehr geehrte Herren vom Bezirksverein Hannover und verehrte Vereinsmitglieder herzlich willkommen. Ich danke Ihnen verbindlichst für Ihr Erscheinen und erkenne hieraus, welch großes Interesse Sie unsern beiden Bezirksvereinen entgegenbringen, und stelle mit Freude fest, daß die neu geschaffene Einrichtung der Abhaltung von Kalitagen Ihren Beifall findet, was Sie durch Ihr zahlreiches Erscheinen kund gegeben haben. Ich möchte der Herren von Hannover noch gedenken, und der Hoffnung Ausdruck geben, daß, abgesehen von der hohen wissenschaftlichen Bedeutung der Kalitage, durch diese die Beziehungen zwischen den Herren der beiden Bezirksvereine Hannover und Sachsen-Anhalt und den Herren der Kaliindustrie sich inniger gestalten, daß zwischen den beiden Bezirksvereinen Hannover und Sachsen-Anhalt sich ein freundschaftliches Verhältnis durch diese gemeinschaftlichen Versammlungen entwickelt, so daß wir uns gegenseitig nicht mehr als Gäste betrachten, sondern als zusammengehörig fühlen. Mögen die Kalitage alle die Erwartungen erfüllen, die an sie geknüpft sind, möge insbesondere der heutige zweite Kalitag alle Teilnehmer voll befriedigen, und möge er insonderheit der Kaliindustrie selbst zum Segen gereichen. Das wünsche ich von Herzen.

Anregung und Vorschläge zur wissenschaftlichen Erforschung der norddeutschen Kalisalzlager.

Herr Prof. van't Hoff: Hochgeehrte Versammlung! M. H.! Ich habe in erster Linie zu danken für die Gelegenheit, die mir der Vorstand geboten hat, hier das Wort zu ergreifen über eine Sache, die mir sehr nahe liegt, aber dennoch will ich vorausschicken, daß es sich nicht handelt um eine sogenannte oratio pro domo. Was ich hier befürworten möchte, das ist wesentlich eine Anregung, die ausgegangen ist vom Kollegen Rinne, und so will ich denn zunächst über die historische Entwicklung dieser Vorschläge, die ich gedruckt Ihnen vorlegte, ein paar Worte verlieren. Es war im Dezember vorigen Jahres, daß Prof. Rinne dem Herrn Prof. Precht folgendes Schreiben zugehen ließ:

> „Ist wohl in diesen Ferien Gelegenheit, mit Ihnen und Herrn Prof. Dr. van't Hoff den Plan einer Petrographie der Kalisalzlager zu besprechen? Ich käme gern dazu nach dort, zumal Sie mir freundlichst gestatteten, Ihr Werk ein wenig genauer zu studieren, als es bei den früheren Besichtigungen mit Studenten möglich war. Das möchte ich dann gern tun".

Nun hatte ich damals vor, gerade im Laufe des Dezembers Staßfurt zu besichtigen und zwar zu wiederholten Malen, und dies wurde telegraphisch Prof. Rinne mitgeteilt; so fand dann auch hier im Dezember die erste Besprechung statt über die jetzt vorliegenden Pläne. Diese Besprechung erfolgte in der Wohnung des Prof. Precht mit Herrn Precht in Gegenwart des Herrn Geheimrats Schreiber und des Herrn Generaldir. Gräßner. Dann hatte zur Weiterentwickelung der Pläne Prof. Precht im Januar eine Besprechung mit Kommerzienrat Dr. Hans Hauswaldt in Magdeburg, um zu erfahren, ob er bereit sei, die etwa herzustellenden Dünnschliffe mit photographischem Druck zu vervielfältigen, also ob er bereit sei, mit uns mitzuwirken, was von Herrn Hauswaldt, soweit es seine Zeit gestatten würde, bereitwilligst zugesagt worden ist. Wir haben uns dann näher brieflich über die Angelegenheit verständigt und sind zu dem Vorschlag gekommen, der Ihnen nun hier in Druck überreicht wurde.

[1]) Leitsätze zur Begründung eines Vorschlages zur wissenschaftlichen Erforschung der norddeutschen Kalisalzlager.

1. Die norddeutschen Salzablagerungen bilden eine Formation, welche bis jetzt einzig dasteht, und welche durch den zur Gewinnung der Salze betriebenen intensiven Abbau teilweise als Dokument zu verschwinden droht.

2. Die Bildung derartiger Meeresausscheidungen hat in chemischer Beziehung eine weitgehende experimentelle Bearbeitung erfahren, erschöpfender wohl, als es bis jetzt für eine andere geologische Formation möglich war.

3. Die Salzformationen sind in mineralogischer und geologischer Hinsicht bis jetzt noch nicht hin-

Digitized by Google

Der ursprüngliche Plan des Herrn Prof. Rinne — vielleicht wird er selbst das Weitere ausführen — erstrebte wesentlich die geologisch-mineralogisch-petrographische Durchforschung der Kalisalze. Dieser Gedanke fand nicht nur eine günstige Aufnahme, sondern zeigte sich sofort entwicklungsfähig. Eins stand nämlich unserer Meinung nach fest, daß derartige Untersuchungen nur fruchtbar sein können, wenn sie mit der chemischen Hand in Hand gehen, und so wurde auch die Chemie mit herangezogen. Dann aber entwickelt sich allmählich dieser Gedanke:

Wenn nun einmal die Salzlager von neuem petrographisch, mineralogisch, geologisch und chemisch erforscht werden, dann wäre es doch schade, das dazu erforderliche Material schließlich verloren gehen und die so gut untersuchten Objekte in einer Ecke einer großen Sammlung verschwinden zu lassen, und so tauchte der Gedanke auf, vielleicht könnten wir etwas Bleibendes schaffen, indem wir hinzielen auf die Gründung eines kleinen Museums, wo die Handstücke allerdings etwas anders aufbewahrt werden sollen, als gewöhnlich. Es sollen ja nicht nur etikettierte Objekte vorliegen, sondern die Stücke sollen das Resultat der Untersuchung schriftlich mit sich haben, und daneben soll möglichst durch Profile angegeben werden, wo diese Handstücke gefunden sind. Ich glaube kaum, daß es nötig ist, zu begründen, weshalb etwas Derartiges von hoher Bedeutung genannt werden kann.

Die Salzlager, wie Sie alle wissen, bilden eine ganz einzige Formation, sie existiert nur hier in Norddeutschland; in Amerika ist bis jetzt kein Kali gefunden und auch anderswo — soviel ich weiß — nicht. Dazu kommt, daß diese einzige geologische Formation, wenn die Pläne des Herrn Prof. Rinne sich verwirklicht haben, die bestdurchforschte sein wird: die chemische Grundlage für die Durchforschung ist gegeben; wenn nun auch mineralogisch-petrographisch dies alles untersucht sein wird, dann hat man es mit einer geologischen Formation zu tun, die besser untersucht ist, die ein größeres Interesse bietet, als eine andere, und die dennoch durch den Abbau verloren zu gehen droht. Und so möchte ich Ihnen, was Sie wohl besser wissen als ich, vor Augen führen, wie dieser Abbau fortschreitet. Ich entnehme aus der 6. Auflage des Werkes von Prof. Precht die Daten:

Im Jahre 1890 waren nur 7 Kaliwerke da, 10 Jahre später, im Jahre 1900, hatte sich die Zahl verdoppelt auf 15, jetzt, noch nicht volle 7 Jahre später, hat sie sich wiederum verdoppelt, es sind jetzt 34 betriebene Kaliwerke und weit mehr als 100 Bohrgesellschaften. Man sieht also, es geht mit ansteigender Geschwindigkeit, und die so überaus wichtige geologische Formation droht verloren zu gehen, zu verschwinden, ohne etwas zurückzulassen. Und so geht denn unser Vorschlag dahin, die Dokumente, die zwecks dieser Untersuchungen gesammelt werden und in der angegebenen Weise untersucht sind, aufzubewahren, damit für alle Zeit dasjenige, was sonst von der Bildfläche verschwinden würde, sich erhält und zwar in einer ganz neuen Form — ein Museum mit Handstücken und Profilen, gewissermassen eine Zentrale. Von dort aus, denke ich mir, können verschiedene Institute, höhere Anstalten usw. Doubletten bekommen mit entsprechenden Profilen und mit Angaben der Resultate der betreffenden Untersuchungen.

Wie wichtig diese Untersuchungen sein können, zeigt sich dadurch, daß so viel des Untersuchenswerten jetzt verloren geht. Noch heute Morgen hatte ich zufällig im Zug ein Gespräch mit einem Herrn, der mir eine ganz interessante Beobachtung mitteilte. Im Sylvinit sei ihm ein Gas begegnet, das offenbar nicht nur Wasserstoff war, denn es hatte einen Geruch, Schwefelwasserstoff war es aber auch nicht, ich dachte an Phosphorwasserstoff. Nun! So etwas müßte doch festgestellt werden. Wie es jetzt geht, wird das Material fortgeworfen und ist für alle Zeiten verloren. Hätten wir eine Zentrale, nicht nur Museum, sondern eine damit verbundene Einrichtung für chemisch-mineralogische Untersuchungen, dann wäre es ein Einfaches gewesen, diese Probe hinzusenden, wo sie hätte gründlich untersucht werden können, und so gibt es so Manches. Ich denke auch an die Radioaktivität.

Eine Sache ist vielleicht auch noch von Wichtigkeit, allerdings mehr vor chemischem Interesse. Wie Sie wohl auch mit mir der Meinung sein werden, daß die anorganische Chemie jetzt eine allmählich ansteigende Bedeutung erhalten hat, wird es auch wieder dieser anorganischen Chemie zu gute kommen, wenn diese anorganischen Objekte, die in den Kalisalzlagern vorliegen, untersucht werden; eben dort gibt es so viele Anhaltspunkte für anorganische Probleme.

Noch eins habe ich zu erwähnen. Vor einigen Jahren besuchte mich Herr Prof. Gilmann aus Washington. Derselbe bereiste im Namen der

reichend unter Zuhilfenahme der neueren Hilfsmittel, wie sie z. B. die Herstellung und Untersuchung von Dünnschliffen an die Hand gibt, erforscht worden.

4. Die betreffende Salzablagerung ist auch chemisch bis jetzt nicht unter Hinzuziehung der neueren wissenschaftlichen Errungenschaften, z. B. Trennung der einzelnen Mineralien, Radioaktivität und dgl. systematisch bearbeitet.

5. Die Carnegie-Institution in Washington hat eine synthetisch-geologische Untersuchung der plutonischen Gesteine in Angriff genommen, welche in mancher Hinsicht mit der Verfolgung der neptunischen Bildungen (unter denen die Salzlager wohl die chemisch wichtigsten und leichtest zugänglichen sind) Hand in Hand gehen könnte.

6. Die vorstehend erwähnten Tatsachen lassen es wünschenswert erscheinen, daß eine Zentralstelle geschaffen wird, in der vorläufig die wichtigeren Dokumente auf dem Gebiete der Salzablagerungen gesammelt, systematisch geordnet und mineralogisch, geologisch, sowie chemisch untersucht werden. Mit diesen Arbeiten, welche etwa 5 Jahre beanspruchen dürften, könnte die Vorbereitung zur Aufstellung von Sammlungen aus den norddeutschen Salzlagern in einem kleinen Museum verbunden werden. Zugleich erscheint es zweckmäßig, die auf die Salzablagerungen usw. bezügliche Literatur möglichst vollständig zu beschaffen und zusammenzustellen.

Staßfurt-Leopoldshall,
den 12. und 13. 5. 1906.

Digitized by Google

großen Carnegie Institution Europa, und seine Aufgabe war, bei verschiedenen Gelehrten anzufragen, welche Probleme jetzt auf das Programm gebracht werden könnten. Ich habe ihm vorgeschlagen, man sollte die plutonischen Gesteine bearbeiten in einer Weise, wie ich die Staßfurter Salze, also eine neptunische Formation, bearbeitet habe. Er bat mich, diese Vorschläge schriftlich weiter auseinanderzuführen. Das habe ich getan, dann habe ich nichts mehr von der ganzen Angelegenheit gehört, bis ich auf einmal Besuch bekommen habe von Prof. Dr. Day-Washington, der mir mitteilte, daß Carnegie für diese Untersuchungen eine große Summe bewilligt habe, und jetzt wird dort gearbeitet genau in dem Sinne, wie ich es damals vorschlug.

Nun, diese Untersuchungen, die von Prof. Rinne geplant sind, haben mit dem Carnegieschen Unternehmen viel gemeinschaftliches, und so wäre vielleicht jetzt der geeignete Zeitpunkt, etwas derartiges einzuleiten. Man könnte mit der Washington Carnegie Institution Hand in Hand gehen, und Dr. Day, der mich besuchte, war sofort bereit, in dieser Weise zusammenzuwirken.

Wir wollen aber nicht allzuweit auf einmal gehen, das Museum soll ein Zukunftsplan sein, als Einleitung dazu dachten wir uns eine vorläufig 5jährige Zeit, die Gründung also einer Zentrale, einer Sammelstelle, wo die Mittel zur Untersuchung — chemisch, mineralogisch, petrographisch — vorhanden sind, und dann wird sich nach 5 Jahren zeigen, ob so viel zusammengebracht wird, daß sich die Ausdehnung zu einem Museum lohnt.

Was die dazu nötigen Fonds anbelangt, so glaube ich kaum, daß das eine Schwierigkeit bieten wird. Ich habe die Überzeugung, daß von wissenschaftlicher Seite die Sache wichtig ist, und ich weiß auch, wissenschaftliche Korporationen werden ganz gern bereit sein, beizutragen, und ich darf auch wohl als feste Überzeugung aussprechen, daß die Berliner Akademie sich dem Plane warm anschließen wird. Was dann die Herren Industriellen anbetrifft, die vielleicht das wissenschaftliche Interesse nicht so weitgehend haben, die werden doch, glaube ich, mit ruhigerem Gewissen das Kali abbauen, wenn sie dadurch nicht eine einzige geologische Formation zugrunde richten, sondern mitwirken an der Gründung einer Sammelstelle, die vielleicht ein Modell für alle Zeiten sein kann. (Bravo!)

Prof. Dr. F. Rinne: M. H.! Herr Geheimrat van't Hoff hat auf meine Bitte nicht nur in seinem eigenen Namen, sondern auch gleich in meinem die in Rede stehende gute Sache einer Weiterführung der wissenschaftlichen Erforschung deutscher Kalisalzlagerstätten erörtert, eine Angelegenheit, die wir, im Vertrauen auf Mitarbeit der Fachgenossen in Mineralogie, Geologie und Chemie sowie in der Hoffnung, daß auch die Praktiker den Plan unterstützen werden, zu fördern gedenken.

M. H.! Nachdem Herr van't Hoff Ihnen unseren Plan eindringlich empfohlen hat, kommt es mir fast wie Eulen nach Athen tragen oder aktueller gesagt wie Kalisalz nach Staßfurt bringen vor, wenn ich im selben Sinne das Wort ergreife. Ich bilde mir nicht ein, die Darlegungen meines Herrn Vorredners vertiefen zu können, vielleicht kann ich aber versuchen, sie von meinem mineralogisch-geologischen Standpunkte aus etwas zu erweitern.

M. H.! Je länger und je eingehender unser norddeutsches Land wissenschaftlich erforscht ist, um so mehr hat es sich herausgestellt, daß sein steinerner Untergrund von außerordentlich großem Interesse ist. Ich will einmal von mineralogisch und petrographisch rein wissenschaftlichen Verhältnissen absehen, in welcher Hinsicht ja Namen wie St. Andreasberg, Clausthal, Mansfeld, Staßfurt, Lüneburg u. a. auf der ganzen Erde für klassische gelten, ich will vielmehr vor allem die geologischen Umstände in Betracht ziehen.

In geologischer Hinsicht sind durch wissenschaftliche Erforschung des mittel- und norddeutschen Bodens Ergebnisse erzielt, die in ihrer Großartigkeit auch jeden Nichtfachmann, wenn er nur Freund der Natur ist, überraschen, und die auch praktisch von hoher Bedeutung sind. Und gerade an den Nichtfachmann in Geologie möchte ich mich hier wenden. Er erfährt von einem mannigfachen Wechsel von Land und Meer in den alten Tagen unserer Heimat, er erhält Kunde von einem gewaltigen, hochragenden Gebirge, das sich zur längst entschwundenen Carbonzeit durch unser Land in alpinem Bogen erstreckte: es ist verschwunden, seine Stümpfe nur stecken im Erdboden, überlagert von Meeresabsätzen. Man berichtet ihm von weit ausgedehnten Sumpflandschaften, deren aufgespeicherte und umgewandelte Holzvorräte unsere Steinkohlen des Carbons, der unteren Kreide und die Braunkohlen des Tertiärs sind. Er hört von einer weiten Wüste, die sich an Stelle unseres jetzigen Norddeutschlands erstreckt haben soll, von großen vulkanischen Ereignissen zu verschiedenen geologischen Perioden, von einer gewaltigen Lage Eis, die wie jetzt das Inlandeis über Grönland unser Land zur Diluvialzeit unter sich begrub, und dessen Glacialschutt das ältere Gebirge wie unter einem Riesenteppich noch jetzt verhüllt. Kurzum eine Fülle für jedermann interessanter und für viele praktisch wichtiger Ergebnisse hat die geologische Erforschung unseres Landes geliefert.

Und wohl eine der merkwürdigsten Vorstellungen, die man sich von unserer Heimat machen muß, ist die, daß einst, wo jetzt Berg und Tal, Berg und Feld wechseln, Städte und Dörfer liegen, daß sich dort zur Zechsteinzeit ein großer Salzsee ausdehnte, der zur Bildung unserer Riesenvorräte an Steinsalz und Kalisalz Veranlassung gab.

In der Tat sind es also ganz außerordentlich merkwürdige, wissenschaftlich hoch interessante und in praktischer Hinsicht vielfach bedeutsame Ergebnisse, zu denen die geologischen Untersuchungen geführt haben.

Das Zusammenwirken vieler ausgezeichneter Forscher hat solche Resultate zu Wege gebracht. Mente et malleo: Es bedurfte manchen Überlegens, manchen Hammerschlages und manchen Wanderschrittes, ehe das oben Angedeutete aus dem steinernen Buche der Erde herausgelesen wurde.

Es ist hier nicht der Ort, all die wissenschaftlichen Arbeiter zu würdigen, die sich durch ihre Untersuchungen norddeutschen Bodens unvergängliche Denkmäler gesetzt haben: E. Beyrich, die Gebrüder Römer, Hofmann, Lossen, Beushausen und manche andere, die nach reicher Arbeit in dem Boden ruhen, dessen Erforschung ihr Lebensziel war, die Engländer

Digitized by Google

Sedgwick und Murchison, dann Laspeyres, Kayser, Bücking, Koch, Denckmann, Beyschlag, Wahnschaffe, Keilhack, Zimmermann und viele andere, zuletzt und nicht zum wenigsten Prof. v. Koenen, einen der reichstverdienten, der zur Aufklärung der oft sehr schwierigen tektonischen Verhältnisse Mittel- und Norddeutschlands nicht nur im einzelnen, sondern auch in Heraushebung der leitenden Gesichtspunkte Außerordentliches geleistet und weiterhin gezeigt hat, daß unsere norddeutsche Heimat in paläontologischer Hinsicht einen Reichtum in sich birgt, wie man ihn sich früher nicht hat träumen lassen.

Wenn nun aber ein Land sich in so hohem Grade naturwissenschaftlich interessant und technisch wertvoll erweist, so ist es eine Pflicht, die wissenschaftlichen Kenntnisse mehr und mehr zu vertiefen, einmal des Idealen wegen, um die klare, reine naturwissenschaftliche Wahrheit zu fördern, das andere Mal im Hinblick auf das Nützliche, auf die praktischen Erfolge, die bei geologischen Forschungen noch niemals ganz ausgeblieben sind.

Es ist in hohem Grade segensreich, daß durch Mitglieder der staatlichen Anstalten, wie der geologischen Landesanstalten, der Universitäten, Bergakademien und technischen Hochschulen, sowie durch viele sonstige Mitarbeiter die Geologie unseres Landes gepflegt wird.

Was die mineralogisch-geologische Erforschung unserer Kalisalzlagerstätten anlangt, so ist durchaus anzuerkennen, daß vieles und zum Teil Großes bereits geschehen ist. Ich möchte das ganz besonders betonen. In dem Sinne sind wir den Forschern dankbar, die zum Teil bald nach der bergmännischen Erschließung der Staßfurter Lagerstätte ihre wissenschaftliche Tätigkeit unseren eigenartigen Kalisalzvorkommnissen zuwandten. Ich nenne vor allem Bischof, dem wir die Kenntnis des Aufbaues vom Staßfurter Lager verdanken, dann Ochsenius, der die Entstehungsgeschichte der Kalisalze unter Zugrundelegung und Weiterausbau der bekannten Miller-Lyellschen Vorstellungen über Salzbildungen in Meeresbuchten erörterte, Prof. Precht, den hochverdienten Erforscher vieler interessanter Verhältnisse der Staßfurter Salze, der auch so oft anderen Forschern wertvolle Anregungen gegeben hat. Manche Einzeluntersuchung wurde veröffentlicht, nicht selten chemisch sowie mineralogisch-geologisch von großem Interesse, und vieles wurde in dem bekannten Werke: „Deutschlands Kaliindustrie" zusammengefaßt.

Bedeutsame Anregungen gab Joh. Walther, der zur Aufklärung der Bildungsweise unserer Salze auf die Ablagerungen in den abflußlosen Gebieten der Wüsten eindringlich hinwies. Ein besonders mächtiger Impuls ging aber von Prof. van't Hoff aus, der im Verein mit seinen Schülern in bewunderungswürdiger Art die chemische Entstehungsgeschichte der Kalisalze durch physikalisch-chemische Untersuchungen klar legte. Seine Erfahrungen konnte er in einem ziemlich einfachen Schema zusammenfassen, das wirklich konzentrierte Weisheit ist wie die Konstruktionszeichnung eines Ingenieurs oder gleich einer geologischen Karte, in der die Summe der geologischen Erfahrung klar, kurz und bündig niedergelegt wird. Wer sich durch die Linien und Flächen seines Modells hindurchgearbeitet hat, gewinnt einen vollendeten Einblick davon, wie die Kristallisation der Meeressalze in qualitativer und quantitativer Hinsicht bei Annahme bestimmter Temperaturen verläuft. Die große Arbeit van't Hoffs naht sich ihrem Abschluß. Die Chloride und Sulfate von Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium sind untersucht. Hoffen wir, daß der unermüdliche Forscher auch bei den Boraten über den großen Berg der Schwierigkeiten bald hinweg gelangt.

Durch alle die früheren Arbeiten und durch van't Hoffs geniale Erläuterungen ist nun eine Grundlage für viele wissenschaftliche Forschungen und ein Schlüssel zur Erklärung bereits bekannter Tatsachen gegeben. Es ist auch ein Boden geschaffen, auf dem für die Praxis Erfolge erblühen können, z. B. durch van't Hoffs Darlegungen für die technisch-chemische Bearbeitung der Kalisalze.

Wie jede wissenschaftliche Tat neue Fragen auftauchen und alte in neuem Licht erscheinen läßt, so auch hier. Die bereits glücklich vollendeten chemischen, mineralogischen und geologischen Untersuchungen sind die Aussaat für spätere Früchte, die aber nur durch erneute Arbeit zur Reife gebracht werden können.

Vieles ist noch zu untersuchen nicht nur in chemischer, sondern auch in mineralogischer, petrographischer und geologischer Hinsicht. Es sind noch vielversprechende Forschungen anzustellen an unseren Salzen

1. als mineralogischen Individuen;
2. zur Aufklärung ihres petrographischen Verbandes innerhalb der einzelnen Schichten, die jeweils Zeugen einer in sich abgeschlossenen Bildungsperiode sind, und
3. zur näheren Kenntnis ihrer geologischen Vereinigung zur großen Lagerstätte.

Am meisten ist schon in mineralogischer und geologischer Hinsicht geschehen. Petrographisch aber sind unsere Salze kaum gewürdigt im Gegensatz zu vielen anderen Gesteinen, die eine weit unbedeutendere Rolle in der Natur spielen als sie. Man hat sich da mit Vorliebe und wegen der leichteren Art der Mineraluntersuchung auch mit gewissem praktischen Recht der Bevorzugung zunächst den Eruptivgesteinen zugewandt und sich gewöhnt, in den Sedimenten eine minderwertige Sippe zu sehen. Bezüglich der „Salze" hat man keine Ursache zu dieser Geringschätzung, ja wie die van't Hoffschen Untersuchungen gezeigt haben, hat man bei ihnen am ehesten Gelegenheit, die großen Gesetze der Bildung der Gesteine zu erfahren, die doch das Endziel der Forschung sind. Auch tut man Unrecht, in Erstarrungsgesteinen und Ausscheidungssedimenten etwas grundsätzlich Entgegengesetztes zu sehen. Zwischen Schmelzfluß und Lösung ist kein sonderlicher Unterschied. Dieselben Gesetze beherrschen beide. Gerade durch das Studium der Lösungen lassen sich Vergleichspunkte für die viel schwieriger zu behandelnden natürlichen Schmelzflüsse gewinnen.

Wenn nun auch durch die van't Hoffschen Untersuchungen die Hauptsache bezüglich

Digitized by Google

der Entstehung der Kalisalze bereits getan ist, so muß man bedenken, daß seine Darlegungen vor allem erst einmal die theoretische Grundlage schaffen sollten. In Praxis ist die Bildung der Salzabsätze so zugegangen, daß die Bildungsbedingungen jeweils um gewisse Mittellagen schwankten, was sich petrographisch in der vielfachen Schichtung der Ablagerungen ausdrückt. Wie es also in Wirklichkeit im einzelnen zugegangen ist, muß zum großen Teil und zwar an der sicher führenden Hand der Ideen van't Hoffs herausgebracht werden.

Ausgezeichnetes ist bereits in bezug auf die Erforschung des geologischen Aufbaues der Kalisalzlagerstätten geschehen. Doch ist zu hoffen, daß noch manches neue lehrreiche Profil gezeichnet wird, das Aufschluß gibt von der großen Geschichte der Bildung der Kalisalzlagerstätten zur Zechsteinzeit und in vielleicht noch jüngeren geologischen Perioden, von den Dislokationen der Lagerstätten durch die gebirgsbildenden Kräfte und von den Vorgängen der Umwandlung durch Gewässer, die Zutritt zum Salz fanden.

Wie gesagt, vieles ist geschehen, vieles muß noch getan werden, und es ist Zeit, an die Arbeit zu gehen. Ich will hier nicht wiederholen, was Herr Geh. Rat van't Hoff Ihnen vorhin eindringlich vorgeführt hat. Er hat schon darauf hingewiesen, daß sehr leicht Versäumnisse gemacht werden können, daß kennzeichnende gesammelte Stücke verderben, daß Aufschlüsse verfallen, daß Bergwerke ersaufen können. Ohne Zweifel ist schon manches verloren, aber es ist noch nicht zu spät, der Pflicht nachzukommen, für die Wissenschaft zu tun, was geschehen kann, und die Verbindung zwischen Praxis und Wissenschaft zu pflegen.

Selbstverständlich ist es nur durch Zusammenwirken vieler möglich, die großen Aufgaben zu lösen. Und so sind wir denn vor Sie hingetreten, um Sie zu bitten, kräftig an der weiteren wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten zu helfen.

Sie werden denken, das soll heißen, tut vor allem Geld in den Beutel der Wissenschaft. In der Tat werden wir im Interesse der in Rede stehenden guten Sache an Vereinigungen, die es können, mit der Bitte herantreten, das zu bewilligen, was nicht nur zum Kriegführen dreimal nötig ist, insbesondere dann, wenn der schöne Plan verwirklicht werden soll, ein kleines Museum zu begründen, das für alle Zeiten Zeugnis ablegt von der Erschließung unserer Salzschätze. Vor allem aber bitten wir Sie jetzt, mit Rat und Tat insofern zu helfen, als Sie wissenschaftliche Untersuchungen in den Ihnen unterstehenden Werken gestatten, daß Sie auf interessante Funde aufmerksam machen bzw. sie selbst studieren, sie nach Möglichkeit erhalten oder von ihnen Proben, Abbildungen, Abmessungen nehmen u. dgl.

Ein jeder, der wissenschaftlich zu forschen versteht und Interesse am Kalisalz hat, sei zur Mitarbeit eingeladen.

M. H.! Auch unsere Ihnen in den allgemeinen Zügen vorgeführten Bestrebungen reihen sich, wie ich meine, einem großen Zuge unserer Zeit ein. Unverkennbar kommen sich Wissenschaft und Praxis näher. Früher marschierten Wissenschaftler und Praktiker oft sich nicht berührende, ja außer jeder Sehweite voneinander liegende Wege, und die den Ernst der Sache mit Humor behandelten sagten wohl mit einiger Übertreibung: erstens gibt es Leute vom Leder, die könnens machen, aber verstehens nicht. Dann gibt es Leute von der Feder. Die verstehens, können es aber nicht machen. Auch die im Scherz einst hinzugefügte dritte Gruppe will ich nicht verschweigen: die Chemiker, von denen man meinte, die verstehens nicht und könnens auch nicht machen.

M. H.! Wie ist das nun sehr viel anders geworden! Trügen die Zeichen nicht, so wird sich in der neuen Zeit alles in dem Sinne weiter entwickeln, daß Wissenschaft und Praxis sich gegenseitig mehr kennen lernen, schätzen und fördern.

Möge auch der in Rede stehende Plan einer Weiterführung der Erforschung deutscher Kalisalzlagerstätten sein Teil dazu beitragen.

Herr Geh. Bergrat Schreiber: M. H.! Ich meine, es kommt nun darauf an, wie sollen die Mittel aufgebracht werden? Selbstverständlich werden die sehr interessanten Untersuchungen auch Geld kosten, und ich glaube, daß zu dem, was Herr Prof. van't Hoff schon erwähnt hat, nämlich daß die Akademie der Wissenschaften Beiträge geben könnte, das auch hinzugefügt werden kann: die Kaliindustrie als solche, insbesondere ihr Organ, das Kalisyndikat, in dessen Räumen wir uns heute befinden, hat auch ein aktuelles Interesse an der weiteren wissenschaftlichen Durchforschung der Kalilagerstätten. Das Syndikat wird sich jedenfalls auf Antrag auch bereit finden lassen, eine angemessene Summe jedes Jahr zu bewilligen. Es ist vorhin in dem Kreise der vorläufigen Kommission als die Meinung des Herrn Prof. Dr. Precht ausgesprochen worden, daß vielleicht 10 000 M auf 5 Jahre genügen würden, um die zunächst erforderlichen Arbeiten durchzuführen. Nun ist das Syndikat als solches ja nicht in der Lage, auf 5 Jahre Verfügung zu treffen; aber solange es besteht — und wir hoffen ja, daß es nicht nur 5 Jahre, sondern in irgend einer Form noch sehr viel länger bestehen wird — wird es wohl sehr gern bereit sein, mindestens die Hälfte des Betrages auf seine Schultern zu nehmen. Ich glaube, das Syndikat würde ersucht werden können, einen Beitrag von 6000 M jährlich zur Verfügung zu stellen. Die Akademie der Wissenschaften wird ebenfalls wohl 1000 M beitragen, und andere Institute werden sich vielleicht auch noch bereit finden, den Rest zu decken. Wir wollen keinen Beschluß von Ihnen erbitten, wir wollen bloß das Bild vervollständigen; was von wissenschaftlicher Seite vorgeführt worden ist, wollen wir nach der praktischen Richtung hin beleuchten. Also, wir sollen unsern Beifall dem ganzen Projekt zollen und unsererseits jeder einzelne, soweit er kann, das Seinige tun zur Aufbringung der Mittel.

Dann würde es sich darum handeln, einen Kreis von Männern zu bestimmen, die vorläufig die Förderung dieser Angelegenheit in der Hand haben. Daß die Herren Prof. Rinne und van't Hoff darin sein müssen, ist Ihnen ohne weiteres geläufig. Mir sind vorhin von anderen Seiten noch einzelne Herren genannt worden, welche zu bitten wären, an dem Plan sich zu beteiligen. Ich will die

Digitized by Google

Namen verlesen: also außer den Herren Proff. van't Hoff und Rinne die Herren Generaldir. Gräßner, Prof. Dr. Precht, Prof. Dr. von Koenen, Geheimrat Klein-Berlin, Geheimrat Branco-Berlin, Dr. Hauswaldt-Magdeburg, Dr. Jänicke; von Männern aus der Praxis Oberbergrat Gante, Dir. Bongardt, Bergrat Neubauer, Bergwerksdir. Vogelsang, Bergrat Gröbler, Oberbergrat Fischer und Dr. Löwe, der Geschäftsführer des Vereins der Deutschen Kali-Interessenten. Das sind im ganzen 17 Herren, denen Kooptationsbefugniss beizulegen wäre. Ich kann weiter nichts tun, als Ihnen anheimzugeben, sich mit diesem Programm vorläufig einverstanden erklären zu wollen, und es den Herren, die hier genannt sind, zu überlassen, wegen Weiterführung der Frage selbst zu beraten und vielleicht an späteren Kalitagen uns weiteres vorzulegen.

Herr Prof. van't Hoff: Da wäre es wohl erforderlich, daß wir zuerst Herrn Geheimrat Schreiber kooptierten.

Herr Geh. Bergrat Schreiber: Mein Name ist allerdings auf der Liste bereits verzeichnet, ich habe nur übersehen, ihn vorzulesen. (Heiterkeit.)

Herr Dr. Scheithauer: Da kein Widerspruch erfolgt, nehme ich an, daß Sie alle mit den Vorschlägen einverstanden sind, und ich bitte diejenigen der vorgeschlagenen Herren, die hier zugegen sind, ihrem Einverständnis Ausdruck zu geben, daß Sie die Wahl zu der festgesetzten Kommission annehmen. Da keiner der Herren das Wort nimmt, so gilt die Wahl als angenommen und die Kommission als bestehend.

Herr Dr. Zimmermann:

M. H. Ich bin Mitglied der Königlichen Geologischen Landesanstalt zu Berlin und rede zwar nicht im amtlichen Auftrage, aber, wie ich glaube, im Sinne meiner Behörde.

Ich kann Ihnen mitteilen, daß wir eine solche Zentralstelle, wie Sie sie jetzt planen, nicht in dem vollen Umfange, aber zu einem großen Teile schon in unserer Geologischen Landesanstalt verwirklicht haben. Wir haben seit einer längeren Reihe von Jahren schon alles, was sich auf die geologische Seite der Erforschung der Salzlagerstätten bezog, gesammelt, soweit wir es nur erlangen konnten. Allerdings haben wir dabei vor allen Dingen unser Augenmerk auf die Bohrunternehmungen, erst in letzter Zeit auch mehr auf die Bergbauaufschlüsse gerichtet.

Wir haben dadurch eine außerordentlich große Sammlung von mehr oder minder eingehenden Bohrprobenfolgen nebst Schichtverzeichnissen aus, ich weiß nicht wie vielen, hundert Tief- und Flachbohrungen zusammengebracht, und es ist jetzt eine Veröffentlichung von seiten unserer Landesanstalt geplant über die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Tiefbohrungen. Es wird ein umfangreiches Tabellenwerk werden, von dem ein großer Teil noch im Laufe dieses Jahres erscheinen wird. Sie werden daraus ersehen können, wie die ganze Sache geplant ist.

Wird auch nun in diesen Tabellen allein das geologische Moment betont, insbesondere die Reihenfolge der einzelnen Schichten und Formationen festgestellt, und wird also die chemisch-mineralogische Seite darin weniger zum Ausdruck kommen, so bedarf es doch wohl keiner weiteren Begründung, daß die unerläßliche erste Grundlage für alle weiteren Untersuchungen, die von anderer Seite geplant werden mögen, nur die Feststellung der geologischen Verhältnisse sein kann und muß.

Wir haben aber nicht unterlassen, unser Augenmerk auf die mineralogische Seite zu richten und haben in unseren Sammlungen auch alle mineralogisch oder petrographisch bedeutungsvollen Proben aus den von uns untersuchten Tiefbohrungen aufbewahrt. Sind bisher darüber noch keine Veröffentlichungen erfolgt, so besagt das nicht, daß wir nicht ein ganz ansehnliches Material dieser Art haben.

Wir haben leider oft mit einer großen Schwierigkeit insofern zu kämpfen gehabt, als sehr viele Bohrunternehmer uns ihr Material nicht zur Verfügung gestellt haben, indem sie glaubten, es sei bei uns vor Veröffentlichungen nicht sicher, trotzdem der Wunsch auf Geheimhaltung ausgedrückt sei. Ich kann aber diesen sämtlichen in Betracht kommenden Gesellschaften hier öffentlich versichern, daß dieses Material bei uns so lange geheim bleibt, wie es gewünscht wird, und daß uns bei dem Streben nach möglichst frühzeitiger Kenntnisnahme der Schichtverzeichnisse und der Bohrproben ganz allein der Wunsch leitet, die Bohrergebnisse sachverständig, sorgfältig und unparteiisch zu einer Zeit festzustellen, wo es noch nicht zu spät ist, damit die Wissenschaft und die Praxis der Zukunft sich nicht über das gänzliche Fehlen einer Kunde über dies und jenes, doch meist mit so großen Kosten niedergebrachte Bohrloch zu beklagen oder mit einem Schichtverzeichnis zu begnügen hat, wo etwa, wie ich es erlebt habe, Anhydrit mit Grauwacke, und Wellenkalk mit Anhydrit verwechselt ist.

Es haben zwar auch andere Staatsinstitute und Hochschulen, z. B. wohl die Universitäten Göttingen und Halle und die technischen Hochschulen zu Hannover und Braunschweig sich eifrig um die Untersuchung von Tiefbohrergebnissen bemüht und ich weiß nicht, wie groß das Belegmaterial ist, das sie dabei gesammelt und aufbewahrt haben. Aber ich glaube behaupten zu dürfen, daß sie mit unserer Sammlung und unserem Archiv in Berlin sich kaum werden messen können.

Ich möchte darum an dieser Stelle ein Wort dafür einlegen, daß die Geologische Landesanstalt zu Berlin, als die schon bisher am umfangreichsten tätig gewesene Sammelstelle für Tiefbohrergebnisse, nur immer noch mehr zur geologischen Untersuchung der Bohrungen herangezogen werde und ihr auch die von anderer zuverlässiger Seite festgestellten Bohrergebnisse, womöglich mit den beweisenden Bohrproben, vertrauensvoll mitgeteilt werden möchten.

Sie könnte dann — wozu sie meines Erachtens alles Anrecht hat — zu dem Mittelpunkte, der Zentralstelle, erklärt und erforderlichenfalls noch weiter ausgebaut werden, von der hier bisher gesprochen worden ist, und sie könnte dann veranlaßt werden, das bei ihr niedergelegte Material dem von Ihnen gewählten Ausschusse zu besonderen, namentlich zu anderen, nicht geologisch-stratigraphischen Unter-

Digitized by Google

suchungen zur Verfügung zu halten. Sie würde dies vermutlich auch gern tun.

Aber dazu halte ich es für unumgänglich erforderlich, daß auch die Geologische Landesanstalt als solche Mitglied wird der Kommission, die vorhin gewählt worden ist.

Herr Generaldir. Gräßner: M. H.! Bezüglich der finanziellen Frage ist es wohl selbstverständlich, daß das Kalisyndikat nicht zurückbleiben wird, wenn es gilt, diese wissenschaftliche Aufgabe zu fördern. Das Kalisyndikat ist schließlich doch immer die Zentrale für derartige Sachen, trotzdem sich der Verein der deutschen Kaliinteressenten begründet hat und ich meine, daß das Kalisyndikat zusammen mit jenem Verein, dessen Vorsitzender, Herr Bergrat Neubauer, neben mir sitzt, die Pflicht haben, diese so notwendigen Bestrebungen zu unterstützen. Ich persönlich begrüße die Anregung von Herrn Prof. van't Hoff, Herrn Prof. Rinne und Herrn Prof. Precht aufs lebhafteste. Ich freue mich, ganz besonders feststellen zu können, daß zurzeit die Aufnahme des so wichtigen Meßtischblattes Staßfurt durch Herrn Prof. Keilhack erfolgt. Es war dies ein jahrelanger Wunsch des Kalisyndikats; ich selber habe mir Mühe gegeben, darauf hinzuweisen, wie notwendig es ist, im gegenwärtigen Zeitpunkte diese Aufnahme zu vervollständigen. Dies um so mehr, als eine ganze Reihe von Persönlichkeiten vorhanden ist, die Schätze der Erfahrung hier in Staßfurt gesammelt haben. Ich erinnere an Herrn Geh. Bergrat Schreiber, Herrn Prof. Precht, Herrn Bergrat Neubauer. Außerdem sind noch eine ganze Anzahl von Herren hier, die sehr viel Erfahrung haben. Es wäre jammerschade, wenn diese verloren ginge, und ich freue mich, daß Herr Prof. Keilhack in seiner schwerbeschäftigten Zeit Gelegenheit gefunden hat, das Meßtischblatt Staßfurt in Angriff zu nehmen, und ich freue mich noch mehr, daß schon ein Teil des Meßtischblattes, wenigstens in den Vorarbeiten, erledigt ist.

Zum Schluß bitte ich nochmal alle diejenigen, die im Kalisyndikat etwa in Generalversammlungen usw. mitzusprechen haben, unsere Bestrebungen, die dahin zielen, unserer Kommission die nötigen Mittel zur Verfügung zu stellen, zu unterstützen.

Herr Geh. Bergrat Prof. von Koenen: Wir haben eine Menge Profile usw. von Bohrungen bekommen, auch Angaben über Bohrkerne, die wir selbst besichtigt haben, und die selbstverständlich, solange es gewünscht wird, sekret behandelt werden. Diese werden im nächsten Jahre der Kommission zur Verfügung stehen können. Auch glaube ich sicher, daß wir von der Geologischen Landesanstalt alles Wünschenswerte bekommen können.

Wir können ja selbstverständlich nicht auf das von Herrn Zimmermann Gesagte eingehen, ich möchte nur bemerken, daß die Kommission schließlich doch auch andere Zwecke wie die Geologische Landesanstalt verfolgt, so daß ich glaube, daß beide nebeneinander werden existieren können und werden existieren müssen.

Herr Dir. Dr. Scheithauer: Die Herren Mitglieder der Kommission, die gegenwärtig sind, werden die Liebenswürdigkeit haben, dies zu berücksichtigen.

Die Chemie im Dienste des Kalisyndikats.

Herr Generaldir. Gräßner: Vertreter der Wissenschaft und Industrie haben sich heute in unserem Handlungshause vereinigt, um hier ihre Kenntnisse von der Kaliindustrie zu erweitern. Dies Zusammenwirken von Wissenschaft und Industrie, von Wissenschaft und Handel, zeigt, wie der deutsche Kaufmann bestrebt ist, dasjenige, was deutsches Wissen erzeugt, in reale Werte umzusetzen.

Man rühmt dem deutschen Kaufmann nach, daß er es verstehe, sich einmal genau über die Bedürfnisse der Länder, nach welchen er seine Ware sendet, zu unterrichten, und daß er ferner bestrebt sei, seine Ware den besonderen Bedürfnissen der Länder, nach denen sie ausgehen, anzupassen. Aber noch mehr, der Kaufmann ist auch genötigt, sich ein klares Bild über die national-ökonomischen, finanziellen Verhältnisse der Exportländer zu bilden, und so führt seine Tätigkeit ihn mehr und mehr der national-ökonomischen Wissenschaft zu. Wir selber unterrichten uns, wie jeder zielvoll vorgehende Kaufmann, über die Bedürfnisse der Staaten, nach denen wir glauben, unsere Ware senden zu können. Wir prüfen, ob die Kulturverhältnisse des betreffenden Landes so weit vorgeschritten sind, um eine Anwendung unserer Salze zu gestatten; wir prüfen die Kaufkraft, wir unterrichten uns über die klimatischen und die hydrographischen Verhältnisse, kurzum, wir suchen uns ein genaues Bild der Exportgebiete zu verschaffen, um sicher zu sein, daß die großen Unkosten, die wir zunächst zur Erschließung eines derartigen Gebietes aufwenden müssen, nicht vergebliche sein werden. Eine Wissenschaft aber ist es vor allen, die uns führen und leiten muß, wenn wir unseren Weg planvoll gehen wollen. Das ist die Chemie. Ich spreche natürlich nicht etwa von der chemischen Verarbeitung, die unsere Salze erfahren, sondern ich meine die landwirtschaftliche Chemie.

Dankbar blickt das Kalisyndikat auf den eigentlichen Begründer der heutigen Agrikulturchemie auf Justus von Liebig. War es doch sein besonderes Verdienst, zu zeigen, daß die Pflanze, ähnlich wie animalische Organismen, eine ganze Reihe von Grundstoffen braucht, um zu einer gedeihlichen Entwicklung zu gelangen. Es mutet uns heute eigenartig an, wenn erst ein Justus von Liebig seinen Mitarbeitern zeigen mußte, daß die Aschenbestandteile, die beim Verbrennen der Pflanzen übrig bleiben, nicht aus der Pflanze selber erzeugt werden, sondern von der Pflanze vorher aus dem Boden entnommen worden sind. Dies führte zu der Erkenntnis, daß außer dem Wasser für die Pflanzen die 4 Säuren: Kohlensäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure und die Elemente Kalium, Magnesium, Eisen und Calcium von ganz besonderer Bedeutung sind. Von diesen Stoffen sind abgesehen von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali, zumeist genügende Mengen im Boden vorhanden bzw. beim Calcium leicht zu beschaffen. Anders liegt es bei den genannten drei Hauptpflanzennährstoffen. Den Stickstoff führte man in Form von Guano, Chilesalpeter, Ammoniak usw. zu, die Phosphorsäure als Knochenmehl, Superphosphat, später als Thomasmehl.

Digitized by Google

Das Kali aber wurde in reichlichen Mengen durch den **Staßfurter Bergbau im Anfang der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts erschlossen.** Zwar sind jene Schächte, aus denen die ersten Kalisalze, und zwar zunächst als verachtete Abraumsalze gefördert wurden, nach verhältnismäßig kurzer Lebensdauer dem gegen das Wasser geführten Vernichtungskampfe unterlegen. Dasselbe Element, aus dem die Salze sich abgesetzt haben, brachte ihren Untergang im Kreislauf alles Lebenden.

Nur gering war die **Förderung von Kalisalzen** in den ersten Jahren, denn erst langsam drang in die landwirtschaftliche Bevölkerung die Erkenntnis von der Bedeutung der Kalisalze ein.

So darf es denn nicht wunder nehmen, wenn der **Absatz zu landwirtschaftlichen Zwecken** in reinem Kali gerechnet, von Anfang der 60er Jahre bis zum Jahre 1879 nur auf 232 674 dz stieg. Das ist ein Betrag in Kainit umgerechnet, der wenig mehr als $1^1/_2$ Mill. dz ausmacht, wohingegen heute der landwirtschaftliche Bedarf Deutschlands allein weit über das 10fache dieses Betrages beträgt.

Im Jahre 1879, zu welchem Zeitpunkt sich die Werke zum ersten Male zum syndikatlichen Zusammenschluß einigten, lag der Schwerpunkt des Absatzes noch bei weitem in der chemischen Verarbeitung. Der **Absatz an die chemische Industrie** betrug etwa das $1^1/_2$fache des vorher erwähnten Absatzes an die Landwirtschaft. Im Laufe der Jahre hat sich dieses Bild vollständig verändert. Heute ist der Absatz an die chemische Industrie, der wenig steigerungsfähig ist, und der, wie Sie in den graphischen Darstellungen sehen, sehr langsam steigt, verschwindend klein gegenüber dem mächtig steigenden Absatz an die Landwirtschaft.

Ähnlich, wie man den Verbrauch von Seife als Kulturmesser bezeichnet hat, kann man auch den Verbrauch der **Kalisalze für landwirtschaftliche Zwecke** als einen Kulturmesser betrachten, denn der relative Verbrauch, also der Verbrauch auf 1 qkm berechnet, gibt einen Maßstab über die Intensität und die Wirtschaftlichkeit der landwirtschaftlichen Betriebe des betreffenden Kulturlandes. An der Spitze im Verbrauch stehen Deutschland und Holland, letzteres Land mit seiner Wiesenkultur häufig noch Deutschland im Verbrauch von Kalisalzen überflügelnd. Große Mengen bedürfen namentlich auch die Länder, welche, wie Schweden, Schottland, große Moore in sich schließen. Manche Länder aber, wie Österreich, Frankreich, namentlich auch Rußland, sind noch weit in der Kultur zurück und sind schon längst von dem aufstrebenden Nordamerika, unserem zweitwichtigsten Absatzgebiete, überflügelt.

Aber auch in **Deutschland** ist der Unterschied im Verbrauch ein auffallender und durch die verschiedenen Bodenverhältnisse nicht allein erklärbar. Wir sehen, daß in Mitteldeutschland, im Bezirke der intensivsten landwirtschaftlichen Kultur, auch der größte Verbrauch an Kalisalzen stattfindet, während der Osten und Westen, namentlich auch der Süden, im Verbrauch hintenanstehen.

Diese Zahlen haben Ihnen gezeigt, wie mächtig der Absatz gewachsen ist. An dieser Stelle muß dankbar anerkannt werden, daß das Verdienst hierfür neben der eigenen intensiven Propagandatätigkeit des Kalisyndikats wiederum Vertretern der Chemie, insbesondere der Agrikulturchemie, zufällt.

Ich nenne **Hellriegel**. Er war es, der insbesondere durch Züchtung von Pflanzen in Sandkulturen, denen er nur einzelne Pflanzennährstoffe zuführte, Licht in die Ernährung der Pflanzen brachte. Er zeigte, daß die Pflanze in dem Samen, zwar alle die Nährstoffe aufgespeichert hat, die für die erste Entwicklung der Pflanze genügen, daß aber die Pflanze bei fortschreitendem Wachstum eingehen oder erkranken muß, wenn eins der notwendigsten Pflanzennährstoffe fehlt.

Hellriegel stand der wissenschaftlich sehr bedeutenden Versuchsanstalt in Bernburg vor. Sein weiteres Verdienst lag in der Erkenntnis der Bedeutung der Bakterien, welche sich in den Knöllchen an den Wurzeln der Leguminosen ansammeln. Durch diese Erkenntnis wurde es möglich, den **Stickstoff der Luft** unmittelbar für die Ernährung der Pflanze auszunutzen und dadurch einen Teil des teuren mineralischen Stickstoffs durch Luftstickstoff zu ersetzen. Diese Erkenntnis erleichterte dem Landwirt die Anwendung des Kunstdüngers, und kam insbesondere Phosphorsäure und Kali, welche die Entwicklung der Leguminosen fördern, zugute.

Auch **Hellriegels** Nachfolger, **Wilfarth**, leistete der Agrikulturchemie bleibende Dienste, insofern er äußere Merkmale für den Mangel an Pflanzennährstoffen, insbesondere bei Mangel an Kali fand.

Während man früher aus gewissen Wachstumserscheinungen Schlüsse über das Vorhandensein von Stickstoff und Phosphorsäure ziehen konnte, fehlten solche Zeichen für Kali. **Wilfarth** erkannte, daß gewisse Verkrümmungen und Verkümmerungen der Blätter auf **Kalimangel** zurückzuführen seien.

Aber auch die landwirtschaftliche Praxis trat fördernd für die Erkenntnis der Bedeutung der Kalisalze ein. Es war **Schulz-Lupitz** vergönnt, durch seine Versuche die Anregung zur Erkenntnis der Bedeutung der stickstoffsammelnden Bakterien zu gewinnen. Seine Arbeiten wurden namentlich durch die Tätigkeit der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft zum Gemeingut der deutschen Landwirte, und auf seinen Arbeiten fußend, vertiefte der leider auch dahingegangene Geheimrat Prof. **Märcker** in Halle die Kenntnis der Pflanzenernährung und zeigte namentlich auf dem Versuchsgut Lauchstedt, in welcher Art die von der Wissenschaft neu gefundenen Lehren am zweckmäßigsten in die Praxis zu übertragen seien.

Es ist nun eigenartig, daß trotz aller dieser Arbeiten und Erfolge noch heute ein tiefer Schleier über der eigentlichen Wirkung des Kalis in der Pflanze liegt: nur so viel hat man erkannt, daß die Bildung der wichtigen Kohlehydrate in der Pflanze von der Anwesenheit des Kalis abhängig ist. Für die Wissenschaft und die Praxis liegt so ein weites Arbeitsfeld vor, das um so größer ist, als die Kalifrage für jede Pflanze besonders gelöst werden muß.

Digitized by Google

da schon heute bekannt ist, daß die Pflanzen einen sehr verschiedenen Bedarf für Kali haben. Es wird sogar erforderlich sein, die für die Pflanzenernährung wichtigsten Organe der Pflanzen, nämlich die Wurzeln, und zwar wiederum für jede Pflanze gesondert, eingehend zu erforschen, um weiteres Licht über die Wirkung des Kali in der Pflanze zu erhalten.

Es ist durchaus nicht etwa nur eine die Wissenschaft berührende Frage, wie und wann das Kali wirkt, sondern sie interessiert uns, die wir das Kali dem Landwirt zuführen wollen, in hervorragendster Weise. So dankbar wir nämlich der Agrikulturchemie wegen der Förderung unseres Absatzes, die wir ihr verdanken, sein müssen, um so weniger können wir dasselbe Gefühl gegen einen anderen Zweig der Chemie hegen, nämlich gegen die Bodenanalyse. Es ist ein weitverbreiteter und sogar in einer ganzen Anzahl von wissenschaftlichen Publikationen enthaltener Irrtum, daß eine bestimmte Menge von Kali im Boden zur Ernährung der Pflanze ausreicht. Die Bodenanalyse läßt keinen Schluß auf die Löslichkeit des Kalis im Boden zu. Hierüber gibt erst der exakte Vegetationsversuch Aufschluß. So hat die Haferpflanze in den ersten Wachstumsperioden ein ganz ausgesprochenes Kalibedürfnis, das nur in den seltensten Fällen durch das im Boden vorhandene Kali befriedigt werden kann. Wird aber das Kali in diesen ersten Wachstumsperioden der Pflanze vorenthalten, so geht es der Pflanze wie einem Kinde, das in den ersten Wachstumsperioden schlecht genährt ist; sie wird nie zu einer vollen und gesunden Entwicklung gelangen. Es ist eigenartig, daß viele Pflanzen in den ersten Wachstumsperioden größere Mengen von Kali in sich aufspeichern, als sie in dem Zustand der Reife enthalten. Man sieht, daß mit dem zurücktretenden Saft auch Kali aus der Pflanze in den Boden austritt. Die für unser Geschäft ungemein wichtige Schlußfolgerung aus diesen Entdeckungen ist, daß wir dem Landwirt in seinem eigensten Interesse raten können, für leicht lösliches Kali in den ersten Wachstumsperioden Sorge zu tragen und sich nicht auf das im Boden enthaltene Kali zur Deckung des Bedürfnisses zu verlassen.

Ein kaufmännisches Geschäft, wie das unserige, kann es nun nicht den wissenschaftlichen Organen und landwirtschaftlichen Korporationen allein überlassen, den Landwirt mit der Notwendigkeit der Kalidüngung vertraut zu machen. Wir betrachten alle diese Arbeiten mit den genannten Behörden und Korporationen als eine wichtige Mithilfe; wir selbst aber müssen die Erkenntnis der Wissenschaft viel rascher für die Praxis umsetzen, als es den Vertretern der Wissenschaft selbst möglich ist. Zu diesem Zwecke hat das Kalisyndikat eine ganze Reihe von landwirtschaftlichen Aussenbureaux geschaffen, die bestrebt sind, den Landwirt durch Versuche, durch Wort, durch Bild und Vortrag ständig auf die Notwendigkeit einer rationellen Ernährung der Pflanze hinzuweisen. Schon seit Jahrzehnten geht aus unserem New-Yorker landwirtschaftlichen Bureau Belehrung für die amerikanischen Landwirte aus mit dem Erfolge, daß unser Absatz in jenen Ländern heute mehr als 25 Mill. M beträgt.

Dank überhaupt dieser landwirtschaftlichen Propagandaeinrichtungen, dank der Tätigkeit unserer landwirtschaftlichen Bureaux, die wir in 7 Jahren von 3 auf nahezu 30 gesteigert haben, konnten wir in demselben Zeitraum unseren Umsatz von 43 auf ungefähr 83 Mill. M erhöhen. Allerdings werden für diese Zwecke rund 2 Mill. M jährlich aufgewandt, also nahezu 5% des Umsatzwertes bzw. ein sehr großer Bruchteil des Nutzens.

Anfänglich ist es schwer, Ländereien zu finden, die sich für die Anstellung von Versuchen eignen; so mußte beispielsweise in Nordamerika in Southern Pines ein besonderer Versuchsgarten gegründet werden, der uns dann das Material für die zahlreichen Druckschriften, Flugblätter usw., die wir in Nordamerika verteilen, lieferte.

Bei der eigenen Arbeit sind wir uns aber immer bewußt, daß wir nicht mit dem wissenschaftlichen Rüstzeug arbeiten können, wie unsere hochangesehenen Versuchsanstalten, und gern scharen wir uns deshalb, wie im vorigen Jahre, um den verdienstvollen Agrikulturchemiker Geheimen Hofrat Dr. Wagner, um dessen Versuche anzuschauen, und an dessen exakter Forschung unsere Irrtümer zu berichtigen.

Die Agrikulturchemie ermittelt in Vegetationsgefäßen, welche Pflanzennährstoffe in den einzelnen Bodenarten fehlen, welche zu ergänzen sind, und welche Nährstoffmengen für die einzelnen Pflanzen erforderlich sind. Auf diese Weise werden manche alte Irrtümer berichtigt. So herrscht noch vielfach die Anschauung, daß man grundsätzlich auf schweren Böden des Kalis entbehren könne, da solche Böden wegen ihres glazialen Ursprungs kalireich seien. Wagner zeigte, daß zwar die Bedeutung des Kalis für die Pflanze auf leichten Bodenarten erheblich höher ist, als auf schweren, daß aber der Erfolg auch auf schweren Böden ein durchaus in die Augen springender sei.

Naturgemäß sind solche Versuche, die in Töpfen ausgeführt werden, nicht vollständig einwandfrei, da ja alle die Schädigungen, die ungünstiges Klima, mangelnde Bewässerung usw. mit sich bringen, von der Pflanze künstlich fern gehalten werden.

Da ist es denn notwendig, im Freien selbst Versuche anzustellen, und nun im Vergleich des ungedüngten und des gedüngten Feldes zu erkennen, welche Vorteile eine rationelle Düngung der Pflanze bringt.

Ganz besonders sind es die Hackfrüchte, welche ohne Kali nicht gedeihen können, und zwar sowohl die Futter-, wie die Zuckerrübe und namentlich auch die Kartoffel.

Auch unsere Obstbäume sind durchaus nicht so anspruchslos in bezug auf Ernährung, wie man naiver Weise noch heute in vielen Obstbau treibenden Gegenden glaubt. Zum Schaden unserer Volksernährung fehlt es daher Deutschland an Obst. Unsere Bemühungen und u. a. auch die Versuche, die unser Agrikulturchemiker Lierke in dem hiesigen Versuchsgarten, dem Sie vielleicht später einen Blick gönnen werden, anstellt, zeigen, daß ein rationeller Obstbau ohne Düngung unmöglich und unrentabel ist. Wer von Magdeburg nach Berlin fährt und einen Blick aus dem Zuge wirft, dem

Digitized by Google

wird es auffallen, wie sich die Zahl der Obstbäume von Jahr zu Jahr mehrt, und wie man dort, in früheren öden sandigen Gebieten, durch Anwendung einer rationellen Düngung eine sichere Rente im Obstbau findet. Wir selbst haben in dieser Hinsicht mehr als 12jährige Versuche in einer Obstplantage am Südrand des Harzes in Feldbrunnen gemacht, und hier hat die Natur unsere Versuche in ganz eigenartiger Weise ergänzt. Die dortige Plantage bildet ein großes Viereck, über welches in diagonaler Richtung ein Hagel hinwegzog, und zwar berührte der Hagel ungefähr die Hälfte der Obstplantage. Wir hatten nun Gelegenheit, ungedüngte und gedüngte Bäume, die beide vom Hagel getroffen waren, in ihrer weiteren Entwicklung beobachten zu können. Hierbei ergab sich die eigenartige Erscheinung, daß die gedüngten Bäume in der Lage waren, ihre Rinde in verhältnismäßig rascher Zeit zu schließen, wohingegen die ungedüngten, vom Hagel getroffenen Bäume dauernd kranken.

Kann man auch im allgemeinen die Volldüngung als Norm hinstellen, so erleidet diese Regel doch eine Reihe von Ausnahmen, da es Pflanzen gibt, welche nach dem einen oder anderen Pflanzennährstoff ein ganz besonderes Verlangen hegen. So hat beispielsweise die Stachelbeere ein großes Bedürfnis für Kali, in gleicher Weise aber auch, und das hat unseren Absatz in ganz hervorragender Weise gefördert, die Baumwolle. Allerdings liefert diese Pflanze einen Teil des aufgenommenen Kalis in dem Baumwollsaatmehl, das bekannterweise als Kraftfutter und Düngemittel wegen des hohen Stickstoff- und Kaligehaltes geschätzt wird, nach Deutschland zurück.

Bei der Pflege der überseeischen Gebiete versäumen wir natürlich nicht, unser Interesse auch besonders dem Kali zuzuwenden, so sehen Sie hier Kulturen von Hanf in Ostafrika, für die wir geschäftliches Interesse haben.

Eine andere ausgesprochene Kalipflanze ist der Tabak, und zwar hängt die Brennbarkeit des Tabaks von dem Gehalt an Kali ab. Bei dieser Pflanze, wie bei den übrigen Kulturpflanzen, werden übrigens neuerdings Versuche angestellt, nicht nur die Quantität durch Düngung zu vermehren, sondern auch die Qualität zu verbessern. Gerade diese Frage beschäftigt die deutschen Fachgelehrten seit einem Jahrzehnt, und besteht zurzeit der eigenartige Zustand, daß man in Deutschland das Martellin, also kieselsaures Kali für das geeignete Düngemittel für diese Pflanze hält, wohingegen in den Vereinigten Staaten schwefelsaures Kali für diese Zwecke verwendet wird.

Von ganz besonderem Interesse ist für uns der Bedarf der Wiesengewächse an Kali und Phosphorsäure. Wie bereits früher gezeigt, vermögen wir durch eine Kali- und Phosphatdüngung die Leguminosen, also die futterreichsten Pflanzen zur starken Entwicklung zu bringen, und wiederum durch diese den Stickstoff der Luft dem Boden zuzuführen.

Ich erwähnte eingangs bereits, daß diejenigen Länder, welche in ihren Gebieten große Moore haben, zu den stärksten Kaliverbrauchern gehören. Die Kultur der Moore selbst ist erst möglich geworden durch die Anwendung des Kunstdüngers. Die an Nährstoff armen Hochmoore verlangen eine volle Düngung, wohingegen die stickstoffreichen Niederungsmoore mit einer Kaliphosphatdüngung zufrieden sind.

Aus öden Landstrichen, wie Sie eben gesehen haben, entwickeln sich prächtige, futterreiche Wiesen, auf denen ein gut gewachsenes Vieh erzeugt wird, das dann wieder durch die Misterzeugung die Vorbedingung für einen guten Ertrag der sonstigen Früchte bietet.

Haben wir auch in den intensiv arbeitenden Ländern bereits große Absatzgebiete gewonnen, so hat doch die Kaliindustrie noch eine weitere Zukunft, zumal in jenen Ländern, die nach und nach zum intensiven landwirtschaftlichen Betriebe übergehen und dann in der Hoffnung, die Pflanzenerzeugung in Qualität durch die Anwendung des Kunstdüngers zu bessern. Unsere Bestrebungen zielen darauf hin, beispielsweise eine gute braufähige Gerste, einen backfähigen Weizen, einen trinkbaren, nicht zu sauren Wein und gut schmekkende Zigarren usw. zu erzeugen.

Aber wir gehen noch weiter, wir wissen, daß gesunde Wiesenpflanzen, daß gutes Heu die Anzucht der Tiere und die Fleischbildung befördern, und so geht denn unser Bestreben dahin, zu zeigen, wie im vorliegenden Bilde in Schottland, daß man auf einer gleich großen, aber gedüngten Parzelle 12 Schafe fett machen kann, während auf der ungedüngten nur 8 groß gezogen werden können. So hat denn die Kunstdüngung, das Kali im besonderen, die Kultur gefördert, durch reichlichere und bessere Nahrung namentlich die deutsche Bevölkerung gekräftigt und gehoben, also eine humane Aufgabe im besten Sinne des Wortes geleistet. Die nichts verschweigende Photographie zeigt Ihnen auch dies im Bilde. Die Kinder, die in den früheren öden und dann kultivierten Moorgegenden aufwuchsen, zeigen ein so frisch fröhliches Wachstum, daß damit am besten der Erfolg der Kalidüngung bewiesen wird.

Sie haben, meine Herren, gesehen, wie wir die Lehren der Wissenschaft der Kaliindustrie dienstbar machen, und wenn man vielleicht manchmal in wissenschaftlichen Kreisen darüber klagt, daß wir etwas frühzeitig neue Forschungen bekannt geben, daß wir unsere Versuche vielleicht nicht so exakt anstellen können, wie es seitens der Gelehrten der Fall ist, so dienen wir doch im besten Sinne als Pioniere für die Wissenschaft. Alles das, was in bezug auf die Kalifrage in der Lage ist, unseren Volkswohlstand zu heben, das bleibt nicht in Büchern verborgen, das fördern wir an das Tageslicht, das setzen wir in Werte um. So ist die Chemie in ihrem Spezialzweige der Agrikulturchemie in unseren Dienst genommen, und wenn wir auch die Wissenschaft für unsere Zwecke ausnutzen, so glauben wir doch, daß die Wissenschaft uns wiederum dankbar sein muß, denn was muß schließlich das letzte Streben jeder Wissenschaft sein? — Aufklärung, und die bringen wir im reichsten Maße.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang. **Heft 26.** 29. Juni 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., **und Daube & Co.**, G. m. b. H., **Berlin SW. 12**, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Bucherer: Die Teerfarbenchemie in den Jahren 1904 und 1905 1169.
S. Littmann: Praktische Beiträge zur Bleikammertheorie 1177.
E. Hartmann u. F. Benker: Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß (Schluß) 1188.
H. Weil: Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen 1195.
H. Ost: Zur Geschichte der Strontianentzuckerung 1196.
H. Mastbaum: Über die Beurteilung der Branntweine 1197.

Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 1198; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 1204.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York; — Das Hall-Patent für die Erzeugung von Aluminium erloschen; — Arnstadt: Gewerbeakademie; — Berlin; — Grießheim 1207; — Stuttgart; — Zuschrift von Reh & Co.: Die Asphaltlager bei San Valentino, Italien; — Handelsnotizen 1208; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Naturforschende Gesellschaft in Basel: Prof. Fichter: Über elektrolytische Reduktionen; ders.: Über Schwefelfarbstoffe 1210; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1211; — Patentlisten 1213.

Berichtigungen 1216.

Die Teerfarbenchemie in den Jahren 1904 und 1905.

Von Hans Bucherer.

(Eingeg. d. 11. 4. 1906.)

Auch in den letzten Jahren lassen die finanziellen Ergebnisse der mit stetig wachsenden Kapitalien arbeitenden großen Unternehmungen nicht den geringsten Zweifel darüber, daß die Teerfarbenindustrie, und besonders die deutsche, sich eines durchaus blühenden Zustandes erfreut. Anders ist die Sachlage, wenn es sich um die Bewertung des wissenschaftlichen und des damit eng zusammenhängenden technischen Fortschrittes handelt, den uns die jüngst vergangene Zeit gebracht hat. Es ist mehrfach die Ansicht geäußert worden, daß die Teerfarbenindustrie ihren Höhepunkt überschritten habe. Einer solchen Auffassung läßt sich in dieser Form wohl kaum beipflichten, wenn man darunter nicht etwa verstehen will, daß sich die Entwicklung in einem gegen früher etwas gemäßigten Tempo vollzieht, oder um die Verhältnisse durch eine andere uns geläufige Form zu verdeutlichen: Der Anstieg der Kurve, durch welche die Entwicklung der Teerfarbenindustrie zum Ausdruck gebracht wird, ist etwas weniger steil geworden, ohne daß die Kurve jedoch bisher ihr Maximum erreicht hat. Es bedarf nur eines Hinblickes auf die engen Beziehungen zwischen Farben- und Textilindustrie, um ohne weiteres zu erkennen, daß die Zukunft der Farbenfabriken eine durchaus gesicherte ist. Die Aufschließung weiterer Absatzgebiete für den allgemeinen Welthandel wird zweifellos in hohem Maße dem Textilgewerbe und durch dieses der Teerfarbenindustrie zugute kommen, abgesehen davon, daß auch die unmittelbare Ausfuhr von Teerfarbstoffen nach fremden, überseeischen Ländern in der gegenwärtigen Zeit eine große Rolle spielt. Viel schwieriger würde es sein, voraussagen zu wollen, wie sich der Wettbewerb der einzelnen Länder untereinander gestalten wird. Daß Deutschland mit seiner Teerfarbenindustrie zurzeit einen nicht unbeträchtlichen Vorsprung vor den anderen Ländern besitzt, das lehren die statistischen Angaben über die Zahl der Fabriken und der in ihnen beschäftigten Chemiker und Arbeiter, sowie der in ihnen angelegten Kapitalien und der erzeugten Produkte. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß alle diejenigen Länder, die eine hochentwickelte Textilindustrie aufzuweisen haben, wie England, die Vereinigten Staaten und Frankreich, eine der allerwichtigsten Voraussetzungen für das Gedeihen der Farbenindustrie erfüllen, und daß daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß Deutschland seine führende Rolle verliert, umsomehr als von den beiden wichtigsten Rohstoffen, Baumwolle und Wolle (von der Seide also ganz abgesehen), Deutschland bisher keinen in nennenswertem Umfange selbst erzeugt. Die Vereinigten Staaten bringen aber den größten Teil des Weltbedarfs an Baumwolle hervor, und England besitzt wenigstens in seinen Kolonien Gebiete, die zum Teil es schon jetzt mit den für seine Industrie erforderlichen Rohmaterialien ver-

Digitized by Google

sorgen, teils des Augenblicks harren, in dem der entschiedene Wille, von den Launen sogenannter amerikanischer Baumwollkönige unabhängig zu sein, — ebenso wie in Deutsch-Togo — den Anbau der Baumwolle veranlassen wird.

Deutschland hat in mehr als einem Falle das, was die Natur seinem Boden versagt hat, durch die Intensität wissenschaftlicher Forschung und mit Hilfe einer überlegenen Technik auszugleichen verstanden. Die Gebiete der Wissenschaft und Technik sind aber auch anderen Nationen leicht zugänglich, zumal bei dem heutigen lebhaften Verkehr der Kulturvölker untereinander. Insofern also scheint der gegenwärtige Zustand keine sichere Gewähr für seine dauernde Erhaltung zu bieten. Vielleicht aber gibt es tiefer liegende Gründe, die zu der Hoffnung berechtigen, daß Deutschland sich nicht so leicht aus seiner günstigen Stellung, die es einnimmt, wird verdrängen lassen. Sollte das Volk der Denker und Dichter, wie man uns Deutsche wohl nicht ohne eine Beimengung von Geringschätzung genannt hat, nicht doch vielleicht in den vergangenen Jahrzehnten und Jahrhunderten gewisse geistige Eigenschaften und Fähigkeiten in sich entwickelt und ausgebildet haben, die sich bei den anderen Nationen nicht in gleichem Maße ausgeprägt finden, und die es ihm ermöglichen, sich in schwierige wissenschaftliche und technische Probleme mit einer Innigkeit zu vertiefen, die den Völkern mit impulsiverem Charakter, der sie zu höheren künstlerischen Leistungen befähigen mag, oder den Leuten des „gesunden Menschenverstandes", der den politischen Erfolg verbürgt, nicht gegeben ist. Verfolgt man die Entwicklung, die gewisse Gebiete der Technik, und nicht nur der chemischen Industrie, in den letzten Jahrzehnten durcheilt haben, so wird man sich leicht davon überzeugen können, daß diese Entwicklung viel mehr nach der Tiefe als nach der Breite gestrebt hat. Es erscheint daher, wenn man von individuellen Erscheinungen und Erfahrungen auf analoge Verhältnisse bei ganzen Völkern oder Rassen schließen darf, durchaus nicht unmöglich, daß in nicht zu ferner Zukunft ein Zustand erreicht wird, bei dem das eine oder andere Land, auf Grund einer andersartigen Organisation seiner geistigen Kräfte, sich nicht mehr in der Lage sieht, in vollem Maße selbstschöpferisch an der Weiterentwicklung mitzuarbeiten. Es wird sich, nicht aus äußeren, sondern aus den oben angedeuteten inneren Gründen, statt wie bisher produktiv, nunmehr in der Hauptsache rezeptiv verhalten: Der Beginn einer allerdings nie streng durchzuführenden Arbeitsteilung unter den Völkern, entsprechend den jeweiligen Fähigkeiten.

Nicht nur die veränderten Verkehrsverhältnisse, die durch Dampf und Elektrizität geradezu eine Umwälzung erfahren haben, ermöglichen und erzwingen vielfach einen solchen erhöhten Austausch der Erzeugnisse; auch auf gesetzgeberischem Gebiete ist ein Umstand in hohem Maße geeignet, eine solche Entwicklung zu begünstigen und zu beschleunigen, ein Umstand, der auch bisher schon wesentlich dazu beigetragen hat, die Blüte der deutschen Teerfarbenindustrie zu fördern. Es ist das die Patentgesetzgebung und der in neuester Zeit durch sie herbeigeführte Zusammenschluß fast aller Kulturstaaten zu einem gemeinsamen Verbande zum Schutz des gewerblichen Eigentums. Es würde zu weit führen, hier des Näheren die Wirkungen der Patentgesetzgebung und der eben erwähnten sogen. „Internationalen Union" auseinanderzusetzen. Es ist aber, wie vielfältige Erfahrung gelehrt hat, keine Übertreibung zu sagen, daß das gewerbliche Urheberrecht dem erfinderischen Geiste die Möglichkeit gewährt, seine Herrschaft über den ganzen Erdball auszudehnen und durch die Künste des Friedens Länder und Meere sich untertan zu machen.

Der gegenwärtige Zustand läßt die Hoffnung rege werden — und die oben angedeuteten inneren Gründe scheinen diese Hoffnung zu rechtfertigen —, daß die Teerfarbenindustrie eines von den Gebieten menschlicher Tätigkeit sein wird, auf dem das Volk der Dichter und Denker bei der Teilung *nicht zu spät* gekommen ist.

Es liegt nahe, in diesem Zusammenhange auf einige Vorgänge wirtschaftlicher Natur hinzuweisen, die sich vor nicht langer Zeit im Schoße der Teerfarbenindustrie abgespielt haben, und die eine Wiederholung ähnlicher Ereignisse auf anderen Gebieten der Volkswirtschaft darstellen. Ich meine den Zusammenschluß mehrerer Teerfarbenfabriken zu einer Art Betriebsgemeinschaft. Es haben sich hier 2 Gruppen gebildet. Die eine umfaßt die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. und die Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M., die andere die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld und die A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin. Dem Zusammenschluß war vorausgegangen eine Preisübereinkunft zwischen der „Badischen" und den „Höchstern" betreffend Indigo, von der weiter unten noch die Rede sein wird. Er hat zur Folge eine außerordentlich weitgehende Preisgabe der eigenen Selbständigkeit auf seiten der der Gemeinschaft angehörenden Farbenfabriken, die die größten ihrer Art sind, und die Hunderte von Chemikern sowie Tausende von Arbeitern (über 20 000) beschäftigen. Man wird nicht umhin können, die Größe des Opfers anzuerkennen, das einer als richtig erkannten Idee zu Liebe gewagt wurde, und das jedenfalls die Erwartungen auch derer übersteigt, die einen genauen Einblick in die Eigenart dieser Riesenbetriebe besitzen. Ob der Zusammenschluß, der erfolgte in der Absicht, die Erzeugung zu vereinfachen und zu verbilligen, um dadurch auch dem Wettbewerb des Auslandes wirksamer begegnen zu können, eine wirtschaftliche Notwendigkeit war, und ob er den Beteiligten den materiellen Vorteil bringen wird, den sie erhofft haben, muß dahingestellt bleiben. Auf alle Fälle haben die zusammengeschlossenen Gruppen ihre Stellung auf dem Weltmarkt auch dem Auslande gegenüber erheblich verbessert und gleichzeitig ihre Fabrikation und Verwaltung vereinfachen können. Auf der anderen Seite aber wird man sich, bei aller Bewunderung für die Größe des Beispiels, vor einer Überschätzung der von solchen Betriebsgemeinschaften zu erwartenden Wirkungen zu hüten haben.

A) Roh- und Ausgangsmaterialien.

Bezüglich der Roh- und Ausgangsmaterialien haben sich die Grundlagen der Teerfarbenfabrikation nicht wesentlich geändert. Die Möglichkeit, die

Digitized by Google

wichtigsten Kohlenwasserstoffe, Benzol, Naphtalin und Anthracen, weit über den Bedarf hinaus zu erzeugen, und der enge Zusammenhang mit der von Jahr zu Jahr zu höheren Leistungen sich aufschwingenden Eisenindustrie entheben die Farbenfabriken der wichtigen Sorge, ob sie die Rohstoffe in genügender Menge herbeizuschaffen vermögen. Es ist darum auch fraglich, ob die Verarbeitung der russischen Petroleumrückstände auf aromatische Kohlenwasserstoffe, über die kürzlich sehr interessante Mitteilungen gemacht wurden (siehe Ref. diese Z. 18, 546 [1905]), jemals für Deutschland technische Bedeutung gewinnen wird. Unsere deutschen Destillationskokereien verbrennen Jahr aus Jahr ein Tausende von Tonnen solcher wertvoller Bestandteile unter ihren Koksöfen, weil bei dem heutigen Preisstande ihre Gewinnung nicht den genügenden Nutzen abwirft. Allerdings bieten die aus Petroleumrückständen erzeugten Kohlenwasserstoffe den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß sie vollkommen frei von Schwefel sind. Es hat sich nämlich bei näherer Untersuchung der von den deutschen Farbwerken verarbeiteten Benzole gezeigt, daß auch die reinsten, mehrfach durchfraktionierten Sorten desselben nicht ganz frei von Schwefel sind. (Vgl. die Referate in dieser Zeitschrift über S-Gehalt der Reinbenzole, die Methoden der Reinigung, über Thiophenbestimmung.)

Die durch den unvermeidlichen Gehalt des Teers an Wasser, das sich auf einfache Weise nicht entfernen läßt, bedingten Schwierigkeiten, die sich in starkem Stoßen, Überschäumen und dgl. äußern und besonders im Anfang eine außerordentlich vorsichtige Destillation erfordern, haben zu verschiedenen Vorschlägen geführt, die aber, soweit sie Neues enthalten, praktisch nicht leicht durchführbar sein werden.

In neuerer Zeit scheint der Bedarf an Phenol und Kresol noch weiter gestiegen zu sein, sodaß einerseits die sogenannte synthetische Darstellung des Phenols aus Benzol durch Sulfonieren und Verschmelzen eine erhöhte Bedeutung erlangt hat, anderseits aber auch die Trennung der drei isomeren Kresole, die als Zwischenprodukte für die Darstellung von Heilmitteln, Farb- und Sprengstoffen einen sehr unterschiedlichen Wert besitzen. Die synthetische Darstellung des Phenols verläuft bekanntlich in so befriedigender Weise, daß Verbesserungen wohl nur hinsichtlich einer möglichst rationellen Aufarbeitung der Sulfonierungs- und Schmelzprodukte möglich erscheinen. Im Gegensatz dazu bildet die einfache und scharfe Trennung der drei isomeren Kresole ein anscheinend noch nicht vollkommen gelöstes Problem. Die in den letzten Jahren in Patentschriften veröffentlichten Trennungs- und Reinigungsverfahren beruhen auf folgenden Reaktionen: 1. Darstellung der drei isomeren Kresoxacetsäuren (aus rohem Kresolalkali + Monochloressigsäure) und Trennung der Na-Salze auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Wasser. 2. Trennung von m- und p-Kresol (nach Entfernung des niedriger siedenden o-Kresols durch fraktionierte Destillation) durch Sulfonieren, Abscheidung der in Wasser schwer löslichen p-Kresolsulfonsäure oder ihres Na-Salzes und Abspaltung der Sulfongruppen. 3. Trennung des Gemisches aus m- und p-Kresolsulfonsäure durch Abspaltung der Sulfongruppe nur aus der m-Kresolsulfonsäure mittels überhitzten Wasserdampfes bei 120—135°. 4. Behandlung des Gemisches von m- und p-Kresol mit wasserfreier Oxalsäure oder wasserfreien sauren Oxalaten, wobei sich der kristallinische saure Oxalester des p-Kresols, $HOOC.COOC_6H_4.CH_3$, (bzw. ein Salz desselben) bildet, der sich vom unveränderten m-Kresol trennen läßt. 5. Einwirkung von Bisulfat auf das Gemisch von m- und p-Kresol unter Bedingungen, unter denen sich lediglich die m-Kresolsulfonsäure bildet, während p-Kresol unverändert bleibt, alsdann Abtrennung der wasserlöslichen m-Kresolsulfonsäure von dem ölförmigen p-Kresol. 6. Abscheidung des m-Kresols aus einem Gemisch von m- und p-Kresol in Form des neutralen, schwer löslichen m-Kresolcalciums mittels Ätzkalk. 7. Überführung des Kresolgemisches in die Doppelverbindungen aus Kresol und Kresolalkali z. B. von der allgemeinen Formel 3ROH + ROK und Trennung durch fraktionierte Kristallisation.

B) Zwischenprodukte.

Bei der Darstellung von Zwischenprodukten handelt es sich vielfach weniger um die Auffindung neuer Substanzen, als vielmehr um die Verbesserung der bisherigen Methoden zu ihrer Gewinnung, d. h. um eine Verbilligung durch Steigerung der Ausbeute oder durch Verwendung wohlfeilerer Ausgangs- und Hilfsmaterialien oder um eine Erhöhung der Reinheit und dgl. Vielfach natürlich geben hier, wie auf vielen anderen Gebieten der Technik, patentrechtliche Verhältnisse den Anstoß zur Auffindung neuer Verfahren, eine Erscheinung, die durch die Besonderheiten unserer deutschen Patentgesetzgebung eine Erklärung findet. Daß übrigens das deutsche Patentgesetz trotz gewisser, besonders in letzter Zeit lebhaft erörterter Mängel, seine großen Vorzüge besitzt, nicht nur im Hinblick auf die Förderung wissenschaftlicher Erkenntnis, sondern auch für die Entwicklung der Technik, wird gern und allseitig anerkannt, und besonders die deutsche Teerfarbenindustrie hat allen Anlaß, dankbar des Schutzes eingedenk zu sein, den ihr Gesetz und Rechtsprechung verleihen.

Wegen ihrer großen Wichtigkeit und der Sonderstellung, die sie unter den Zwischenprodukten einnehmen, werden die Anthrachinonabkömmlinge unter den Alizarinfarbstoffen (siehe Abschnitt C VIII) besprochen werden. In diesem Abschnitt sollen zunächst nur diejenigen Methoden Berücksichtigung finden, die sich auf Benzol- und Naphtalinderivate beziehen.

1. Die Sulfonierung. Diese Methode, die einst, als es sich in den 80er und 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts um den Ausbau des umfangreichen Gebietes der Naphtalinderivate handelte, vor allem in Verbindung mit der Alkalischmelze eine hervorragende Rolle in der Patentliteratur spielte, hat in den letzten Jahren bei der Darstellung von neuen Zwischenprodukten nur eine verhältnismäßig seltene Anwendung gefunden. Meist handelte es sich dabei um die Darstellung von Komponenten für Azofarbstoffe. Der umgekehrte Fall, nämlich der Verlust von Sulfongruppen, wurde bei der 1, 4, 6-, 1, 4, 7- und 1, 4, 8-Naphtylamindisulfonsäure beobachtet, die bei der Einwirkung aromatischer Amine (Anilin, Toluidin) unter Abspaltung der 4-ständigen

Digitized by Google

Sulfongruppen in die arylierten α-Naphtylamin-(6-, 7- und 8-)monosulfonsäuren übergehen. Diese Tatsache ist deshalb von Interesse, weil die Sulfongruppen in 4-Stellung in den α-Naphtylaminsulfonsäuren, im Gegensatz zu den α-Naphtolsulfonsäuren, in der Regel sehr fest sitzen.

2. Die Veranlassung zur Darstellung neuer Nitrokörper lag teils in den Schwefel-, teils in den Azofarbstoffen; im letzteren Fall schließt sich dann meist noch die Reduktion zu den entsprechenden Amidoverbindungen an. Eine bemerkenswerte Neuerung bei der Nitrierung von primären Aminen besteht darin, daß man als schützenden Acylrest, statt der bisher üblichen Formyl-, Acetyl-, Phtalylgruppen usw., einen Arylsulfonsäurerest, also z. B. $CH_3.C_6H_4-SO_2-$ einführt, der die gleiche Wirkung wie die rein organischen Acylreste ausübt, außerdem aber auch die Anwendung verdünnter Salpetersäure und die Erzeugung einheitlicher p- bzw. o-Mononitroprodukte ermöglicht. Von Bedeutung ist das Verfahren auch für die m-Diamine, deren Di-Arylsulfonylverbindungen sich gleichfalls leicht in wässeriger Lösung nitrieren lassen. Die aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid und stärkst konzentrierter Salpetersäure erhältliche Diacetylorthosalpetersäure, $(CH_3COO)_2N(OH)_3$, dürfte zum Nitrieren wohl nur in Ausnahmefällen Anwendung finden, wenn die in der Technik üblichen wohlfeileren Mittel versagen. Höchst interessante Beiträge zur Kenntnis der Nitriersäure (Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure), die nicht nur in der Farben-, sondern auch in der Sprengstoffindustrie die ausgedehnteste Verwendung findet, lieferte Raschig in einer Abhandlung (siehe diese Z. **18**, 1281 ff. [1905]), die sich vorwiegend allerdings mit einem anderen Problem, der Theorie des Bleikammerprozesses, beschäftigt.

3. Die Reduktionsmethoden haben im abgelaufenen Jahrzehnt eine sehr eingehende Durcharbeitung erfahren, die man zurzeit in der Hauptsache wohl, wenigstens vorläufig, als abgeschlossen betrachten darf. Zahlreich sind die Bemühungen gewesen, durch Anwendung elektrolytischer Methoden den Reduktionsprozeß besser in der Hand und bei beliebigen Zwischenstufen (Azoxy-, Hydroxylamin-, Azo-, Hydrazo-) festzuhalten. Wenn man die nicht unbeträchtliche Zahl der im angegebenen Zeitraum erteilten Patente mit den tatsächlichen Änderungen vergleicht, die die technische Darstellung der aus Nitrokörpern durch Reduktion erhältlichen Produkte erfahren hat, so wird man die technische Ausbeute, im Gegensatz zur wissenschaftlichen Bereicherung, nicht sonderlich hoch nennen können. Eine der wichtigsten Errungenschaften, die man dem Studium der Elektrolyse organischer Nitrokörper verdankt, ist wohl, außer der Verbesserung in der Gewinnung der Benzidin- usw. Basen, die Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Schwefelfarbstoffe viel benutzten p-Aminophenols und seiner Derivate aus Nitrobenzol bzw. Phenylhydroxylamin; die als photographische Entwickler brauchbaren p-Aminophenolderivate, der p-Amidooxybenzylalkohol und die entsprechende Benzylsulfonsäure, scheinen jedoch leichter durch Reduktion der entsprechenden Nitrophenole erhältlich zu sein. Ein nicht zu unterschätzender Mangel, den alle derartigen Verfahren der elektrolytischen Reduktion organischer Körper — und ähnliches gilt auch für die elektrolytische Oxydation derselben — aufweisen, ist der, daß 1. bei Anwendung von Diaphragmen ein erheblicher Teil der Stromarbeit zur Überwindung des Diaphragmenwiderstands verbraucht wird, und daß 2. bei der Übertragung der im Kleinen ausgezeichnet verlaufenden Prozesse ins Große gewisse Schwierigkeiten entstehen, sobald es auf die richtige Bemessung von Stromstärke und -spannung ankommt. Gewöhnlich sind die Werte für Ampère und Volt an verhältnismäßig enge Grenzen gebunden, deren genaue Innehaltung die Apparatur unter Umständen so kompliziert, daß alle die Vorteile, die — billige elektrische Energie vorausgesetzt — dem Verfahren an sich anhaften, durch die Nachteile mehr wie aufgewogen werden. Mit berechtigter Spannung wird man dem Ergebnis der Versuche entgegensehen dürfen, die vor einigen Jahren erfundene außerordentlich sinnreiche Kombination der Alkalichloridelektrolyse mit der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern (nach der Gleichung: $6NaCl + C_6H_5.NO_2 + 4H_2O \rightarrow C_6H_5.NH_2 + 6NaOH + 6Cl$) der technischen Verwirklichung näher zu rücken. Vielleicht gelingt es diesem Verfahren, auf Grund der durch die obige Gleichung zum Ausdruck gelangenden günstigen Stromausbeute, sich das eine oder andere Gebiet zu erobern.

Eine gewisse Bedeutung wird einem in Frankreich erfundenen Verfahren zur Darstellung von Amido- aus Nitroverbindungen zugeschrieben. Auch abgesehen davon, daß nur solche Nitroverbindungen bei diesem Verfahren (das Wasserstoff oder Wassergas in Gegenwart gewisser Metalle [Cu, Ni, Co, Fe, Pt], die wie Katalysatoren wirken, als Reduktionsmittel benutzt) als Ausgangsmaterialien brauchbar sind, die, wie z. B. Nitrobenzol, leicht zu verdampfen sind, während Nitroverbindungen mit mehreren Substituenten, wie Di- und Trinitrokörper oder Nitrosulfonsäuren, davon ausgeschlossen bleiben, erscheint es fraglich, ob nicht auch dieses Verfahren, wie so viele andere an sich beachtenswerte Vorschläge, an der technischen Überlegenheit der seit Jahrzehnten auf das feinste durchgearbeiteten alten Reduktionsmethode, die auf der Verwendung der wohlfeilen Eisenfeil- oder Drehspäne beruht, scheitern wird.

4. Die Oxydationsprozesse beziehen sich, im Anschluß an die Bemühungen zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd für Indigo, vorwiegend auf die Überführung von CH_3 — in COH — und COOH- oder von CH_2<- in CO<-Gruppen. Hierbei haben sich auch die Cerverbindungen als ausgezeichnete Kontaktsubstanzen oder Sauerstoffüberträger erwiesen. Die unmittelbare Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu den einfachsten Hydroxylverbindungen ($C_6H_6 \rightarrow C_6H_5.OH$ oder $C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_7.OH$), ein im Hinblick auf die bekannten Preisunterschiede sehr wichtiges technisches Problem, hat bisher aus allerdings leicht verständlichen Gründen bezüglich des Benzols und Naphtalins noch keine Lösung gefunden. Die einfache Übertragung der aus der Anthrachinonreihe bekannten Reaktionen ist wegen des durchaus verschiedenartigen Verhaltens von Benzol und Naphtalin gegen konzentrierte Schwefelsäure und Oleum nicht angängig. Die bereits vor einer Reihe von Jahren ausgeführte Hydroxylierung von Phenolen

Digitized by Google

mittels Persulfaten, die in der Regel in der p-Stellung stattfindet, entspricht keinem dringenden technischen Bedürfnis. Wichtiger, z. B. für Brenzkatechin und Guajakol, wäre ein Verfahren, die Hydroxylierung auch bei in p-Stellung nicht substituierten Verbindungen auf die o-Stellung zu beschränken. Mit Hilfe der Mn-Verbindungen (MnO_2 und Mangansalze) wurden neue Variationen gefunden zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehydsulfonsäuren, Chinonen und Carbonsäuren. Ein technisch aussichtsreiches Verfahren besteht in der Oxydation der Arylsulfonsäureester der Kresole, z. B. $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$, zu Aldehyden, $H.CO.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$, oder Säuren, $HOOC.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$, die durch Verseifung in die freien Hydroxylverbindungen (Salicyl-Aldehyd oder -Säure) übergehen.

In den letzten Jahren hat sich zu den bekannten Methoden eine neue eigenartige hinzugesellt, um Chlor-, Nitro-, Sulfon- und Alkoxygruppen durch Hydroxyl zu ersetzen. Es wird sich beim Abschnitt C II, Azofarbstoffe, Gelegenheit bieten, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Bei den Chlorierungen, die in zahlreichen Fällen Anwendung gefunden haben, sowohl bei Farbstoffen als auch bei der Darstellung von Zwischenprodukten, wurde mehrfach statt des freien Chlors das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, empfohlen.

Die in ihrer Mannigfaltigkeit unerschöpfliche Methode von Grignard hat für technische Zwecke bisher nur dort Anwendung gefunden, wo es sich um wertvolle chemische Präparate, z. B. Riech- und Heilstoffe, handelte. Für die Teerfarbenindustrie hat das Verfahren zur Darstellung von Aldehyden aus Magnesiumhalogenalkylen(-arylen) und Ameisensäureester im Hinblick auf gewisse aromatische Aldehyde (z B. o-Nitrobenzaldehyd) Interesse, falls der noch hohe Preis des metallischen Magnesiums seiner technischen Verwendung nicht hindernd im Wege steht.

Im Anschluß hieran noch einige kurze Bemerkungen über die Neuerungen auf dem Gebiete der bei der Teerfarbenfabrikation benutzten Hilfsstoffe.

In der Entwicklung der Schwefelsäureindustrie ist, besonders was die Kontaktmethoden anlangt, ein gewisser Stillstand eingetreten, nachdem durch die vornehmlich von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Höchster Farbwerken und dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim ausgebildeten Verfahren die Darstellung des SO_3 eine hohe Stufe der Vollendung erreicht hat. Im Zusammenhang damit haben die Chlorsulfonsäure, HSO_3Cl (aus $SO_3 + HCl$), und das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (aus $SO_2 + Cl_2$), als Hilfsmaterialien in neuerer Zeit mehrfache Verwendung gefunden, erstere für die Zwecke der Sulfonierung, die übrigens in gewissen Fällen einen anderen Verlauf nimmt als bei Anwendung von Schwefelsäure oder Oleum, letztere an Stelle des Chlors zum Chlorieren (s. o.), z. B. zur Darstellung von Monochlorfettsäuren in Gegenwart ihrer Chloride bzw. Anhydride. Nicht ohne Interesse ist auch die Brauchbarkeit des chlorsulfosauren Natriums, $NaSO_3Cl$ (aus $NaCl + SO_3$), zur Darstellung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, nach den Gleichungen:

$$CH_3COONa + NaSO_3Cl = CH_3COCl + Na_2SO_4$$

$$2CH_3.COONa + NaSO_3Cl = (CH_3CO)_2O + Na_2SO_4 + NaCl.$$

Auf ähnlichen Reaktionen beruht die durch neuere Patente bekannt gewordene Darstellung von Säureanhydriden und Säurechloriden aus den Gemischen der Alkali- und Erdalkalisalze + PCl_5 oder $POCl_3$ oder $COCl_2$.

Von großer Tragweite sind die Ergebnisse der Versuche, die in allerjüngster Zeit angestellt wurden behufs Erzeugung von Salpetersäure aus den Bestandteilen der Luft auf elektrischem Wege. Wenn auch die Landwirtschaft, die in Deutschland bisher etwa $^4/_5$ des gesamten aus Chile eingeführten Salpeters verbrauchte, vor allem Ursache hat, über die Erfolge zu frohlocken, die die von ihr nicht immer freundlich behandelte chemische Technik in heißem Bemühen errungen hat, Erfolge, die für alle Zeiten die Menschheit der drohenden Gefahr einer Salpeternot entrücken, so darf auch die Teerfarbenindustrie, neben der Sprengstoffindustrie die Hauptabnehmerin für Salpetersäure, getrost der Zukunft entgegensehen, ohne befürchten zu müssen, daß durch die allmähliche, früher oder später doch unvermeidliche Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager die Preise für dieses unentbehrliche Hilfsmittel eine bedenkliche Höhe erreichen. Leider kann Deutschland nicht hoffen, an der Verwertung dieser Erfindung den selbsttätigen Anteil zu nehmen, den wir von ihm, wichtigen technischen Neuerungen gegenüber, gewöhnt sind. In diesem Falle sind bevorzugt die Länder mit „flüssiger Kohle“, deren potenzielle Energie, nach der schließlichen Umwandlung in elektrische Energie, den widerstrebenden Sauerstoff an den Stickstoff kettet; vor allem Skandinavien, die Schweiz und Italien. Für sie gewinnt das Schillersche: „Aus der Wolke quillt der Segen, strömt der Regen“ einen neuen Inhalt. Die Darstellung des für die Farbenindustrie unentbehrlichen Nitrits, die bisher stets auf dem Wege über den Salpeter erfolgte, wird von den neuesten Fortschritten wohl gleichfalls nicht unberührt bleiben, da das bei der Vereinigung von N_2 und O_4 primär entstehende N_2O_4 durch Einleiten in Alkali in ein Gemisch von Nitrat und Nitrit übergeht, so daß es nur einer rationellen Trennung bedürfte.

Die übrigen Hilfsstoffe, wie HCl, Cl, die Oxydationsmittel CrO_3, MnO_2, $KMnO_4$, die organischen Verbindungen Essigsäure, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Oxalsäure, Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid usw., haben ihre bisherige Bedeutung bewahrt. Die Versuche, die billig gewordene Ameisensäure statt der Essigsäure zum Acylieren zu benutzen, wurden von verschiedenen Seiten fortgesetzt. Auch an dem Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure aus Ameisensäure wurden weitere Verbesserungen erzielt durch Herabsetzung der zur Durchführung der Reaktion erforderlichen Menge Alkali (unter 5%). Auf die neueren Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Ameisensäure an Stelle der Wein- und Milchsäure beim Beizen der Wolle mit Chrom kann hier nur hingewiesen werden. Zu den mannigfaltigen Verwendungsarten, die der Formaldehyd seit einer Reihe von Jahren in der Farbenindustrie gefunden hat, ist in jüngster Zeit eine neue

Digitized by Google

hinzugekommen, nämlich behufs Herstellung von Kondensationsprodukten mit der bisher als Hydrosulfit bezeichneten Verbindung $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ und dem einen Spaltstück derselben, dem $NaHSO_2$, Sulfoxylat genannt. Es stehen somit zu Reduktionszwecken (d. h. zum Ätzen von Farbstoffen sowohl wie zum Verküpen) nunmehr drei ausgezeichnete Mittel zur Verfügung: 1. $Na_2S_2O_4$, das entwässerte Hydrosulfit, beständig gemacht durch Zusatz von Alkali und Glycerin. 2. Die Formaldehydverbindung desselben: $Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + 2H_2O = NaHSO_3 + CH_2O + NaHSO_2 + CH_2O$, das Hydrosulfit NF der Höchster Farbwerke, und 3. die Formaldehydverbindung des im Hydrosulfit NF enthaltenen Spaltstückes: $NaHSO_2 + CH_2O$, der Rongalit C der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Auf die höchst interessante Darstellung der verschiedenen Verbindungen, über die eine umfängliche Literatur besteht, (siehe Ref. diese Z. **18**, 586, 587 [1905]), und die durch zahlreiche Patente geschützt sind, kann hier nicht näher eingegangen werden.

C) Farbstoffe.

Unter den Gegenständen von allgemeinerer Bedeutung haben die Konstitutionsfragen, ferner die Theorien über das Zustandekommen der Färbungen mittels organischer Farbstoffe, sowie die Theorie der Beizenfärbungen einen breiten Raum in den wissenschaftlichen Erörterungen eingenommen, ohne daß es auf einem dieser Gebiete zu einer völligen Klärung der Meinungen gekommen wäre. Vor allem sei bei dieser Gelegenheit auf die umfassenden Untersuchungen von von Baeyer hingewiesen, der durch die Einführung der „Carboniumvalenz" die Schwierigkeiten zu vermeiden sucht, die sich der Erklärung bestimmter Tatsachen und scheinbarer Widersprüche entgegensetzen. Über den Inhalt dieser Untersuchungen ist von mir in dieser Zeitschrift fortlaufend berichtet worden, und ich darf mich daher an dieser Stelle mit einem Hinweis begnügen.

I. Triphenylmethanfarbstoffe.

Der wundervolle, leuchtende Farbenton der Triphenylmethanfarbstoffe und ihre große Ausgiebigkeit machen es leicht begreiflich, daß die Farbstoffe dieser Klasse trotz ihrer in mehrfacher Beziehung ungenügenden Echtheitseigenschaften auch heute noch in gewaltigen Mengen Verwendung finden zum Färben solcher Waren, bei denen die Echtheit eine untergeordnete Rolle spielt, sondern wo es lediglich darauf ankommt, durch die Schönheit der Färbung eine vielfach allerdings nur vorübergehende Wirkung zu erzielen. Auf der anderen Seite aber hat man wohl aus den bisherigen Ergebnissen die Erkenntnis gewonnen, daß von einem weiteren Ausbau dieses Gebiets für die Technik unter den heutigen Umständen nicht viel mehr zu erwarten ist, da man kaum hoffen darf, in dieser Klasse zu neuen Individuen zu gelangen, die allen gegenwärtigen Ansprüchen hinsichtlich der Echtheit genügen, ohne durch zu hohen Preis die technische Verwendung auszuschließen. Die wesentlichsten bisherigen Fortschritte bezogen sich auf die Verbesserung der Alkali- und der Waschechtheit der Triphenylmethanfarbstoffe; von geringerem Erfolg waren die Bemühungen, lichtechte Produkte zu erzeugen. Besonders nachdem es gelungen ist, unter den Anthrachinonabkömmlingen solche zu finden, die, wie z. B. Chinizaringrün und Alizarinsaphirol, leuchtenden Ton mit Echtheit gegen Licht, Alkali, Seife und Walke verbinden, und die infolge ihrer verhältnismäßig einfachen Darstellungsweise einen mäßigen Preis gestatten, läßt sich wohl behaupten, daß das Streben nach echten Triphenylmethanfarbstoffen einem dringenden Bedürfnis nicht mehr entspricht.

Die bisherigen Annahmen über die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Lösungs- und Kondensationsmittel bei der Farbstoffsynthese aus Hydrolen und Derivaten des o- und p-Toluidins haben eine erneute Bestätigung gefunden bei der Darstellung von Farbstoffen aus Tetraalkyldiamidohydrolen und Dialkyl-p-toluidinen. Der Unterschied tritt sogar bei den Dialkyl-p-toluidinen, offenbar infolge des einheitlicheren Verlaufs der Kondensation, noch klarer hervor als bei den Monoalkylderivaten oder gar bei der primären Base selbst, bei der die richtungsbestimmenden Einflüsse noch um die Vorherrschaft kämpfen. Übrigens dürfte die in Patentschriften und neuerdings auch von Friedländer (Bd. 7, S. 135) vertretene Ansicht, daß bei der Kondensation von Hydrolen mit 1,3-Naphtolsulfonsäuren (bzw. deren Äthern) Produkte entstehen, in denen sich die OH-Gruppe in p-Stellung zum Methan-C befindet, sich bei näherer Prüfung kaum als zutreffend erweisen. Bei der Darstellung von Azofarbstoffen aus 1,3-Naphtolsulfonsäuren ist es schon lange und mit Sicherheit bekannt, daß die Azogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl tritt. Neuerdings ist eine analoge Erscheinung zutage getreten in einem Falle, der über den Reaktionsverlauf keinen Zweifel übrig läßt, nämlich bei der Kondensation der sogenannten Rhodaminzwischenprodukte (p-Dialkylamido-o-oxybenzoylbenzoesäuren) mit Phenolen und Naphtolen zu Rhodinen und Rhodolen. Es ist in hohem Maße bemerkenswert, daß das unsubstituierte α-Naphtol fast ausschließlich und das gewöhnliche Phenol wenigstens teilweise das zur OH-Gruppe o-ständige H-Atom unter Bildung eines Xanthenringes reagieren lassen. Im Einklang steht die Tatsache ferner mit der Entstehung der o-Oxynaphtoylbenzoesäure bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtol und der schon vor Jahren von O. Fischer und Fränkel ausgeführten Synthese des o-Amidomalachitgrüns aus Michlerschem Hydrol und Anilin. Da die aus 1,3-Methoxynaphtalinsulfonsäure entstehenden Produkte mit den aus 1,3-Naphtolsulfonsäuren durch nachträgliche Alkylierung entstehenden identisch sind, so ist anzunehmen, daß auch im ersteren Falle das in 2-Stellung befindliche H-Atom mit dem Hydrol in Reaktion tritt.

Interessant sind die in Wasser leicht löslichen ungefärbten Fuchsinpräparate, die aus Fuchsin durch Behandlung mit konz. Salzsäure in der Kälte erhalten werden können, und die dem bisweilen störenden Mangel der Schwerlöslichkeit des gewöhnlichen Fuchsins abhelfen sollen. In der Gruppe der Auramine wurden N-Alkyl-(Äthyl-) und -Aralkyl-(Benzyl-)derivate dargestellt, die vor dem gewöhnlichen Auramin den Vorzug größerer Seifen- und Sodaechtheit besitzen sollen.

Digitized by Google

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine Klasse, die trotz des Indigos, der Alizarin- u. Schwefelfarbstoffe auch heute noch von der allergrößten technischen Bedeutung ist, wenn auch, wie sich dies leicht voraussagen ließ, die Erfindungen, besonders im Bereich der Schwefelfarbstoffe, nicht ohne tiefgreifenden Einfluß auf sie geblieben sind. Aber die außerordentliche Vielseitigkeit sowohl der Darstellung als auch vor allem der Verwendung, die diese Farbstoffklasse vor allen anderen auszeichnet, sorgt dafür, daß für verloren gegangene Provinzen sich immer wieder ein Ersatz findet. Vor allem auffallend, aber wohl verständlich ist der Rückgang der Erfindungen, die sich auf die Darstellung von Polyazofarbstoffen für Baumwolle beziehen. Während in früheren Jahren eine unübersehbare Fülle von Patenten erkennen ließ, mit welchem Eifer die weitere Ausbildung dieses wichtigen Gebiets erstrebt wurde, findet sich gegenwärtig nur wenig, was einer besonderen Beachtung wert erscheint. Meist handelt es sich nicht so sehr um neue Gesichtspunkte als vielmehr um die Benutzung neuer Azo- und Diazokomponenten, wie z. B. das Acetyltriamidobenzol, $CH_3.CO.NH : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$, das Glycin der J-Säure, $HOOC.CH_2.NH : OH : SO_3H = 2:5:7$, der p-Diamidohydrochinondialkyläther bzw. das Acetylderivat desselben oder der entsprechende Nitroamidokörper usw.

Eine bemerkenswerte Klasse von substantiven, auf der Faser weiter entwickelbaren Monoazoverbindungen stellen diejenigen Baumwollfarbstoffe dar, die auf folgendem Wege gewonnen werden: 1. Kombination von m- oder p-Nitroanilin oder -toluidin mit einer geeigneten Naphtylaminsulfonsäure zu einem o-Amidoazofarbstoff, 2. Oxydation desselben zur Triazoldisulfonsäure, z. B.

$$(NaO_3S)_2C_{10}H_4\Big<{N \atop N}\Big>N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\,,$$

3. Reduktion der Nitro- zur Amidoverbindung und 4. Verschmelzung zur Oxytriazolsulfonsäure,

$${HO \atop NaO_3S}\Big>C_{10}H_4\Big<{N \atop N}\Big>N{-}C_6H_4{-}NH_2\,.$$

Diese läßt sich mittels einer Diazoverbindung überführen in den Körper

$$\begin{array}{l} R_1 \cdot N_2\diagdown \\ HO{-}C_{10}H_3\Big<{N \atop N}\Big>N{-}C_6H_4{-}NH_2\,, \\ \quad | \\ NaO_3S \end{array}$$

und nach dem Ausfärben wird dieser Monoazofarbstoff weiter entwickelt auf der Faser zum Disazofarbstoff

$$\begin{array}{l} R_1 \cdot N_2\diagdown \\ HO{-}C_{10}H_3\Big<{N \atop N}\Big>N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot R_2\,. \\ NaO_3S\diagup \end{array}$$

(Rosanthrene).

Nahe verwandt mit den obigen Monoazofarbstoffen sind die z. B. aus Nitrobenzoylamidonaphtolsulfonsäuren,

$${HO \atop HO_3S}\Big>C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\,,$$

in leicht ersichtlicher Weise zu gewinnenden Farbstoffe von der Konstitution

$$\begin{array}{l} R_1 \cdot N_2\diagdown \\ HO{-}C_{10}H_4{-}NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2\,, \\ NaO_3S\diagup \end{array}$$

die sich gleichfalls nach dem Ausfärben weiter entwickeln lassen zu Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R_1 \cdot N_2\diagdown \\ HO{-}C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot R_2 \\ NaO_3S\diagup \end{array}$$

von ähnlichen Echtheitseigenschaften wie die Triazolderivate. Bei den aus J-Säure dargestellten Monoazofarbstoffen der Formel

$$\begin{array}{l} R_1 \cdot N_2\diagdown \\ HO{-}C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ NaO_3S\diagup \end{array}$$

gelangt die schon aus zahlreichen älteren Patentschriften bekannt gewordene Eigenschaft der J-Säurederivate, substantive Monoazofarbstoffe (Benzoechtfarben-Bayer) zu bilden, erneut zur Anwendung. Die letzterwähnten Farbstoffe, die, wie man sieht, den Übergang zu den oben angeführten Entwicklerfarbstoffen bilden und wohl offenbar auch den Anstoß zu deren Darstellung gegeben haben, können übrigens gleichfalls in der üblichen Weise auf der Faser gekuppelt werden. Nahe verwandt mit den Triazolverbindungen sind ferner auch die aus den Amidothiazolbasen und Nitrobenzoylchlorid durch weitere Reduktion erhaltenen Amidobenzoylamidothiazole und deren Sulfonsäuren, die gleichfalls als Entwicklerfarbstoffe anwendbar sind. Die an sich farblosen Thiazolsulfonsäuren wurden neuerdings dargestellt aus den Benzyliden- und Benzylderivaten von Naphtylaminsulfonsäuren oder Amidonaphtolsulfonsäuren durch die Einwirkung von Polysulfiden bei höheren Temperaturen, z. B.

$${HO_3S \atop HO}\Big>C_{10}H_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$$

$$\xrightarrow{+\,S-H_2} {HO_3S \atop HO}\Big>C_{10}H_4\Big<{N \atop S}\Big>C \cdot C_6H_5\,.$$

Die den S- entsprechenden O-Verbindungen sind die Naphtoxazole, die nach dem Schema

$${HO_3S \atop HO}\Big>C_{10}H_4\Big<{NH_2 \atop OH} + HOOC \cdot C_6H_5$$

$$\longrightarrow {HO_3S \atop HO}\Big>C_{10}H_4\Big<{N \atop O}\Big>C \cdot C_6H_5 + 2\,H_2O$$

aus Amidodioxynaphtalinsulfonsäuren gewonnen wurden und in analoger Weise wie die Thiazole und Amidothiazole zur Farbstoffdarstellung sich verwenden lassen.

Die technische Bedeutung aller dieser neueren Entwicklerfarbstoffe liegt darin, daß sie im Gegensatz zu den älteren Farbstoffen dieser Art, unter denen die sogenannten Diaminfarbstoffe, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N_2{-}C_{10}H_4\begin{cases} OH \\ SO_3Na \\ N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH(\beta) \end{cases} \\ | \\ C_6H_4{-}N_2{-}C_{10}H_4\begin{cases} OH \\ SO_3Na \\ N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH(\beta) \end{cases} \end{array}$$

die wichtigsten sind — statt der dunklen, schwarzen, blauschwarzen und blauvioletten — helle, orange und bläulichrote Töne aufweisen und damit eine Lücke ausfüllen, die trotz der Schwefelfarbstoffe es dem Baumwollfärber bisher nicht ermöglicht hatte, auf billige Weise echte Färbungen der genannten Tonart zu erzielen.

Von großem technischen Interesse sind auch die Fortschritte, die in letzter Zeit auf dem Gebiete

der einfachsten Eisfarben erzielt worden sind. Die Anwendbarkeit des an sich sehr einfachen Verfahrens zur Erzeugung von brauchbaren Färbungen auf Baumwolle durch Kombination einer Diazoverbindung mit einer Azokomponente auf der Faser war bedingt einerseits natürlich durch die Echtheitseigenschaften (vor allem auch Sublimierechtheit), andererseits aber auch durch die Möglichkeit, in einfacher Weise durch Ätzungen Weiß- und Bunteffekte hervorzubringen. Nachdem diese letzteren Schwierigkeiten, wie schon früher erwähnt, durch die weitere Vervollkommnung der Hydrosulfitätzmethoden als beseitigt gelten können, hat man neuerdings auch die schwerer ätzbaren Nuancen auf Baumwolle mittels des genannten Verfahrens erzeugt, wie z. B. das α-Naphtylamingranat oder -bordeaux und das Chrysoidinpuce (aus Chrysoidin + p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid), das als Disazofarbstoff auch Halbätzen zuläßt, ferner das Rotbraun aus p-Nitranilindiazo-o-toluidin + β-Naphtol sowie das Echtgranat aus m-Amidoazotoluol.

Die nachchromierbaren Azofarbstoffe auf Wolle haben ihre große Bedeutung nicht nur beibehalten, sondern es ist sogar möglich gewesen, ihre Wichtigkeit noch zu erhöhen durch Auffindung neuer Diazo- und Azokomponenten, wie z. B. die o, o-Diamidophenol-p-sulfonsäure, die o,o-Diamido-1-chlorbenzolsulfonsäure, die 1,3-Diamido-4-chlorbenzol-5-sulfonsäure, die m-Phenylendiamindisulfonsäure einerseits, die Triamidobenzole und deren Acetylverbindungen, die Dioxynaphtaline (1,5; 1,6; 1,7; 2,6) und Amidonaphtole (1,5; 2,6; 2,7) sowie ihre Sulfonsäuren, ferner p-Kresol, die m-Amidophenole (-Kresole), m-Oxydiphenylamin, Acidyl-p-aminophenol usw. andererseits. Zwei Erfindungen der letzten Jahre, die gleichzeitig auch wissenschaftliches Interesse beanspruchen, seien hier besonders erwähnt. Sie beziehen sich beide auf die Darstellung der wichtigen o-Oxyazofarbstoffe. Die ältere beruht auf der Erkenntnis, daß Diazoverbindungen, in denen sich die Sulfon-, Nitro- oder Alkoxygruppe oder ein Halogen in o-Stellung zur Diazogruppe befindet, sehr starke Neigung zeigen, unter der Einwirkung von säurebindenden Mitteln wie Acetat, Bicarbonat, Soda, Magnesia und dgl. in o-Oxydiazoverbindungen überzugehen, in denen SO_3H, NO_2, Halogen usw. durch OH ersetzt ist. Durch Hinzufügen von Oxydationsmitteln wie Cl oder H_2O_2 läßt sich die hierbei aus der Diazosulfonsäure entstehende SO_2 unschädlich machen. Diese Erfindung ermöglicht z. B. die Darstellung der 2-Diazo-1-naphtol-6-sulfonsäure aus der 2-Naphtylamin-1,6-disulfonsäure oder der 2-Naphtylamin-1-chlor-6-sulfonsäure. Die gleichen Diazonaphtolsulfonsäuren lassen sich auf einem anderen Wege, nach der 2. hier zu erwähnenden Reaktion gewinnen. Die früheren Versuche, o-Amidonaphtol-(1, 2- und 2,1-)sulfonsäuren zu diazotieren, waren bisher an dem anormalen Verlauf des Prozesses, den man der leichten Zersetzlichkeit der entstandenen Diazonaphtolsulfonsäuren zuschrieb, gescheitert. Daß diese aber tatsächlich gar nicht so leicht zersetzlich sind, wie man früher vermutete, wird bewiesen durch die Möglichkeit, sie mittels des gewöhnlichen Nitriergemisches zu nitrieren. Bezüglich der 1,2-Amidonaphtolsulfonsäuren wurde gefunden, daß bei Anwendung von organischen statt der Mineral-Säuren die Diazotierung wesentlich glatter und rascher verläuft. Auffallenderweise besitzen die so erhältlichen Diazoverbindungen ein verhältnismäßig geringes Kupplungsvermögen, indem sie nur mit dem reaktionsfähigen Resorcin und auch mit diesem nur in alkalischer Lösung zu regulären Azofarbstoffen, nicht aber mit α- oder β-Naphtol zusammentreten. Von noch größerer Bedeutung ist die Beobachtung, daß die normale Einwirkung der salpetrigen Säure auf 1,2- und 2,1-Amidonaphtolsulfonsäuren erheblich begünstigt wird durch die Gegenwart von metallischem Kupfer oder dessen Salzen. Da die o-Amidonaphtolsulfonsäuren leicht zugänglich sind (durch Reduktion entweder der Nitrosonaphtolsulfonsäuren oder der entsprechenden o-Oxyazofarbstoffe), so bedeutet diese neue Variation der Diazotierung eine wichtige Bereicherung der zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxyazofarbstoffen verfügbaren Diazokomponenten, unter denen bisher fast ausschließlich die Derivate des o-Amidophenols zur Verwendung kommen konnten.

Den Schwierigkeiten beim Färben mit dem schwer löslichen Säurealizarinschwarz (o-Diamidophenol-p-sulfonsäure[tetrazotiert] + 2 Mol. β-Naphtol), das wegen seiner Lichtechtheit auch zum Färben von Militärtuchen zugelassen wurde, hat man durch Behandlung des Farbstoffes mit Bisulfit und darauf mit Mineralsäuren erfolgreich abgeholfen.

Unter den direkt auf Beizen ziehenden Wollazofarbstoffen sind in neuerer Zeit auch vielfach gemischte Disazofarbstoffe, die sich von Diaminen, wie Benzidin oder Phenylendiamin ableiten, und den Salicylsäure- (bzw. Kresotinsäure-) Rest enthalten, vorgeschlagen worden.

Es ist im Hinblick auf die in der Regel wenig befriedigenden Echtheitseigenschaften der gewöhnlichen sauren Wollazofarbstoffe, bei denen insbesondere die Seifen-, Walk-, Wasser- und Pottingechtheit zu wünschen übrig läßt, nicht zu verwundern, daß sie gegenüber den wesentlich echteren nachchromierbaren Azofarbstoffen, deren Darstellung sowohl als auch Anwendung (im Einbadverfahren) sich höchst einfach gestaltet, ein wenig ins Hintertreffen gekommen sind, was sich sehr deutlich auch in der Patentliteratur ausprägt. Was den neueren unter ihnen noch zu einigem Interesse verhilft, das sind die besonderen Verwendungsarten, z. B. im Wolldruck, oder ihr besonderer Farbenton (gelb oder grünstichig blau) und ein gutes Egalisierungsvermögen, Bedingungen ihrer Brauchbarkeit, die besonders von den Chromotropfarbstoffen (neuerdings auch aus Chlorchromotropsäure) mehr oder minder weitgehend erfüllt werden.

Auch auf einem anderen für die Azofarbstoffe von Jahr zu Jahr wichtiger werdenden Gebiete macht sich das Streben nach erhöhter Echtheit geltend. Das sind die Lackfarben. Es handelt sich hier in der Regel um einfache Monoazofarbstoffe, zu denen als Diazokomponenten außer den gewöhnlichen aromatischen Aminen der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie ihren Sulfon- und Carbonsäuren und Ätherderivaten, mit Vorliebe ihre Nitro- und Chlorsubstitutionsprodukte (p-Nitranilinsulfonsäure, o-Nitranilin-p-sulfonsäure, Mono- und Dichloranilinsulfonsäure, Chlornitranilinsulfonsäure, Trichloranilin, Nitrotoluidin) Verwendung finden und als Azokomponenten, außer β-Naphtol und den gewöhn-

Digitized by Google

lichen Naphtolsulfonsäuren, die β-Oxynaphtoesäure, Nitro-m-phenylendiamin und dessen Disulfonsäure, für gelbe Lacke die Phenylmethylpyrazolone, die in letzter Zeit, wohl infolge der Verbilligung des Acetessigesters, in verstärktem Maße als Azokomponenten benutzt werden, ebenso wie auch die Indole. Die Anforderungen, die an derartige Lacke gestellt werden, sind außerordentlich mannigfaltig, je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, ob zum Anstrich von Holz oder zur Herstellung von öl- oder spritlöslichen Farben, oder zum Buch- und Steindruck, oder für die Tapeten- und Papierfärberei und dgl. Die schon seit längeren Jahren aus den gewöhnlichen Ponceaux gebildeten Lacke erweisen sich in der Regel nicht als genügend lichtecht, was z. B. bei ihrer Verwendung im Tapetendruck sehr störend hervortritt. Die in neuerer Zeit hergestellten Lacke weisen in dieser Richtung wesentliche Fortschritte auf, so daß die Teerfarbstoffe wie im Zeugdruck, so auch im Buch-, Stein- und Tapetendruck die anorganischen Verbindungen, deren Anwendung in hygienischer Hinsicht bisweilen nicht unbedenklich erscheint, zu verdrängen beginnen.

(Schluß folgt.)

Praktische Beiträge zur Bleikammertheorie.

Von Fabrikdirektor Dr. Siegmund Littmann.

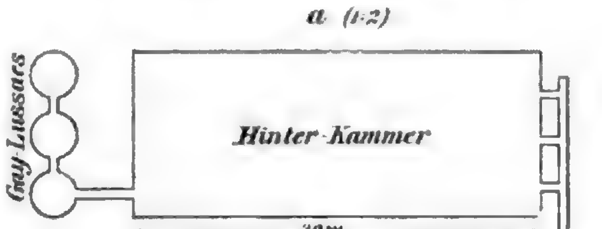
(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

Anläßlich Ausschaltung einer Hauptkammer behufs Reparatur derselben, oblag mir ungefähr vor Jahresfrist die Pflicht, den weiter arbeitenden Teil des Systems nach Möglichkeit produktiv zu gestalten. Die Gelegenheit kam mir auch willkommen, um eine Reihe von längst projektierten Versuchen auszuführen, über welche ich teilweise bereits in meinen jüngst veröffentlichten Studien über das „Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe"[1]) Mitteilungen machte. — Gewissermaßen als Fortsetzung derselben soll nun auch über die Resultate einer Versuchsreihe zur Beurteilung der Bleikammerreaktionen selbst berichtet werden. Diese war bereits vor Jahresfrist in dem hier dargelegten Maße vollständig beendigt; ich zögerte mit der Publikation, da ursprünglich eine allgemeine Erweiterung geplant war, woran mich jedoch Berufstätigkeit verhinderte. — Obwohl sich nun die Versuche nur im bescheidenen Rahmen bewegen, und deren Ergebnisse auch von bereits bekannten Tatsachen kaum abweichen, erschien mir eine Veröffentlichung doch nicht für überflüssig: müssen ja bedauerlicherweise noch so manche Widersprüche entwirrt werden, bei welchen es dem Praktiker oft ganz unerklärlich erscheint, warum bezüglich so einfacher Fragen die Theorie noch immer kein unanfechtbares Positivum, ja nicht einmal annäherungsweise eine Norm schaffen konnte.

Von ausführlichen Literaturangaben habe ich abgesehen, da ja diesbezüglich nahezu verschwenderisch ausgestattete Werke zur Verfügung stehen (Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Trautz[2]), Zur physikalischen Theorie des Bleikammerprozesses).

Der von mir eingeschlagene Weg war der, daß ich an zahlreichen bestimmten Orten ein und desselben Längsschnittes im Innern einer Hauptkammer, aber unter verschiedensten Betriebsbedingungen, die daselbst gebildete Säure in Glasgefäßen auffing. Lunge hält diese Beobachtungsweise für verfehlt. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sollen selbst dafür sprechen, ob sie wirklich wertlos ist zur Beurteilung der Reaktionen in den Kammern, oder ob etwa dieser Weg bei zielbewußter Anordnung nicht weitgehenderen Einblick gestattet und auch einwandfreier ist, als Gasanalysen und Temperaturbestimmungen allein. Allerdings könnte man leicht auf Irrwege geraten oder zu ganz entgegengesetzten Resultaten kommen (H. A. Smith, Mactear usw.), wenn man etwa aus der aufgefangenen Säuremenge und dem Nitrosegehalt allein Schlüsse ziehen wollte, ohne entsprechende Kontrolle und Heranziehung sonstiger qualitativer und quantitativer Beobachtungen, hauptsächlich aber faktischer Betriebsresultate der unter verschiedenen Bedingungen arbeitenden Kammer.

Um langwierige Beschreibungen der Versuchsreihe zu umgehen, möchte ich beistehende Skizzen zu Hilfe nehmen und gleichzeitig für die später folgenden Diagramme einige Bezeichnungen einführen.



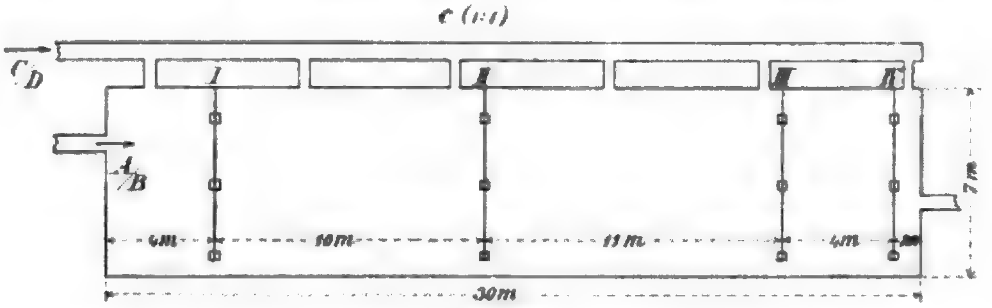
Skizze a.

Skizze a zeigt die Anordnung des Gesamtsystems. Hiervon ist die Mittelkammer als Versuchskammer benutzt worden. Die Kammern sind wohl etwas breiter (11 m), als man sie zurzeit baut, zeigen aber sonst nichts Anormales. Die Versuchskammer (7 × 30 × 11 m = 2300 cbm) ist genau so groß, wie die darauf folgende Hinterkammer. Für unsere Versuche kommt eigentlich nur dieses Zweikammersystem in Betracht; allerdings ist in diesem Falle die Hinterkammer etwas zu groß. Es sind drei große, gut arbeitende Gay-Lussacs mit Koksfüllung vorhanden, also in jeder Beziehung mehr als ausreichend.

[1]) Diese Z. 19, 1039 (1906).
[2]) Z. physikal. Chem. 47, 513 (1904).

Skizze b zeigt uns die Versuchsgläser, die durch entsprechende Bleirohre verbunden, zu je drei Stück untereinander an vier Stellen der Versuchskammer (siehe auch Skizze c) verwendet wurden und zwar stets in ein und demselben L ä n g s s c h n i t t e x—y (2 m abseits von der Kammermittellinie). Die Sammelgläser waren entsprechend bezeichnet, hatten gleiche Öffnungen (auch durch Umtausch kontrolliert), wie überhaupt dafür gesorgt wurde, daß genau gleiche Oberflächenkondensation stattfinde. Jedes Glas war in 5 cm Entfernung durch ein Bleidach gegen herabfallende Tropfen geschützt, so daß von oben nichts hineintropfen konnte. — Das unterste Glas kam 1 m über Kammerboden („unten"), das mittlere genau in „Höhenmitte", das oberste wurde 1 m unter der Kammerdecke angebracht („oben"). Die Entfernung der

Skizze b.



Skizze c.

4 Öffnungen zum Einlassen der Gläser ist aus der Skizze c ersichtlich: I. bedeutet 4 m von der vorderen Stirnwand („Eintrittszustand"), II. Längsmitte („Mitte"), III. 5 m von der hinteren Stirnwand („Ende"), IV. 1 m von der hinteren Stirnwand („Austritt").

Es wurden insgesamt folgende vier Versuche ausgeführt:

V e r s u c h A: Alle drei Kammern im Betriebe; der Versuchskammer fällt nur mäßige Arbeit zu; einfache seitliche Gaszuleitung („m ä ß i g e r" Betrieb).

V e r s u c h B: Große Hauptkammer behufs Reparatur ausgeschaltet; Versuchskammer arbeitet forzierter („f o r z i e r t e r" Betrieb).

V e r s u c h C und D: Ebenfalls nur zwei Kammern, ganz g e n a u d i e s e l b e n Betriebsbedingungen, also unveränderte Kiescharge, Zugverhältnisse, und insbesondere genau dieselbe Salpeterzirkulation w i e b e i B, aber der größte Teil des Eintrittsgases wurde der Versuchskammer, durch 6 Stutzen o b e r halb der Decke und bis ganz an das Ende der Kammer, v e r t e i l t zugeführt (siehe Skizze c), wie dies ja in Praxi häufig, wenn auch meistens nicht bis ganz an das Ende der Kammer anzutreffen ist („G a s v e r t e i l u n g").

(Versuch C verunglückte insofern, als von 12 Gläsern 5 nicht unversehrt herausgezogen werden konnten; diese unvollständigen Daten habe ich auch nicht berücksichtigt, sie erwiesen sich aber seinerzeit als nützlich, um für den Versuch D die Gasverteilung der ganzen Kammerlänge nach so zu regulieren, daß stabilere Verhältnisse geschaffen wurden.)

Versuch D und B — beide bei intensiverem Betriebe ausgeführt — unterscheiden sich also nur durch die verschiedene Gaszuleitung. B hingegen ist dem Versuche A gegenüber als forzierter Betrieb zu betrachten. Beim V e r g l e i c h e sind somit A—B, ferner B—D gewissermaßen zusammengehörig; auch ist die durch die programmäßige Anordnung selbst geschaffene gegenseitige Kontrolle genügend.

Der Zeitpunkt (März—April) war zur Ausführung der Untersuchungen insofern günstig, als Außenzustände keine merklichen Schwankungen verursachten. Vor Beginn jedes Versuches wurde mehrere Tage dafür gesorgt, daß die entsprechenden Betriebsverhältnisse sich ganz konstant und stabil gestalteten. Alle 12 Gläser kamen gleichzeitig in die Kammer, blieben gleich lange drinnen (60 Stunden und zwar stets 3 Nächte und 2 Tage); während der Versuchszeit war für peinlichste Gleichmäßigkeit des Betriebes gesorgt. Nach Verlauf von 60 Stunden wurde der Inhalt der behutsam herausgenommenen und verschlossenen Gläser bezüglich Konzentration, Gewicht, Nitrosegehalt, Farbe, Selen, Eisen usw. genauestens bestimmt. Als Mitbehelf wurden Temperaturen und Gehalt an SO_2 an den betreffenden Stellen der Kammer teilweise auch mitbestimmt.

Die Nitrosebestimmung der Säuremuster erfolgte in üblicher Weise, jedoch mit $^1/_{10}$-n. Chamäleonlösung, und die relative und absolute Richtigkeit wurde durch Herrn Chemiker M. S c h l e s i n g e r, welcher mich überhaupt in eifrigster Weise unterstützte, auch mit Hilfe des Nitrometers größtenteils kontrolliert; daneben mußte der SeO_2-Gehalt stets berücksichtigt und in Abzug gebracht werden.

Die Resultate aller drei ungestört vollendeten Versuche (A, B, D) habe ich in Diagrammen zum Ausdruck gebracht, daneben die wichtigsten Betriebsdaten des betreffenden Versuches. Behufs besserer Übersicht bekamen die Diagramme eine etwas gedrängte und vielleicht ungewöhnliche Anordnung. Ich muß daher einige Erklärungen vorausschicken (siehe S. 1180).

Die drei Versuche sind untereinander angeordnet, jeder in 4 Kolonnen von links nach rechts (entsprechend der Gasrichtung von vorn nach hinten), deren erste links, die Ergebnisse im unteren Teil

Digitized by Google

(1 m über dem Boden), die zweite jene in der Höhenmitte, die dritte im oberen Teil der Kammer zum Ausdruck bringt, während die rechte Kolonne Durchschnittsergebnisse aus den einzelnen Vertikallinien darstellt, außerdem vergleichshalber auch den Nitrosegehalt der Bodensäure. Ich habe dies übrigens in den am Kopfe der Kolonnen befindlichen Feldern auch graphisch besser zu versinnlichen getrachtet. Die gezogenen Linien bedeuten überall die Säuremengen, die unteren punktierten hingegen den Nitrosegehalt. Behufs besseren Vergleichs wurden auch Durchschnitte jedes Diagramms gezogen (strichpunktierte Linien); aus den oberhalb der letzteren befindlichen Zahlen ist die Originalkonzentration der aufgefangenen Säuren in Bé.° ersichtlich (in je einer Horizontalrichtung waren untereinander so minimale Abweichungen, daß ich nur Durchschnittsgrade angab). Die Säuremengen sind sämtlich auf 50° Bé. umgerechnet, der Nitrosegehalt hingegen in ccm $^1/_{10}$-n. Permanganatverbrauch (per 100 g 50er Säure) ausgedrückt, was sich auf dem Diagramme, ohne sinnstörend zu wirken, gut vereinigen ließ. Der links angebrachte Maßstab versinnlicht demnach die Säuremenge in Grammen und den Nitrosegehalt in Kubikzentimetern; mit Zuhilfenahme desselben lassen sich somit die gefundenen absoluten Daten stets bestimmen. So findet man z. B. aus der linken Kolonne des Versuches A (mäßiger Betrieb), daß in dem unteren Teil der Kammer und in der Mitte derselben die aufgefangene Säure, auf 50° Bé. umgerechnet, eine Menge von 296 g ergab, von welcher 100 g 38 ccm $^1/_{10}$-n. Chamäleonlösung entfärben konnten; als Durchschnittszahl aus allen vier unteren Säuremustern ergeben sich 240 g Säure (50° Bé.) mit einer durchschnittlichen Konzentration von 55,5° Bé. Bemerkt sei, daß die Verbindungslinien eigentlich nicht wirklich gefundene Werte andeuten; doch hätte sich die Sache weniger gut veranschaulichen lassen, wenn nur die an den vier Punkten der Kammerlänge nach gesammelten Säuren zum Ausdruck gebracht worden wären. Das Ab- und Aufsteigen der Gewichts- und Nitroselinien zwischen den Sammelpunkten dürfte übrigens von der Wirklichkeit wenig abweichend sein, wenn auch nicht so regelmäßig, wie es durch gerade Linien versinnlicht werden mußte. Überall, wo Kreuze (+) angebracht sind, soll je nach Anzahl derselben eine Dunkelfärbung der Säure (gelbbraun, braun, bis rotbraun) angedeutet sein; so bedeutet z. B. das einfache Zeichen bei A, daß die im Zentrum unten gewonnene Säure gelb, diejenige des Versuches D mit drei Zeichen, daß die Säure beim Austritt oben eine tief rotbraune Farbe aufwies. Alle nicht bezeichneten Säuren waren farblos resp. schwachgrün. Um die Übersicht nicht zu erschweren, habe ich von einer graphischen Darstellung der gefundenen Selenmengen abgesehen.

Bei den Betriebsdaten, die keiner sonderlichen Erklärung bedürfen, sei bemerkt, daß diese nicht nur auf die Versuchszeit von 60 Stunden, sondern gewöhnlich auf 5—6 Tage Bezug haben.

Bei „Nitrose" bedeutet die erste Zahl den Gehalt der Betriebsnitrose an $NaNO_3$ am Anfang, die zweite jenen am Ende des Versuches; im Verlaufe des Versuches D hat sich somit die Betriebsnitrose von 1,60 auf 1,89% $NaNO_3$ gebessert und zwar als Folge der Arbeitsweise selbst. Schon der unvollständige Versuch C erwies, daß man hierbei weniger Salpeter braucht. Nichtsdestoweniger wollte ich die Salpeterzirkulation nicht ändern, um mit B identische Verhältnisse aufrecht zu erhalten. Im allgemeinen ist die Salpeterzirkulation ziemlich groß. Die Produktionszunahme bei D, mit dem langen Verteilungsrohr, kann keinesfalls dem Umstande zugeschrieben werden, daß durch dieses Rohr etwa der Kammerraum wesentlich vergrößert worden wäre, denn es handelt sich nur um eine Vergrößerung von 0,4%. Das Rotwerden der Bodensäure beim Versuche D durch ausgeschiedenes Selen ist ebenfalls eine Folge dieser Arbeitsweise. Im übrigen wurde immer möglichst gleichmäßiger Kammerstand von etwa 290 mm und die Bodensäure stets auf 53,5° Bé. gehalten. Die Tropfsäuren zeigten durchschnittlich 49,0° Bé. Die Kammer wurde ausschließlich mit Dampf gespeist; im Verlaufe des Versuches C zeigte sich, daß die nunmehr stärker arbeitende Kammer größeren Dampfbedarf hat, es mußte somit für D noch eine Dampfinjektion aufmontiert werden. — Im ganzen Systeme war schwacher Unterdruck vorhanden.

Welche tatsächlichen Resultate ergeben sich nun aus unseren Diagrammen und den Betriebsdaten?

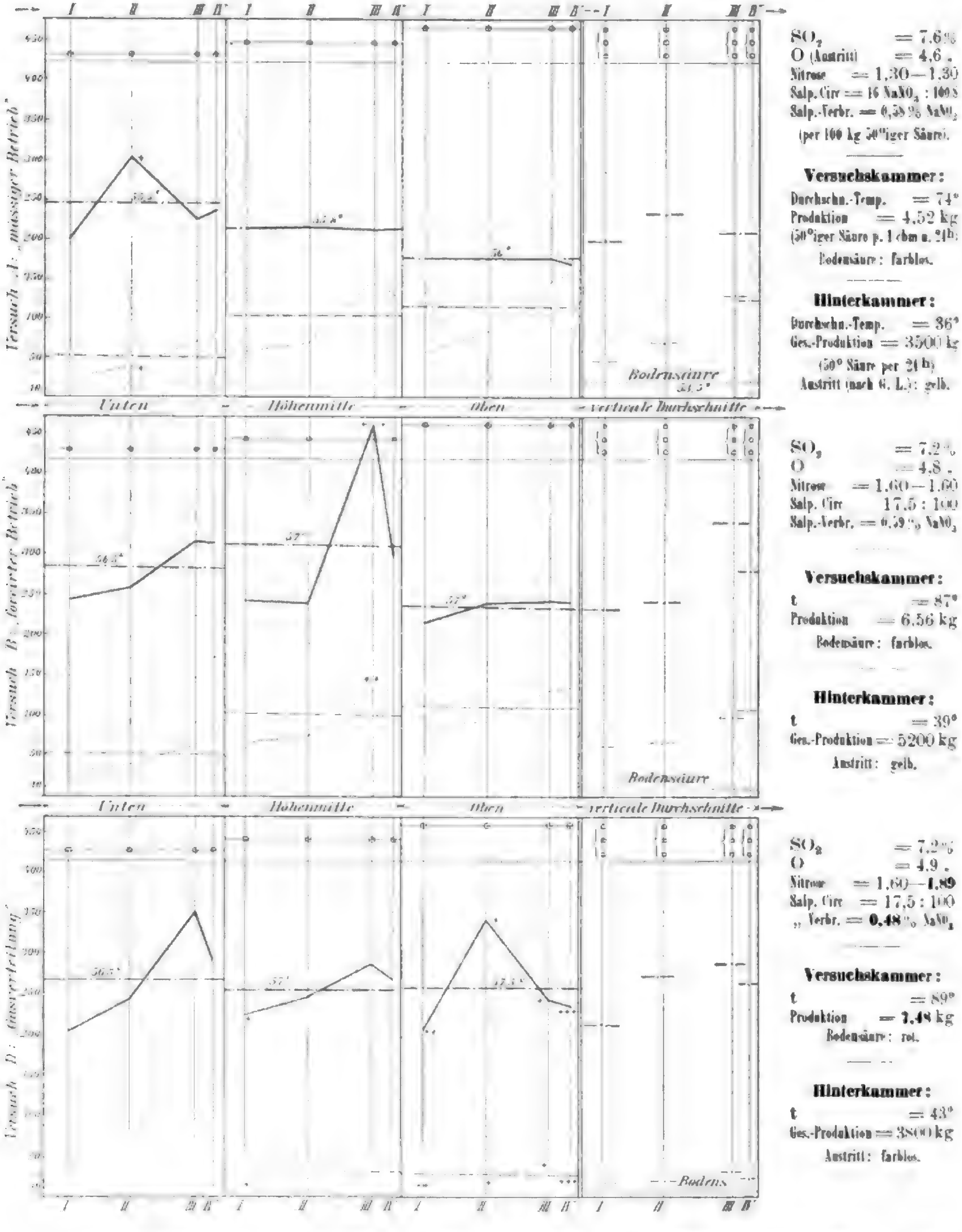
Die Konzentration der aufgefangenen Säureproben ist durchwegs höher (55,5—57,5° Bé.), als jene der Bodensäure (53,5°) oder gar der Tropfsäure (49°). Die schwächsten Säuren finden sich stets unten, aber auch hier sind dieselben, sogar in unmittelbarster Nähe der Bodensäure, um 2—3° Bé. stärker als letztere[3]); in Höhenmitte und oben waren die Konzentrationsgrade voneinander sehr wenig abweichend. Die relativ stärksten Säuremuster bei D (Gasverteilung) zeigten trotzdem einen sehr guten Denitrierungsgrad, enthielten kaum mehr nitrose Verbindungen als die Bodensäure selbst. Dieselben sind ferner bedeutend besser denitriert als die noch dazu etwas schwächeren Säuren von A oder B, so daß der durchschnittliche Minimalgehalt an nitrosen Verbindungen bei den Versuchen mit gewöhnlicher Gaszuleitung größer ist, als der absolute Maximalgehalt bei D.

Die Gewichtsmengen der Säuremuster variierten mehr oder weniger auch innerhalb ein und desselben Versuches, sowohl in horizontaler als vertikaler Richtung. Ausnahme hiervon machen die oberen und mittleren Diagramme des Versuches A und das obere des Versuches B, woselbst das Diagramm mit der Durchschnittslinie beinahe zusammenfällt, d. h. bei den Versuchen A und B mit einfacher Gaszuleitung wurde je im oberen Horizontalschnitt (bei mäßiger Arbeit auch in der Höhenmitte) beinahe überall dieselbe Menge Säure aufgefangen, als ob in diesen höheren Regionen überall gleichviel produziert worden wäre, also im Eintrittszustand soviel, wie in der Mitte und auch am Ende der Kammer. Aber gerade in diesen gleichmäßig arbeitenden Teilen zeigt uns das Diagramm einerseits die absolute Mindestproduktion, andererseits den höchsten Gehalt an nitrosen Verbindungen im Rahmen des betreffenden Versuches. Fassen wir die Durchschnittslinien ins

[3]) Durch spezielle Versuche nachgewiesen.

Digitized by Google

Auge, so sehen wir bei mäßigem Betrieb (A) stetige Abnahme der Produktion von unten nach oben, also die kleinste Produktion oben und Meistproduktion unten; beim forzierten Betriebe B ist letzteres wohl in der Höhenmitte der Fall, aber Mindestproduktion ist ebenfalls oben. Bei Gasverteilung D sind die diesbezüglichen Unterschiede kaum nennenswert, d. h. bei diesem Versuch herrscht in den drei geprüften Horziontallinien durchschnittlich beinahe vollkommene Gleichförmigkeit. Die forzierten Betriebe D und B zeigen Produktionszunahme von vorn nach hinten (siehe rechte Ko-



Digitized by Google

lonne)[4]), bei mäßigem Betriebe ist diesbezüglich ein Erschlaffen der Reaktion zu sehen. Betrachten wir die stabileren Regionen der Kammer, Mitte und Ende[5]), so zeigt sich in den einzelnen Vertikallinien, daß meistens in den untersten der drei Gläser mehr Säure gefunden wurde als in der Höhenmitte oder oben, hingegen sind die diesbezüglichen Verhältnisse sowohl im Eintrittszustand, noch mehr aber beim Versuche mit Gasverteilung oft auch umgekehrt, d. h. die oberen Gläser enthalten mehr Säure als die darunter befindlichen. Auf Abweichungen und auffällige Mehrproduktion an einzelnen Stellen — Knotenpunkte — sei hier aufmerksam gemacht; es soll darauf noch zurückgekommen werden[6]).

Sämtliche Säuremuster zeigten mehr oder weniger Gehalt an n i t r o s e n V e r b i n d u n g e n, wie bereits teilweise besprochen. Ob der Betrieb mäßig oder forziert war (A und B), stets ergibt sich eine gleichmäßige und starke Zunahme von vorn nach hinten und von unten nach oben. Also der Maximalgehalt an Nitrose ist immer oben und hinten, der niedrigste unten und vorn, je nachdem man Vertikal- resp. Horizontalschnitte betrachtet. Selbst im günstigsten Falle ist hierbei der Nitrosegehalt im Innern der Kammer wesentlich höher, als jener der Bodensäure; bei Gasverteilung (D), wo überhaupt diesbezüglich durchweg sehr große Gleichmäßigkeit und gute Denitrierung herrscht, kann dies nicht behauptet werden[7]), d. h. bei den Versuchen mit einfacher Gaszuleitung (A und B) war nicht einmal unten, in nächster Nähe der Bodensäure, so starke Zerstörung der Nitrose zu konstatieren, wie dies bei D selbst in den obersten Partien der Fall war. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die nitrosereichsten Säuremuster das kleinste Gewicht aufwiesen, als ob an diesen Stellen direkt eine Produktionsverminderung stattgefunden hätte (mit einer einzigen Ausnahme bei B, Höhenmitte). Die graphische Darstellung bringt dies besonders bei A und B insofern sehr gut zum Ausdrucke, als wir den absteigenden Gewichtslinien aufsteigende Nitroselinien entgegenkommen sehen. Bei den nitrosereicheren Versuchen A und B kann auch eine gewisse Regelmäßigkeit im Nitrosegehalt beobachtet werden, nämlich die unterste Durchschnittslinie zeigt am Maßstabe beinahe genau die Hälfte Verbrauch an Chamäleon als jene in der Höhenmitte, oder bei der von letzterer wenig abweichenden oberen Linie.

Ich führe ferner folgende q u a l i t a t i v e Beobachtungen an: Jene Proben, welche bei A und B die größte Menge Säure enthielten (an den bereits erwähnten Knotenpunkten), waren gelbbraun bis braun g e f ä r b t; die Färbung blieb monatelang unverändert, gerade so wie jene oft intensiv rotbraun und viel häufiger auftretende Farbe der Säuremuster bei Gasverteilung (D). Aus den Zeichen + der Diagramme ergibt sich, daß man bei Gasverteilung hauptsächlich oben, bei einfach forziertem Betriebe in der Höhenmitte und bei mäßigem Betriebe unten, gefärbte Säure erhält (sozusagen überall, wo man die Richtung des mehr oder weniger unveränderten Originalgasstromes annehmen könnte); mit einem Na_2SO_3-Körnchen im Originalzustande behandelt, zeigen diese Säuremuster keine so auffallend rotviolette Färbung, und auch mit $SnCl_2$ meistens gar keine Gasentwicklung, wie die ungefärbten und nitrosereicheren Muster; es konnte ferner in ersteren durch Ferrocyankalium viel intensivere E i s e n reaktion erhalten werden. Dieselben verdanken ihre Färbung der Eisenverbindung der Stickoxyddisulfosäure und nicht dem Selen, wie ich dies bereits in meiner am Anfang erwähnten Abhandlung über Selen ausführlicher besprochen habe. Aus letzterer sei noch im Auszuge bekannt gegeben, daß überall, wo Bildung von Nitrosylschwefelsäure oder andererseits vorwiegend hydrolytische Zersetzung derselben stattfindet, SeO_2 anzutreffen ist; also im Glover und Gay-Lussac, sowie bei gewöhnlicher Arbeitsweise im gesamten aktiven Teil der Hauptkammer, mit Ausnahme des Eintrittszustandes (Eintrittsrohr, vorderster Teil der Kammer, besonders die unteren Partien), woselbst nur Selen zu finden ist. Bei Gasverteilung (Versuch D) findet sich bedeutend weniger SeO_2, d. h. daneben auch schon viel elementares Selen, umsomehr, je näher man dem Kammerboden kommt. Die Bodensäure selbst ist hierbei, a l s o b es sich um Salpetermangel handeln würde, durch ausgeschiedenes Selen rot gefärbt; man kann jedoch mit roter Bodensäure unter Umständen ständig und ökonomisch den Betrieb aufrecht erhalten; auch bieten sich hierdurch mehrfache Vorteile (Schonung der Platinapparate, größere Selenausbeute usw.). Rote Färbung einiger im Innern der Kammer aufgefangener Säuremuster, sowie nicht ganz denitrierter Gloversäure beim Erkalten stammt nicht vom Selen, sondern vom Eisennitrosodisulfonat.

Es erfolgten ferner separate T e m p e r a t u r bestimmungen mittels Maximalthermometer, wobei sich folgendes ergab. Sowohl bei den Betrieben mit einfacher Gaszuleitung als bei Gasverteilung war immer oben, unter der Kammerdecke, höhere Temperatur als unten; der Unterschied war bei verteilter Gaszuleitung etwas größer (11°) als bei den Versuchen mit einfacher Gaszuleitung (8°). Von vorn nach hinten ergab sich die höchste Temperatur in der Mitte der Kammer; die diesbezüglichen Temperaturunterschiede, der Kammerlänge nach, waren aber ziemlich unbedeutend, (2—3°) und boten keine nennenswerten Anhaltspunkte bezüglich Fortschreiten der Reaktion. Ebensowenig auch G a s a n a l y s e n. In der ersten Hälfte der Kammer war stets unten etwas mehr SO_2 (2,5%) als oben (2,0%) gefunden, während im hinteren Teil durch die gewöhnliche Bestimmungsweise kaum

---

4) Die geringe Abnahme beim „Austritt" (IV) ist wegen der durch die Nähe des Austrittsrohres bedingten Abweichungen wenig maßgebend.

5) Im Diagramme müssen hier die korrespondierenden Daten der ersten 3 Kolonnen verglichen werden.

6) Bei Prüfung der angeführten Tatsachen ergibt sich, daß von oben nichts in die Gläser hereintropfte, daß aber auch die seitliche Füllung in einer zu r e l a t i v e n Schlußfolgerungen vollauf berechtigenden, Weise erfolgen mußte.

7) Der Vorwurf, den ich mir anfangs selber machte, daß sich bei A und B in den Gläsern darum verhältnismäßig starke „Nitrose" vorfand — bei diesen Versuchen enthielten ja einige Säuremuster noch 0,19% $NaNO_3$ —, weil die im Glase befindliche Säure einer weiteren Denitrierung (durch SO_2 und H_2O) entzogen wurde, ist somit auf Grund der Ergebnisse von D, wenigstens relativ, unbegründet.

Digitized by Google

eine Abweichung konstatiert werden konnte (1,7% SO_2 oben und unten).

Was nun die praktischen Betriebsresultate anbelangt, so sei bemerkt, daß nach Ausschalten der großen Hauptkammer die Versuchskammer naturgemäß sämtliche Röstgase erhielt, wodurch dieselbe um ungefähr 45% mehr zu produzieren hatte, als bei mäßigem Betrieb A. Die Produktion stieg von 4,52 auf 6,56 kg (pro 1 cbm in 24 Stunden). Beim Versuch D sehen wir nun gegenüber dem unter ganz gleichen Umständen ausgeführten Versuch B eine weitere Produktionszunahme von 14% (von 6,56 auf 7,48 kg) zugunsten der um dieses Quantum entlasteten Hinterkammer und zwar ohne sonstiges Dazutun, ausschließlich durch die Gasverteilung. Trotzdem hatte sich andererseits der Salpeterverbrauch sehr günstig gestaltet. (B = 0,59% $NaNO_3$-Verbrauch, D = 0,48%), wobei auch noch Anreicherung der Betriebsnitrose stattfand. Wie wir später noch sehen werden, ist dieses ökonomische Arbeiten nicht nur als Ausnahmsfall zu betrachten und hauptsächlich eine Folge der besseren Absorption von nitrosen Gasen in den Gay-Lussacs. Bei Versuch D waren die Austrittsgase hinter dem Gay-Lussac farblos, währenddem dies bei der schon stark forcierten Arbeit B nicht ständig zu erreichen war. — Trotzdem bei Gasverteilung der Kammer vorn kaum die Hälfte des Gases zugeführt wurde, zeigt das Diagramm, daß die Kammer daselbst nicht schlechter ausgenützt war, als bei A oder B; auch hatte sich der Prozeß ganz und gar nicht in die Hinterkammer verschleppt; letztere produzierte ja gerade bei D bedeutend weniger, trotzdem sogar die hintersten der 6 Stutzen offen waren, und somit der Versuchskammer auch an deren Ende viel frisches Gas zugeführt wurde; die etwas höhere Temperatur der 3. Kammer ist hier also nicht etwa als Folge übermäßiger Reaktion aufzufassen, sondern nur als eine Art Erbschaft. Bei den forcierten Betrieben (B—D) war überhaupt die Temperatur naturgemäß stark in die Höhe gegangen, ohne aber, wie wir gesehen haben, den Betrieb nachteilig zu beeinflussen. Es standen mir übrigens auch keine Hilfsmittel zur Erniedrigung der Temperatur zur Verfügung.

Wir wollen uns nun aus dem Gesagten ein Bild über die Vorgänge im Inneren der Kammer machen, allerdings nur auf Grund des untersuchten Längsschnittes x—y mit den daran eng angrenzenden Partien. Vor allem also die Versuche A und B, mäßiger und forcierter Betrieb!

Das mit niedrigen Stickoxyden geschwängerte Eintrittsgas erleidet bald nach Betreten des erweiterten Kammerraumes, aber schon innerhalb jener Region, welche wir als Eintrittszustand zu bezeichnen pflegen, insofern eine weitgehende Entmischung, daß die aus den ersten Oxydations- (Kondensations-)produkten freigewordenen, auch spezifisch leichteren, nitrosen Gase, die Intention haben, in die Höhe zu steigen, während außer den fertigen und in Bildung befindlichen Tropfen (Nebel), auch der größte Teil der schwefligen Gase mehr nach unten, dem Kammerboden zustreben. Im Eintrittszustande erfolgt unten verhältnismäßig schwache Schwefelsäurebildung, natürlich, weil diese Zone direkt als schweflig betrachtet werden kann. Aber auch fernerhin müssen wir die unteren Zonen als mehr schweflig auffassen, denn die Entmischung wird immer größer, gibt immer mehr und mehr Anlaß dazu, daß in den oberen Regionen eine sehr stabile nitrose Verbindung, die Nitrosylschwefelsäure, entstehen kann. Trotz vielfacher gegenteiliger Ansichten findet diese Entmischung sicherlich statt; (es liegt mir fern, eine genaue geometrische Grenzlinie konstatieren oder suchen zu wollen, obzwar dies auch nicht gerade unmöglich wäre); aber die bösen Folgen, nämlich vollständige Verarmung an Salpeter in den unteren Partien, bleiben größtenteils aus, da glücklicherweise folgende Umstände mithelfen. Die oben gebildeten Tröpfchen wahrer Nitrose (vor Auffangen in den Gläsern müssen die „Nebel" sicher noch viel stärker nitros gewesen sein, als im Glase selbst) müssen die untere schweflige Region beim Herabfallen passieren, werden also teilweise durch SO_2 denitriert (wie wir gesehen haben, fehlt es im Innern einer breiten Kammer meistens an genügendem Wasser), um schließlich mehr oder weniger weitgehenden Zerfall erst anläßlich hydrolytischer Zersetzung in der Bodensäure zu erleiden, und auch hierdurch den unteren schwefligen Regionen wesentlich zur Hilfe zu kommen. Der Bodensäure fällt hier somit eine sehr wichtige Rolle zu, da sie nitrose Gase freimacht. Die letzteren steigen aber immer und gewissermaßen auch in voreiliger Weise gegen die Decke, natürlich auch gegen das Ende der Kammer und geben somit mehr und mehr Anlaß zu noch größerer Bildung von Nitrosylschwefelsäure in den oberen Partien, da ihnen ja hier immer weniger SO_2 zur Verfügung steht; je weiter wir nach hinten kommen, um so prekärer gestalten sich die Verhältnisse, und ein großer Teil der schwefligen Gase wird erst nach Wiedervereinigung mit nitrosen Gasen, also im Verbindungsrohr, oder in der Hinterkammer, hier allerdings sehr schnell, endgültig aufgearbeitet. Warum nicht ganz, bei so mäßigem Betriebe, wie ihn Versuch A darstellt? Sehen wir doch, daß unsere Kammer sich bei den nächstfolgenden Versuchen als bedeutend leistungsfähiger erwies! Einfach aus dem Grunde, weil die Zersetzung der einmal gebildeten Nitrosylschwefelsäure durch SO_2 allein eine verhältnismäßig sehr langsame ist, und weil sie, ebenso wie die endgültige hydrolytische Zersetzung in der Bodensäure, nicht am richtigen Orte und nicht zur richtigen Zeit erfolgt. Wo die Kammer noch größere Produktionsfähigkeit besitzt (in unserem Falle oben), findet sich nicht genügend SO_2 vor, wo letztere nitroser Gase bedarf (unten), échappieren dieselben infolge fataler Voreiligkeit. Möglicherweise ist auch relativ weniger Sauerstoff dort, wo man solchen benötigen würde[8]). Die unteren Partien sind überhaupt sehr stiefmütterlich versorgt, während oben zuviel des Guten vorhanden ist. Der Prozeß erhält oder speist sich in etwas schwerfälliger Weise von unten nach oben, aber es gibt Punkte in unserem Längsschnitt, wo wir überraschend viel aber auch gefärbte Säuren gefunden haben. An diesen Knotenpunkten, die sich bei A und B nur spärlich und nie oben vorfinden, müssen nun anläßlich des

[8]) Durch Gasanalysen konnte dies nur sehr unvollkommen nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Kreuzungsvorganges günstigste Mischungs- und Mengenverhältnisse vorhanden gewesen sein, und auch raschere Bildung von Säure stattgefunden haben. Beim forcierten Arbeiten B haben wir im Betriebe wesentlich bessere Resultate bezüglich Produktion erzielt, der Prozeß zog sich mehr in die Höhe und mehr nach hinten, was gar nicht überraschend ist; unsere starke Nitrose im hinteren Teil kam besser zur Geltung, als bei mäßigem Betrieb; aber auch hier zeigen die oberen Partien, bei ungenügend ausgenütztem Kammerraume, Gleichmäßigkeit in der Produktion (also keine lebhafte Störung durch SO_2), es werden demnach auch hier durch übermäßige Bildung von Nitrosylschwefelsäure der Kammeratmosphäre nitrose Gase entzogen, die wir, um richtigen Betrieb aufrecht zu erhalten, der Kammer wohl in etwas größerem Maße zuführen mußten, die aber infolge ihrer verspäteten Wirkung resp. zu weitgehender Oxydation unsere Gay-Lussacs teilweise unabsorbiert verließen. Bei beiden Versuchen war das Austrittsgas zum Kamin gelb gefärbt. — Wir werden kaum behaupten können, daß, trotzdem die SO_2 auf dem Wege bis zur halben Kammerlänge von 7,4 auf 2,5% abnahm, der erste Teil der Kammer auch wirklich dementsprechend alles aufgearbeitet hat, denn die Hauptproduktion fand ja stets im hinteren Teil der Kammer statt, und ein sehr beträchtlicher Teil fiel auch noch der Hinterkammer zu. Das Wiederaufleben der Reaktion in letzterer ist aber nur eine Folge der bereits dargelegten Entmischung und nicht die einer Verdünnung. Es ist überhaupt fraglich, ob uns die Gasanalysen auch nur ein annähernd richtiges Bild über den wirklichen Zustand jener Region geben, aus welcher das Gas abgesaugt wurde. Die unteren Partien im hinteren Teile der Kammer sind jedenfalls noch sehr schweflig, und ein Fortbestehen nebelförmiger Halbfabrikate für längere Zeit ist, wie wir sehen werden, nicht recht anzunehmen.

Fassen wir nun unseren Versuch mit Gasverteilung, D, ins Auge und vergleichen wir denselben mit dem sonst ganz gleich bedachten Versuche B! Wir hatten bei D bekanntlich vorn kaum die Hälfte unseres Gases eingeleitet und sehen, daß trotzdem im Eintrittszustande genau so viel produziert wurde als dort, wo sämtliches Gas die Kammer vorn betrat (B oder auch A). Diese Entlastung scheint der Kammer also zugute gekommen zu sein. Wollten wir etwa eine Entmischung im vorher erwähnten Sinne konstatieren, so gelingt uns dies nicht, denn ein Unterschied im Nitrosegehalt der einzelnen Säuremuster — an und für sich nur minimal — ist kaum nachzuweisen. Die Salpeterzirkulation war genau so groß, die Konzentration der Säuremuster eher noch etwas größer als bei B, und trotzdem waren die Proben, durchwegs gut denitriert, es ist somit anzunehmen, daß hier dem Betriebe keine nützlichen nitrosen Gase entzogen wurden, d. h. hier waren nicht die Halbfabrikate und zum Teil auch die schon fertige Schwefelsäure nitros, sondern die Kammeratmosphäre selbst, und dies überall gleichmäßig. Demzufolge mußten sich die Vorgänge rascher abspielen. Wir suchen auch faktisch vergeblich nach jener trägen Gleichmäßigkeit in der Produktion, die wir bei A und B besonders in den oberen nitrosen Regionen antrafen, und welche wir als Zeit- und Raumverlust bezeichnen müssen. Hier fallen die Durchschnittslinien viel weniger mit den Diagrammen zusammen, letztere steigen und fallen (aber weniger sprungweise als bei B), was auf lustige Arbeit deutet. Die vielen rotgefärbten Säuren zeigen uns, daß es hier bedeutend mehr, durch günstige Kreuzung der Gase hervorgerufene, Knotenpunkte gab. Das Endresultat aber — und dies ergeben unsere Durchschnittslinien — ist dennoch, daß wir in den verschiedenen Höhen nahezu Gleiches geleistet haben, d. h. die obere, mittlere und untere Region des Innern unserer Kammer war überall nach Möglichkeit und gleichmäßig ausgenützt, wie dies außer den Diagrammen auch die praktischen Betriebsangaben erweisen. Die Kammer hat ihre Portion überall aufgearbeitet, hier gibt es keine Halbfabrikate, kein Extramarschieren und kein auffallendes Wiederaufleben des Prozesses in der Hinterkammer. Obwohl wir sogar beim Austritt der Kammer viel frisches Glovergas zugeführt haben, mußte dieses sehr flott, beinahe momentan zu einer fertigen (gut denitrierten, ziemlich hoch konzentrierten — etwa 57° Bé. — auch stark rot gefärbten) Säure verarbeitet worden sein, denn unsere Hinterkammer hatte ja weniger aufzuarbeiten, als bei gleicher Beschickung bei Versuch B. Wenn auch die Nähe der hinteren Stirnwand günstig mitgewirkt hat, so wird uns diese Tatsache, sowie überhaupt der Versuch D, den Beweis erbringen können, daß, bei günstiger Veranlassung, zur physikalischen Umwandlung (Tropfen) von chemisch bereits fertiggebildeter Schwefelsäuer nicht viele Meter und kein langwieriges Herumschleppen von nebelförmigen Halbfabrikaten nötig ist. Dieser Versuch — eine Art Intensivverfahren, ohne sonstige Hilfsmittel, bloß mit rationeller Gasverteilung — wird uns auch zeigen, daß sich im Innern unserer Kammer durch sehr natürliche Kontaktvermehrung, d. h. Wiederbelebung der träge gewordenen Reaktion durch frisches Gas an hilfsbedürftigen Orten, nicht nur viel raschere Vorgänge abgespielt haben, sondern, daß dabei dem hochoxydierten Zwischenprodukte, Nitrosylschwefelsäure, eine viel untergeordnetere Rolle zufiel, als etwa bei den vorherigen Versuchen A und B, welche uns die übrigens nicht unbekannte Tatsache zeigten, daß die einmal gebildete Nitrosylschwefelsäure durch SO_2 und auch durch mäßige Hydrolyse nicht leicht und vollkommen zersetzlich ist. Nun denn: unsere verhältnismäßig sehr starken Säuremuster bei D (es waren welche bis 58,5° Bé. zu finden) bedurften weder einer Zuführung von SO_2, noch einer besonderen hydrolytischen Zersetzung, denn sie waren schon von allem Anfang an genügend denitriert. Auch die Bodensäure spielte hier also eine ganz nebensächliche Rolle, und diente nur zum Ausgleiche der verschieden konzentrierten Säuren. Wir werden sicherlich auch einen gewissen Zusammenhang aus den diesmal größtenteils rotbraun bis tiefrot gefärbten Säuren vermuten, mit jenen ähnlich gefärbten, aber nur spärlich auftretenden Säuremustern bei A und B, welche an günstig arbeitenden Knotenpunkten zu finden waren. Die Farbe erwies sich überall als von Eisennitrosodisulfonat herrührend;

Digitized by Google

ob wir nun vorläufig annehmen, daß dessen freie Säure, die Stickoxyddisulfonsäure, beim Prozesse direkt oder als Reduktionsprodukt (aus Nitrosylschwefelsäure durch SO_2 entstanden) mitgespielt hat, ist es sicher, daß bei Gasverteilung die Kammeratmosphäre überall, und zwar in dem Sinne nitros war, daß die Bildung von Nitrosylschwefelsäure gründlich gestört wurde, sicherlich nicht zum Schaden des Schwefelsäurefabrikanten! Für den Praktiker und sorgsamen Behüter einer breiten oblongen Kammer ist es jedenfalls erfreulich, wenn ihm diese Kammer ohne besondere Hilfsmittel (durch einfache Hausmittel) tatsächlich um etwa 14% mehr Säure liefert, als er sonst, selbst bei stark forciertem Betrieb mit einfacher Gaszuleitung erhalten konnte. Obwohl vielleicht die Glocken beinahe weiß sind, die Tropfstellen weniger lustig arbeiten, in der Kammer auch etwas höhere Temperatur[9]) und ein schwacher Unterdruck herrscht, wird dies sicherlich aufgehoben, durch den Vorteil günstigen Salpeterverbrauchs (gute Absorption), daß man der Superphosphatfabrik, der Konzentration usw. weniger Salpeter zuführt, seine Platinapparate schont, mehr Selen zur Ausscheidung bringt, im Austritt keine gelben Gase entweichen sieht usw. Nicht zumindest erfreulich ist die Perspektive, daß die Kammer auch länger dauern wird, denn infolge derartiger Gestaltung des Prozesses werden nicht nur die „toten Ecken" im Innern ausgenützt, sondern der Kammerraum ist überall von weniger hoch oxydierten nitrosen Gasen ausgefüllt, welche nicht zuerst Nitrosylschwefelsäurebildung veranlassen, damit diese dann, hydrolytisch zersetzt, ein Zerfressen der Bleiwände begünstige; die Abnützung des Bleies steht sicher nicht im Verhältnis zum in die Kammer hineingeschickten Salpeter, sondern zur gebildeten Menge an Nitrosylschwefelsäure. Hat man wegen etwas zu hoher Durchschnittstemperatur in puncto Angriff des Bleies etwa Befürchtungen, so wird man natürlich nach Möglichkeit für Kühlung oder Wasserzerstäubung sorgen.

Obgleich wir eigentlich nur einen Längsschnitt ins Auge gefaßt haben, werden wir beim Versuche D (wenn nicht schon bei A und B), die Abrahamsche Theorie sicherlich fallen lassen müssen, da hierbei die von derselben vorgeschriebene Marschroute durchaus gestört wird; sie verträgt ein künstliches Vermischen der Gase nicht, aber auch jenes einfache Verfahren nicht, durch welches wir Gase an jenen Stellen vermischten, wo es eben notwendig war. Es wurde durch diesen sehr naheliegenden Vorgang bezüglich Produktionserhöhung beinahe dasselbe erreicht, als ob wir an vielen Stellen Bleiwände oder sonstige durch Oberflächenkondensation günstig wirkende Hindernisse gestellt hätten. Sorels Behauptung, „in der Achse mache man Nitrosylschwefelsäure, an den kühlen Kammerwänden wirkliche Schwefelsäure", erwies sich bei A und B als richtig, bei D aber als hinfällig. Schon Schertel und Hübner usw. kamen durch ihre Versuche zu der Überzeugung, daß die Nitrosylschwefelsäure es ist, welche Verzögerung und teilweisen Stillstand im Schwefelsäurebetrieb verursacht.

Aber auch Stickstoffverluste werden durch Nitrosylschwefelsäure insofern hervorgerufen, als deren namhafteres Auftreten in der Hauptkammer, die Entstehung von schlecht absorbierbaren Stickoxyden verursacht, die „hochoxydierten" Gase des Praktikers, welche doch wohl als freies NO_2 aufzufassen sind! — Bei Gasverteilung hatten wir recht ansehnliche Salpeterersparnisse angetroffen. Das Austrittsgas vor dem Kamin war farblos, obwohl sich in unserer langen Hinterkammer diesmal — da diese ja weniger SO_2 aufzuarbeiten hatte, aber gleichen O-Vorrat besaß, als bei B — eher Anlaß zur übermäßigen Oxydation der nitrosen Gase bot. Die Gay-Lussactürme waren sowohl der Anzahl, als ihrer Brauchbarkeit nach genau dieselben. Wenn nun diesmal in diesen Apparaten vollkommenere Absorption erfolgte, so kann dies nicht deren besseren Konstruktion zugeschrieben werden, sondern nur dem Umstande, daß wir schon präventiv in der Hauptkammer einer höheren Oxydation entgegensteuerten und schon hier die Verhältnisse derart gestalteten, daß sich in der Hinterkammer das richtige Verhältnis (sagen wir $NO + NO_2 = N_2O_3$) und nichts darüber, also kein freies NO_2 (wie bei A und B) bilden konnte. Die Kammeratmosphäre mußte also bei D, trotz der vorzüglichen Produktion, größtenteils nur NO-haltig gewesen sein, wenigstens dort, wo die, für unsere breite Kammer vielleicht unzureichende, Gasverteilung zur Geltung kam.

Es könnte leicht der Vorwurf gemacht werden, daß diese bezüglich Salpeterersparnis so ökonomische Arbeit wohl während einer 10—12tägigen Versuchszeit aufrecht erhalten werden kann, daß es dann aber schließlich, etwa infolge chemischer N-Verluste, doch zu Salpeterarmut kommen dürfte. Die Versuche resp. diesbezügliche Beobachtungen wurden also praktisch 7—8 Wochen unter genauer Kontrolle weitergeführt, jedoch mit dem Unterschiede, daß die mittlerweile hergestellte große Hauptkammer (siehe Skizze a) mit etwa um 22% größerem Rauminhalte als jener der Versuchskammer, nun auch mit eingeschaltet werden mußte. Sie erhielt das Gas durch ihr einfaches seitliches Eintrittsrohr, die Versuchskammer hingegen der ganzen Kammerlänge nach verteilt, so wie bei D. Auf Grund genauer Messungen der produzierten Säuren wurde beiden Kammern die gleiche Menge Gas zugeteilt, hierdurch fiel also der kleineren Versuchskammer um etwa 20% mehr Arbeit zu. Die Hinterkammer war natürlich gemeinsam. Als Durchschnittsergebnisse eines Monats gebe ich nachstehend einige Daten (s. Tabelle S. 1185).

Der an und für sich sehr günstige Verbrauch an Salpeter spricht dafür, daß bei ständigem Arbeiten mit Gasverteilung überhaupt keine Verluste von praktischer Bedeutung zu befürchten sind. Verglichen mit dem Salpeterverbrauch desselben Monats — Mai — im Vorjahre (0,76% $NaNO_3$), wobei keine Gasverteilung erfolgte, aber genau dieselbe Gesamtproduktion, und auch identische Außenzustände vorhanden waren, betrug die Gesamtersparnis 2523 kg $NaNO_3$. — Im Vergleich zur gleich beschickten großen Haupt-

[9]) Im Zentrum zeigte das Maximalthermometer 103°.

Digitized by Google

	Produktion in tons	Produktion in %	t °C.	Bodensäure enthält % $NaNO_3$	Anmerkung
Versuchskammer . . .	351,5	40,4	80	0,0100	Bodensäure rot; H_3N nicht einmal in Spuren
Gr. Hauptkammer . . .	356,0	40,8	76	0,0565	
Hinterkammer	111,0	12,8	43	0,0500	
Glover, Rohre usw. . .	52,2	6,0	—	—	Austritt vor Kamin: farblos Austritt beim Kamin: gelblich

Gesamtproduktion 870,7 tons Schwefelsäure (50° Bé).
Salpeterverbrauch 0,47 % $NaNO_3$ per 100 kg (50° Bé).
Ausbeute 4,84 kg Schwefelsäure (50° Bé) per 1 kg S = 99 %.

kammer hatten wir in der besser denitrierten Bodensäure der Versuchskammer insgesamt 163 kg $NaNO_3$ erspart (was bei der großen Kammer, Gasverteilung vorausgesetzt, sicherlich auch der Fall gewesen wäre), die übrigen 2360 kg wurden diesmal nur dadurch erspart, daß uns die Möglichkeit geboten war, die Austrittsgase farblos zu erhalten, d. h. die Absorption der Gay-Lussactürme auf das günstigste zu beeinflussen, doch mußte schon während der eigentlichen Reaktion in der Hauptkammer hierfür gesorgt werden. Der Kammerwärter brauchte nur die hintersten Stutzen des langen Verteilungsrohres entsprechend zu regulieren, um das Austrittsgas vor dem Kamin farblos zu gestalten. Diese Regulierung kann in Gegenden, wo große Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht stattfinden — wie dies auch bei uns der Fall ist — sehr vorteilhaft sein und ist jedenfalls ausgiebiger und auch rationeller, als etwaige Wiederbelebung in der Hinterkammer, indem man derselben frisches SO_2-Gas zuführt, wie vielfach vorgeschlagen und auch von mir früher ständig benutzt, aber wieder aufgegeben wurde; hierdurch kann nämlich nur sehr unvollständig und auch zu spät eingegriffen werden. Wollte man gar von dem oberen Teil einer Hauptkammer für die Hinterkammer frische Gase zu Hilfe nehmen, so ist dies prinzipiell sicherlich verfehlt, denn oben ist das Gasgemisch immer so nitros, daß in dem Verbindungsrohr sehr schnell fertige Schwefelsäure gebildet wird, und man führt somit der Hinterkammer eigentlich nitrose Gase zu, die man unnötigerweise der ersten Kammer entzogen hat. Bei Gasverteilung gelingt es also, einige Übung und Verläßlichkeit des Arbeiters vorausgesetzt, schon in der Hauptkammer auch in dieser Beziehung gerade die richtigsten Verhältnisse zu treffen. Zuviel des Guten darf natürlich nicht getan werden, ist dies aber der Fall, d. h. erfolgt infolge Unvorsichtigkeit oder auch sonstiger Betriebsstörungen Salpetermangel, so kann dieser in viel kürzerer Zeit wieder korrigiert werden, als bei einfacher Gaszuleitung, wo es bekanntlich oft viel Mühe kostet, einen einzigen in Unordnung geratenen Massenstrom zu bezähmen, wobei das Übel schon lange in der Kammer stecken kann, ohne daß unsere Glocken oder auch die noch gelben Schaulöcher hinter den Gay-Lussacs dies andeuten würden; es beginnt nämlich allenfalls die Verarmung an Salpeter in den unteren Teilen der Kammer in unkontrollierbarer Weise; daneben können die oberen Partien wohl noch sehr nitros sein.

Wir wollen nun das bisher Angeführte kurz wiederholen, gleichzeitig aber einige weitgehendere Schlüsse ziehen, selbst auf die Gefahr hin, daß das meiste schon bekannt ist! Im Innern jeder oblongen Kammer mit einfacher seitlicher Gaszuleitung erleidet man beim Schwefelsäurebildungsprozesse insofern mehr oder weniger Raum- und Zeitverluste, als die schwefligen und die nitrosen Gase bald nach Betreten der Kammer eine beträchtliche Separation erfahren; hierdurch entstehen einerseits schweflige Regionen, welche schon aus diesem Grunde allein keiner wesentlichen Verbesserung fähig sind, aber auch, weil sie unvollständig und nicht zur richtigen Zeit, auch impulsiv, mit den mehr in den oberen Regionen befindlichen nitrosen Gasen (resp. den sehr stabilen nitrosen Verbindungen) in Berührung kommen. Durch letzteren Umstand wird der Kammeratmosphäre zuviel Stickoxyd entzogen, weshalb zahlreiche Stellen der Kammer nicht entsprechendes leisten können. Ebenso impulsiv treten in der Kammer an Orten, wo infolge richtiger Kreuzungsvorgänge die Verhältnisse am günstigsten sind auch Knotenpunkte (analog der Wiederauflebung des Prozesses in der nächsten Kammer), je nach Arbeitsweise und Form der Kammer mehr oder weniger häufig auf, aber es liegt nicht in unserer Macht, auf die diesbezüglichen Verhältnisse entsprechend Einfluß auszuüben. — Bei forzierter Arbeit zieht sich der Prozeß von unten nach oben; um Überschwefelung zu verhüten, muß für größere Salpeterzirkulation gesorgt werden, wodurch jedoch andererseits in den oberen Partien wieder zur Bildung von zu hoch oxydierten Schwefelstickstoffsäuren Anlaß gegeben wird. Die Bodensäure nimmt bei dieser Arbeit direkten Anteil an dem Prozesse.

Das Innere jeder oblongen Kammer, ob breit oder schmal, kann nur durch korrespondierende Verteilung der Eintrittsgase wirklich rationell ausgenutzt werden, denn durch die Verteilung wird nicht nur der vordere Teil der Kammer günstig entlastet, sondern auch gute Mischung und ständige Durch-

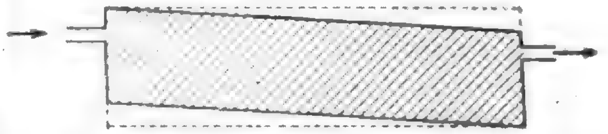
Digitized by Google

kreuzung erzielt, welche zeitgerecht die Entstehung von stabilen Schwefelstickstoffverbindungen verhindert oder stört; hierdurch kann man die Kammeratmosphäre selbst und zwar überall gleichmäßig nitros erhalten, und obwohl diese nie zu hoch oxydiert ist, erfolgt viel raschere Bildung der Schwefelsäure aus ihren Komponenten und bis zu einem gewissen Grade auch gleich denitriert. Die Bodensäure, welche hierbei auch bedeutend stärker gehalten werden kann, spielt in diesem Falle keine wesentliche Rolle und dient nur dazu, die verschieden konzentrierten Säuren auszugleichen. Durch Gasverteilung kann also jede Kammer oder jedes System bedeutend produktiver und auch ökonomischer gestaltet werden. Ein Intensivverfahren ohne durchwegs rationelle Gaszuleitung ist somit trotz sonstiger Hilfsmittel immer unvollkommen.

Das übermäßige Auftreten (in nachweisbaren Mengen) von Nitrosylschwefelsäure ist auch gegen die Intention eines jeden Intensivverfahrens; nicht nur aus dem Grunde, weil im Innern der Kammer die hydrolytische Zersetzung ganz unvollkommen sein muß, sondern weil damit direkte, fernere Salpeterverluste verbunden sind, indem durch die verspätete Denitrierung dieser hochoxydierten Schwefelstickstoffsäure auch dementsprechend hochoxydierte nitrose Gase frei werden, welche die Salpetergasaufhälter selbst bei genügender Anzahl und bei guter Konstruktion in ganz bedeutendem Maße unabsorbiert verlassen. Als einzig wirksames und natürliches Mittel, diesen prekären Verhältnissen entgegenzutreten, kann ebenfalls nur fortwährende und rationelle Störung der Bildung von Nitrosylschwefelsäure durch zugeführte SO_2, aber präventive, in der Hauptkammer bezeichnet werden. Chemische Stickstoffverluste sind hierbei nicht zu befürchten.

Bei rationeller Gasverteilung erscheint uns nach einiger Übung der Betrieb viel ruhiger, lenkbarer und weniger mysteriös, ebenso finden wir, daß, wenn im Innern alles klappt, viel unentschiedene Fragen weniger von Bedeutung sind, als ihnen zugeschrieben wurde. (Rolle der Bodensäure, ob wir mit Unterdruck oder Überdruck arbeiten, ob die Glocken der Hauptkammer etwas blasser werden, die Tropfstellen weniger lustig arbeiten, oder gar die Temperatur der Haupt- und Hinterkammer etwas höher wird. Die reduzierende Wirkung der Koksfüllung in unseren sonst richtigen Gay-Lussacs kann Unökonomie im Salpeterverbrauch wenig verursachen usw.).

Welche Gaszuleitung ist nun als wirklich rationell zu betrachten? Außer vielen bezüglich anderer Fragen weit auseinandergehenden Ansichten ist es gerade dieser Punkt, dessen endgültiger Aufklärung viel weniger Aufmerksamkeit geschenkt wurde, als es nötig und auch möglich gewesen wäre, denn gerade hier läßt sich sicherlich eine Norm aufstellen. Ich verweise auf diesbezügliche Auseinandersetzungen in Lunges „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation" (Neueste Auflage S. 404), woselbst es nach Besprechung der hierauf bezughabenden Meinungsverschiedenheiten, auf Grund der Untersuchungen von Lunge und Naef über die Zusammensetzung der Gase, als Resumé heißt: „Es muß ganz gleichgültig sein, an welcher Stelle die Verbindungsröhren angebracht werden" (nämlich oben oder unten). Ich kann die Richtigkeit dieses Satzes schon auf Grund der hier vorliegenden Abhandlung ganz und gar nicht teilen, und sicherlich so mancher andere Praktiker auch nicht. Ich schreibe sogar einen sehr großen Teil der Anomalien direkt dieser Gleichgültigkeit zu. Der eine baut sich ein System oder auch nur einen Teil desselben (einen Zwischenturm und dgl.), ein anderer genau dasselbe, doch fiel dem Installateur hier ein, einmal die Gase statt von oben, umgekehrt zu leiten. Die Auskunft, die man über die Brauchbarkeit des sonst identischen Systems erhält, ist eine total entgegengesetzte und eine Frage für lange Zeit wieder unentschieden. Viele absonderliche Vorschläge bezüglich künstlicher besserer Gasmischung wären auch nicht zutage getreten. — Mein Versuch D mit Gasverteilung, der weder als neu, noch als genügend ausgiebig für die betreffende breite Kammer bezeichnet werden kann, erwies aus den daselbst angeführten vielfachen Gründen, daß nur eine Gaszuleitung von oben wirklich zweckentsprechend sein kann. Lauter Vorteile — keine Nachteile! Erinnern wir uns an die Separationen, welche in einer oblongen Kammer mit seitlicher einfacher Gaszuleitung unkontrollierbare Verhältnisse geschaffen haben, welche wir nur durch Anwendung des Gegenstromprinzips entsprechend günstig gestalten konnten! Es ist sehr wahrscheinlich — die Diagramme ergeben dies —, daß unsere Kammer, wenn sie etwa folgende Form besessen hätte (schraffiert), bei Versuch



A und auch B ebenso leistungsfähig gewesen wäre, als in ihrer ursprünglichen Form. Die oberen, hinteren Partien leisten wenig, weil dort stabilere Schwefelstickstoffsäuren entstehen, die unteren, vorderen hingegen sind schweflig. In Praxi wäre diese Form zumindest als Kuriosum zu betrachten; es bleibt somit bei einer oblongen Kammer nichts anderes übrig, als eine Gasverteilung, um einesteils vorn zu entlasten, das Stagnieren des Betriebes in den hinteren Teilen aber dadurch zu umgehen, daß man den nitrosen Gasen schwefliges Gas entgegenführt. Und dies ohne Gefahr sogar im hintersten Teil der Kammer, wenn sie zu lang ist, oder wo mehrere Hauptkammern hintereinander gebaut sind, bis in alle aktiven Teile derselben. Richtige Anordnung der Verbindungsrohre ist ja da nur Konstruktionssache. Man wird hierdurch bis zu einem gewissen Grade auch mit weniger Kammern auskommen und keine allzuweite Mehrteilung benötigen. Bei Neuanlagen wird man sicherlich keinen Schaden erleiden, wenn man den allereinfachsten Weg einschlägt und von Haus aus dafür sorgt, daß durchwegs Gaszuleitung von oben erfolgt und Gasableitung von unten,

Digitized by Google

damit die zueinander gehörigen Gase sich auch wirklich rechtzeitig treffen. Ich habe gemeinsam mit Herrn Dr. Szigeti auch Versuche in kleinem Maßstabe angestellt, indem wir durch zwei Rohre, die (inklusive der Verbindungsrohre) nicht nur genauestens gleiche Formen besaßen, sondern auch genau auskalibriert waren, Eintrittsgase aus dem Glover durchgesaugt haben, aber derart, daß das eine Rohr von unten nach oben, das andere umgekehrt Gase erhielt. Jenes Rohr, welches die Gase von oben nach unten passierten, produzierte nicht nur mehr, sondern auch besser denitrierte Säure. Es hatten also dieses trotz der gegen den Auftrieb gerichteten Gasrichtung jedenfalls mehr Gase durchstrichen oder aber es wurden letztere an und für sich schneller aufgearbeitet. Wem dieser Versuch nicht maßgebend erscheint, der möge Meyers Tangentialverfahren in Betracht ziehen, eines der wenigen wirklichen Intensivverfahren auch ohne Zuhilfenahme sonstiger spezieller Hilfsmittel. Ich kann über diese vorteilhafte Arbeitsweise leider nicht aus praktischen Erfahrungen, sondern nur aus oberflächlichen Besichtigungen ein Urteil abgeben. Ich will es auch dahingestellt sein lassen, ob hierbei überhaupt und, wie weit die tangentielle Zuleitung zur Geltung kommt. Daß aber die Zuleitung von oben unbedingt den günstigsten Einfluß auch auf das Innere der Kammer nehmen muß, unterliegt keinem Zweifel. Infolge der mehr nach oben gerichteten Bestrebung der entbundenen niedrigen Stickoxyde treffen diese immer frisch zugeführte schweflige Gase an, wodurch ein wahres Gegenstromprinzip geschaffen wird, welches mehr oder weniger die wiederholt angeführten qualitativen und quantitativen Besserungen zur Folge hat. Die Anwendung eines Ventilators müßte meiner Ansicht nach hier noch viel mehr am Platze sein, als bei vielen Intensivverfahren, wo die Gaszuleitung als Nebensache erschien, dadurch aber sicherlich vieles wieder wettgemacht wurde.

Im Verlaufe der hier dargelegten Untersuchungen, sowie überhaupt in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation, treten Beobachtungen zutage, die sowohl mit den älteren theoretischen Auffassungen, als jenen jüngeren Datums nicht ganz vereinbar sind. Ich erachte es daher meinerseits als eine Art Pflicht, in Kürze auf diesen Punkt einzugehen.

Die Auffassung (die sich selbst in der neuesten Auflage des Lungeschen Handbuches vorfindet), daß als hauptsächlichstes Zwischenprodukt und in allen Stadien des eigentlichen Schwefelsäurebildungsprozesses nur die Nitrosylschwefelsäure die Hauptrolle spielt, ist meiner Überzeugung nach unhaltbar, aus vielen — anderen Orts — und auch durch meine Wenigkeit dargelegten Gründen und Beobachtungen. Ich schließe mich der Ansicht jener Praktiker an, welche die Bildung von Nitrosylschwefelsäure als ein unvermeidbares Übel hinstellen; an dieser Tatsache ändert auch der Umstand nichts, daß sich diese ab und zu auch in größerer Menge im Verlaufe des Prozesses vorfindet.

Sabatier[10]) hat uns mit einem anderen Zwischenkörper bekannt gemacht, und Trautz (loc. cit.) ist es in erster Linie, der unsere Aufmerksamkeit auf diesen Körper entsprechend gelenkt hat; aber die neueren Auseinandersetzungen Raschigs[11]), der nun auch die Sabatiersche Verbindung für seine Theorie zu Hilfe nimmt, haben die Sache, allem Anscheine nach, auch noch nicht endgültig aufgeklärt. Die Verbindung, um die es sich handelt, und deren Reste überall, wo Schwefelsäurebildung erfolgt (besonders aber im Glover, bei forcierter Arbeit im Innern der aktiven Kammer), in Form der roten oder braunen Eisenverbindung tatsächlich nachzuweisen sind, ist die Stickoxyddisulfosäure. Bekanntlich ist diese allerdings ein Reduktionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure (wo ich deren Reste bei Gasverteilung gefunden habe, bei den roten Säuren dürfte sie teilweise ebenfalls nur ein derartiges Reduktionsprodukt gewesen sein), aber wir wissen, daß sie auch primär entstehen kann, und auch im Kammerprozeß vorübergehend, zu mindest im selben Maße wie Nitrosylschwefelsäure, entstehen muß, wenn es uns auch Schwierigkeiten macht, sie de facto überall nachzuweisen. Ich glaube, daß es der Theorie in kürzester Zeit gelingen wird, festzustellen, daß, wo die Verhältnisse entsprechend rationell gehalten sind, nur dieser Zwischenkörper entsteht, also als erste Stufe, nicht aber als Reduktionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure, da im letzteren Falle überall über das Ziel geschossen wird, und zwar sowohl zum Schaden der Theorie, als noch mehr der Praxis. Man kann nämlich unter keiner Bedingung als hauptsächlichstes Zwischenprodukt eine Verbindung annehmen, die sich bei völliger Abwesenheit von SO_2 bildet (Gay-Lussac) und aus vorher (Hinterkammer) sich auch oxydierenden Stickoxyden, überall dort, wo alle diesbezüglichen Verhältnisse gerade entgegengesetzt sind: das ist anläßlich der Hauptreaktion der Schwefelsäurebildung. Ja, lassen wir es zu Separationen kommen, wie dies hier klargelegt wurde (A und B), so erhalten wir an vielen Stellen Nitrosylschwefelsäure, aber es ist Pflicht jedes Schwefelsäurefabrikanten, dem an Ökonomie der Zeit und auch des Geldes gelegen ist, der Bildung derselben, soweit es sein unperfektes Kammersystem gestattet, entgegen zu arbeiten.

Die Bildung der Stickoxyddisulfosäure $NO(HSO_3)_2$ erfolgt nach Sabatier laut Gleichung:

$$2\,NO + O + 2\,SO_2 + H_2O = 2[NO(HSO_3)]\ \text{(farblos)}$$
$$= NO + NO(HSO_3)_2\ \text{(dunkelblau)},$$

das farblose Zwischenprodukt kann, da nicht isoliert, als hypothetisch betrachtet werden; die blau gefärbte Säure gibt, mit Luft behandelt, Nitrosylschwefelsäure. Raschig findet vor allem, daß die richtige Zusammensetzung dieses Körpers, den er übrigens Nitrosisulfosäure nennt, eigentlich folgende ist: $HO.NO.HSO_3$; seinen neuesten Gleichungen zufolge sollte sich der Prozeß folgendermaßen abspielen:

$$\text{I.}\quad ON.OH + SO_2 = ON.SO_2.OH$$

$$\text{II.}\quad ON.SO_2.OH + ON.OH = NO + \dot{O}N\begin{matrix}OH\\SO_2.OH\end{matrix}$$

[10]) Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1417, 1479, 1537 (1896) und **123**, 255 (1896).

[11]) Diese Z. 33. 1281 (1905).

Digitized by Google

III. $ON\langle{}^{OH}_{SO_2.OH} = NO + H_2SO_4$

IV. $2\,NO + O + H_2O = 2\,ON.OH$,

demnach entsteht also als Zwischenprodukt auch die ursprüngliche Raschigsche Verbindung: Nitrososulfosäure (ebenso hypothetisch wie das der Zusammensetzung nach identische farblose Zwischenprodukt Sabatiers). Schon der Beginn, wenn er auch für den wirklichen Beginn der Reaktion, also im Glover und Eintrittszustand, gelten soll, muß als recht unwahrscheinlich erscheinen. Weder der Luftsauerstoff, noch der überwältigende Überschuß an SO_2 wird hier zum Ausdruck gebracht. Selbst zugegeben, daß in dieser ersten, durchaus reduzierenden Region tatsächlich salpetrige Säure in die Reaktion tritt, dürften wir uns kaum begreiflich machen können, daß sich gar noch ein zweites Molekül derselben als solche an die stets vorherrschenden, kolossalen Massen von SO_2 herantraut.

Im Glover, oder bei unserem Versuche D, wo wir notwendigerweise — so weit die Gasverteilung zur Geltung kam — auch den in unserer Hauptkammer zirkulierenden Vorrat an Stickoxyden als in der Form von NO befindlich annehmen mußten, sahen wir trotzdem auffallend raschere und günstigere Vorgänge. Trotz seines niedrigeren Sauerstoffgehaltes ist also das gasförmige NO allem Anscheine nach als vorzüglicher Sauerstoffüberträger aufzufassen; alles übrige verweilt zu lange in flüssiger oder, wenn es angenehmer ist, in Nebelform.

Zugegeben, daß bei der primären Schwefelsäurebildung nur dem NO die Rolle des Sauerstoffüberträgers zufällt, so kommen wir zu einer möglichst einfachen und daher auch nicht unwahrscheinlichen Erklärung:

$$NO + SO_2 + O + H_2O = NO\langle{}^{OH}_{HSO_3}\ ;$$

das Kondensationsprodukt — nennen wir es mit Raschig Nitrosisulfosäure — spaltet sich bei entsprechender Zufuhr von Wasser:

$$NO\langle{}^{OH}_{HSO_3} + x\,H_2O = NO + H_2SO_4 . x\,H_2O,$$

also anläßlich der unmeßbar raschen Bildung des Kondensationsproduktes, Nitrosisulfosäure, erfolgt die Sauerstoffübertragung, bei der Zersetzung desselben durch genügend Wasser: die Schwefelsäurebildung, wenn keine Nebenreaktionen stattfinden, wie dies jedoch meistens in unseren unperfekten Kammersystemen der Fall ist; es tritt nämlich wirkliche Oxydation des NO selbst, und damit Hand in Hand gehende Bildung von stabileren Schwefelstickstoffsäuren (Nitrosylschwefelsäure) nur dort auf, wo eben SO_2 nicht mehr vorherrscht, oder auch, wenn es an genügendem Wasser mangelt (Bleikammerkristalle).

Es ist dies allerdings eine nur qualitativ gestützte Ansicht (siehe auch Verhalten des Selens usw.), aber sie dürfte vielleicht, zufolge ihrer Einfachheit, den Ansprüchen und Beobachtungen des Praktikers entsprechen.

Brasso, am 12. April 1906.

Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß.

Von E. Hartmann und F. Benker.

(Schluß von S. 1134.)

Bei der Verarbeitung der diversen, für die Schwefelsäurefabrikation heute in Frage kommenden Pyrite dürften sich zurzeit keinerlei Schwierigkeiten ergeben, soweit solche aus der Struktur derselben hervorgerufen sein können. — Kommt es auf ein technisch erreichbares vollkommenes Zurückhalten des Arsens und des Eisens aus der Kammersäure an, so schalten wir zwischen Gloverturm und erster Kammer einen Filtrierturm ein, wie wir das schon für gleichen Zweck seit Jahren bei Systemen, welche mit Handöfen betrieben werden, auch tun.

Besonders vorteilhaft haben sich für mechanische Öfen Pyrite von kristallinischer Struktur erwiesen, so namentlich die sogenannten Bosmo- und Sulitelmakiese, und aus diesem Grunde sind die mechanischen Öfen auch ganz besonders in den skandinavischen Ländern eingeführt, namentlich auch für die Zellulosefabrikation. Aber auch beim Bleikammerprozeß haben sie dort weiteren Eingang gefunden, und für verschiedene unserer dortigen Klienten haben wir die entsprechenden Einrichtungen getroffen, resp. bei deren Installation mitgeholfen. Es ist uns ein Werk in Schweden bekannt, welches jetzt 22 Herreshofföfen in Betrieb hat.

Aber auch bei den sonstigen Pyriten verschiedener Provenienzen ergeben sich keinerlei absonderliche Schwierigkeiten, wenn man ihre Struktur bei der Konstruktion der Staubkammern richtig berücksichtigt.

Wir bemerkten bereits oben, daß namentlich bei dem Herabfallen des Röstgutes von einem Herde zum anderen eine stärkere Staubentwicklung stattfindet, die durch den aufsteigenden Gasstrom noch befördert wird. — Kauffmann will diesen Übelstand durch einen Schirm von Asbest vermeiden und damit — wie er sich in der uns vorliegenden Broschüre vorsichtig ausdrückt — eine übermäßige Staubbildung ausschließen. Wir können nur konstatieren, daß dieser von Kauffmann konstruierte Staubschutzschirm sich in einer uns bekannten Anlage durchaus nicht bewährt hat, und daß derselbe nach kurzer Betriebsdauer zerstört war. — Auch hier hat der Herreshoffofen tunlichst Abhilfe geschaffen, indem bei ihm durch eine besondere Einrichtung an den Überfallstellen mehr ein ruhiges Gleiten des Röstgutes als ein plötzliches Herabfallen erzielt wird.

Die Fig. 9 und 10 zeigen die Anordnung, wie sie auf einem amerikanischen Werke für 8 auf ein Kammersystem vereinigte Herreshofföfen von Gilchrist getroffen ist, um den Flugstaub vor Eintritt in den Gloverturm abzusondern.

Es ist danach zwischen den zu je vier in einer Reihe aufgestellten Öfen ein Sammelkanal von 1 m Breite bei 1 m Höhe errichtet, in welchen die Gasaustrittsrohre der 8 Öfen seitlich einmünden. — In diesen Kanal sind in gewissen Abständen Gußplatten von annähernd der halben Höhe des Kanals und derart eingemauert, daß abwechselnd oben und

unten ein freier Raum für den Durchtritt der Gase frei bleibt. — Durch diese eingemauerten Gußplatten wird schon eine ziemlich beträchtliche Ablagerung von Flugasche bedingt, zu deren leichter und schneller Entfernung im Boden des Kanals Trichter mit Schiebern oder Klappen angeordnet sind.

Die bewegliche Glocke des Zyklons bedingt ferner die Länge des Weges der Gase, welchen dieselben in dem Apparat zurücklegen müssen, und damit die für verschiedene Pyrite erforderliche Absonderung der Flugasche.

Der ursprüngliche O'Briensche Zyklon,

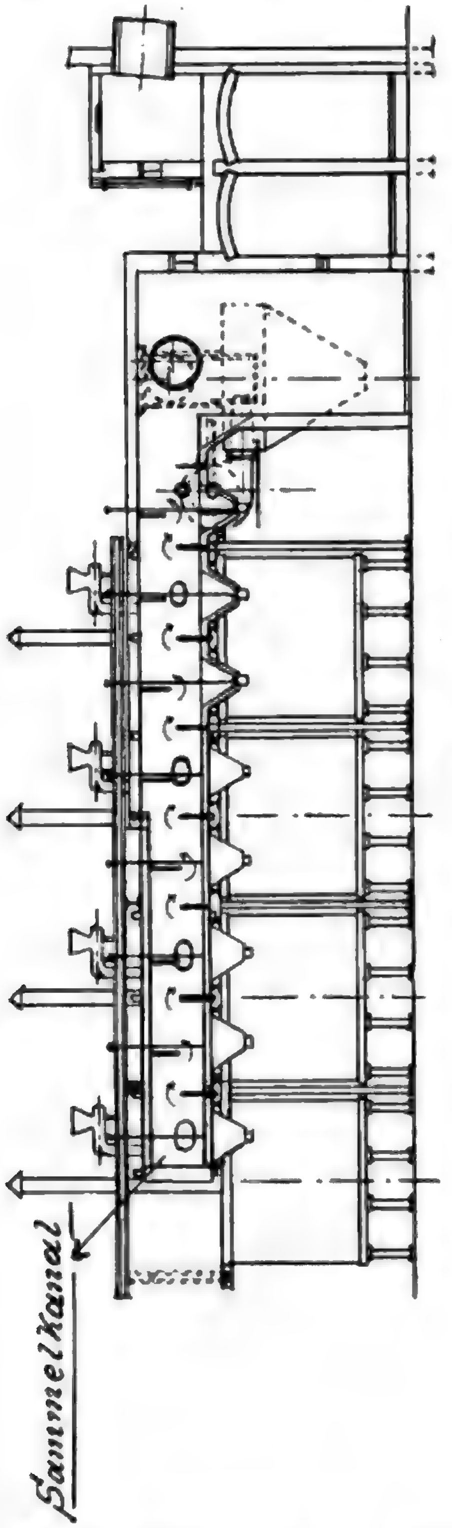


Fig. 9.

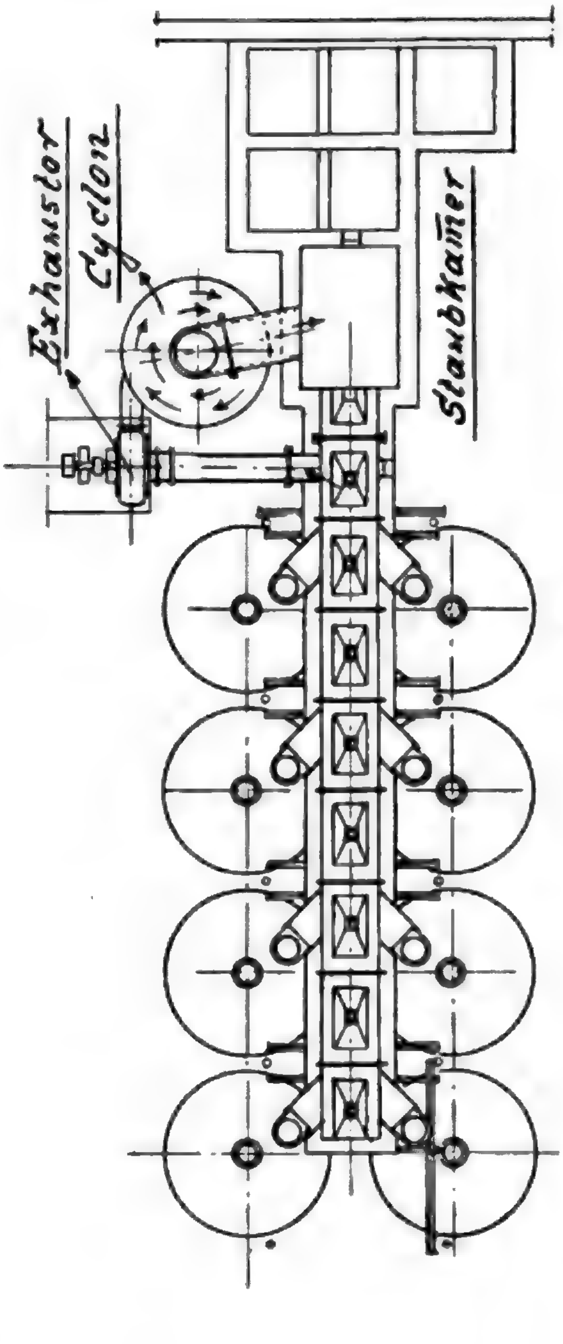


Fig. 10.

An dem einen, nächst dem Gloverturm gelegenen Ende dieses Sammelkanals saugt ein Exhaustor die Gase an und drückt dieselben in einen O'Briensehen Zyklon, der in seiner, in genannter Fabrik abgeänderten Konstruktion durch Fig. 11 wiedergegeben ist; in diesem erfolgt eine Absonderung von weiteren Mengen Flugasche, die durch eine am unteren Ende desselben angeordnete Klappe mit Gegengewicht in leichtester Weise und ohne Betriebsstörung entfernt werden kann.

amerikan. Pat. Nr. 694 024, dient gleichzeitig zur Zersetzung des für den Bleikammerprozeß erforderlichen Salpeters; derselbe hat die durch Fig. 12 wiedergegebene Form. Es sind danach im Innern des Apparates eine Reihe konzentrischer Zersetzungsgefäße angeordnet, die den gedachten Zweck erfüllen. Unser Gewährsmann, Herr Ingenieur Gilchrist, berichtet uns, daß er vorziehe, den Zyklon ohne diese Zersetzungsgefäße zu benutzen, da er wohl nicht mit Unrecht annimmt, daß durch

dieselben der für das vorliegende Ziel wichtigere Zweck der Entfernung eines Teiles der mitgerissenen Flugasche beeinträchtigt wird.

Von dem Zyklon (Fig. 9 und 10) treten die Gase dann in die eigentliche Staubkammer, bei welcher durch eingemauerte Scheidewände in bekannter Weise für weitere Absonderung des Flugstaubes Sorge getragen ist.

Durch Schließen eines Schiebers in der Saugleitung des Exhaustors und durch Öffnen eines zweiten Schiebers in dem Sammelkanal und hinter der Druckleitung vom Exhaustor kann man den letzteren leicht und schnell abstellen, und dann gehen die Röstgase direkt zur eigentlichen Staubkammer, ohne den Zyklon zu passieren.

Die Kammersäuren der ersten und zweiten Bleikammer eines mit vorstehenden Einrichtungen ausgerüsteten Systems wurden auf unsere Veranlassung durch das Shepard Laboratorium in Charleston S. C. untersucht, und ergaben noch 0,0182 bzw. 0,0112% Eisen. Wir würden es für bedenklich halten, eine solche Säure in Platinapparaten weiter und auf 66° Bé. einzudampfen, was im genannten Werke — einer Düngerfabrik — auch nicht geschieht. Hingegen läßt sich der Eisengehalt durch den oben erwähnten Filterturm in vollkommener Weise entfernen, während eine Konzentration in unseren Porzellankaskaden trotz dieses Eisengehalts ohne irgend welche Schwierigkeit und unter Erzielung einer wasserhellen Säure möglich ist.

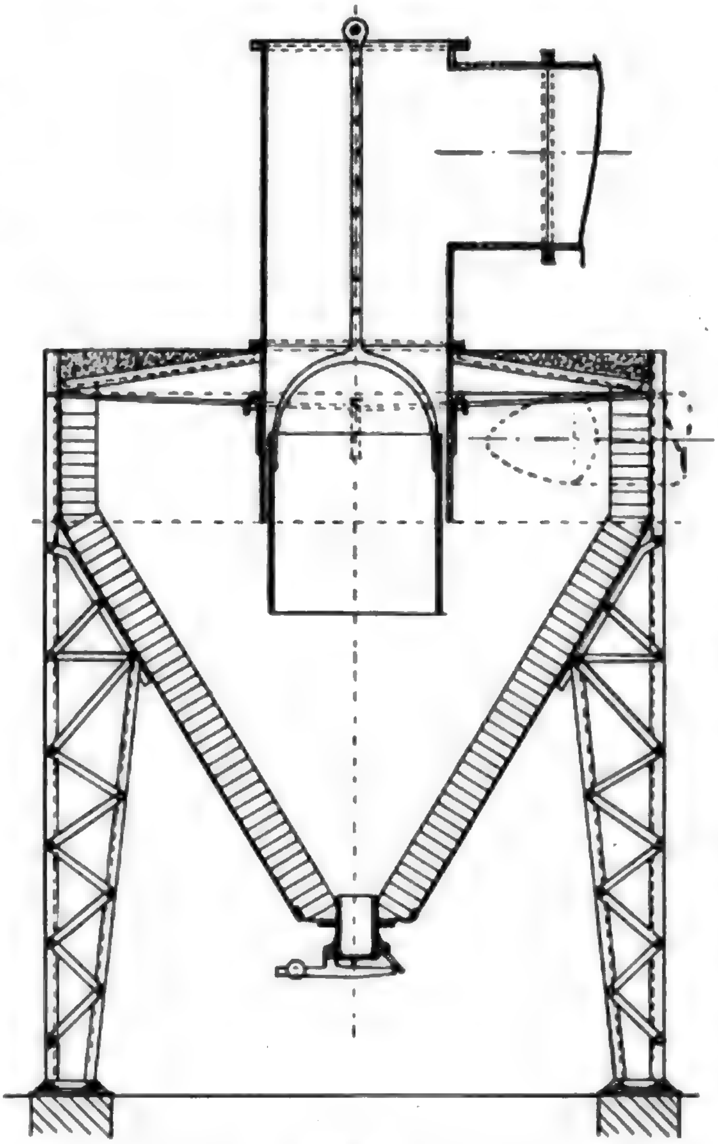


Fig. 11.

Diese in den Vereinigten Staaten vielfach übliche Einschaltung eines Zyklons bei mechanischen Öfen hat sich bei uns weniger eingeführt, und wir haben dieselbe nur in einer einzigen inländischen Fabrik gefunden. Unseres Erachtens kann man den gleichen Zweck einfacher und vollkommener erreichen, worauf wir weiter unten zurückkommen.

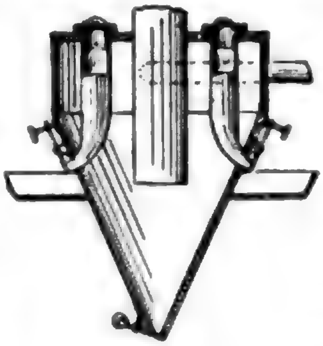


Fig. 12.

K a u f f m a n n konstruierte seine Staubkammer in der durch Fig. 13 wiedergegebenen runden Form. Es werden danach die Röstgase durch einen zwischen den Öfen und dieser Staubkammer aufgestellten Exhaustor angesaugt und in den oberen Aufbau derselben tangential eingeführt.

In der uns vorliegenden Broschüre der Erzröst-Gesellschaft Köln wird betont, daß der für die Kauffmannöfen benutzte Exhaustor für heiße Röstgase besonders konstruiert sei, während die sonst üblichen Handelsmarken für den vorliegenden Zweck n i c h t brauchbar seien. Wir können demgegenüber nur konstatieren, daß wir keine besondere Eigentümlichkeit bei diesen K a u f f m a n n schen Exhaustoren bemerkt haben, und daß die gewöhnlichen Exhaustoren den vorliegenden Zweck in idealer Weise erfüllen.

Die Gase treten dann bei der K a u f f m a n n schen Staubkammer, von diesem Aufbau bei dem zentral eingebauten Gußrohr vorbeistreichend, durch eine Anzahl von Löchern des zweiten Gewölbes der Staubkammer in den unteren Teil der letzteren und von hier in das vorstehend erwähnte Gußrohr, welches sie zum Gloverturm führt.

In dieser Ausführung erfüllte die Staubkammer in der uns bekannten Anlage ihren Zweck n i c h t oder nur in sehr unvollkommener Weise. K a u f f m a n n beabsichtigte voraussichtlich, die Hauptablagerung der Flugasche in den unteren Hauptteil der Kammer zu erreichen. Sie erfolgte aber nicht hier, sondern in dem oberen Teile und zwischen den beiden Gewölben, welcher Raum sich binnen kurzer Zeit mit Flugasche anfüllte, der aber ungemeinschwierig zu reinigen war.

Nebenbei sind bei der uns bekannt gewordenen K a u f f m a n n schen Röstanlage zu viele horizontale Verbindungsleitungen zwischen den Öfen und dem Exhaustor und dann von diesem nach der Staubkammer angeordnet, ohne daß dabei auf ein leichtes und schnelles Putzen und Reinigen derselben

Digitized by Google

Rücksicht genommen worden wäre. Auch diese Leitungen gaben Veranlassung zu häufigeren Verstopfungen und Betriebsstörungen, welche Schwierigkeiten übrigens leicht zu beheben waren.

Es ist selbstverständlich, daß man die Staubkammer in den verschiedensten Ausführungen konstruieren kann. So fanden wir in mehreren Fabriken alte, außer Betrieb gekommene Stückkiesöfen,

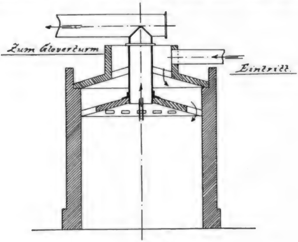


Fig. 13

Eine neue Einrichtung zur Absonderung des Staubes wird zurzeit von einer schwedischen Fabrik ausgeführt, über welche wir demnächst berichten werden.

welche mit entsprechenden Widerständen zur Absonderung der Flugasche ausgerüstet waren, und die sich vorzüglich bewährten. In anderen Fabriken waren lange und schmale Kammern mit einge-

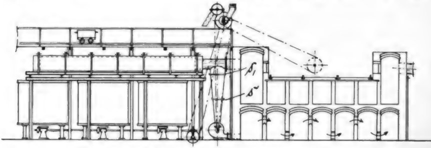


Fig. 14.

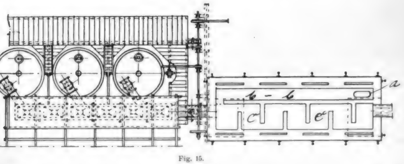


Fig. 15.

Digitized by Google

mauerten Widerständen errichtet, die die Röstgase zwangen, einen möglichst langen gebrochenen Weg zurückzulegen. Ferner begegneten wir runden Kammern, in die die Gase nach dem Prinzip der Meyerschen Tangentialkammern eingeführt und geleitet wurden. Endlich sind wir auch Staubkammern mit horizontalen Scheidewänden begegnet, die sich gut bewährt haben.

Die Konstruktion dieses wichtigen Teiles der Röstanlage bei der Anwendung von mechanischen Öfen dürfte neben der Beschaffenheit des zur Verarbeitung gelangenden Pyrits von der Frage beeinflußt werden, ob man die Öfen mit oder ohne Exhaustoren betreibt, und ferner ist bei der Ausführung zu beachten, daß man die Wärme genügend zusammenhält und ausnützt.

Arbeitet man mit einem Exhaustor, so ist man in der Lage, den Weg der Röstgase bis zu ihrem Eintritt in den Gloverturm entsprechend zu verlängern, was naturgemäß eine gründlichere Absonderung der Flugasche bedingt. Auf jeden Fall ist dann aber die Konstruktion der Staubkammer derart zu wählen, daß bei einem etwaigen Stillstande des Exhaustors weder der Ofengang, noch der der Bleikammern leidet, d. h. man muß eine Anordnung treffen, wonach die Gase in diesem Falle eine kürzere Wegstrecke zurücklegen, die eine Beeinträchtigung des Ofenzuges und damit der Abröstung ausschließt, wenn man nicht vorzieht, von vornherein zwei Exhaustoren aufzustellen, von denen der eine sofort in Funktion tritt, wenn der andere aus irgend welchen Gründen außer Betrieb gesetzt werden muß.

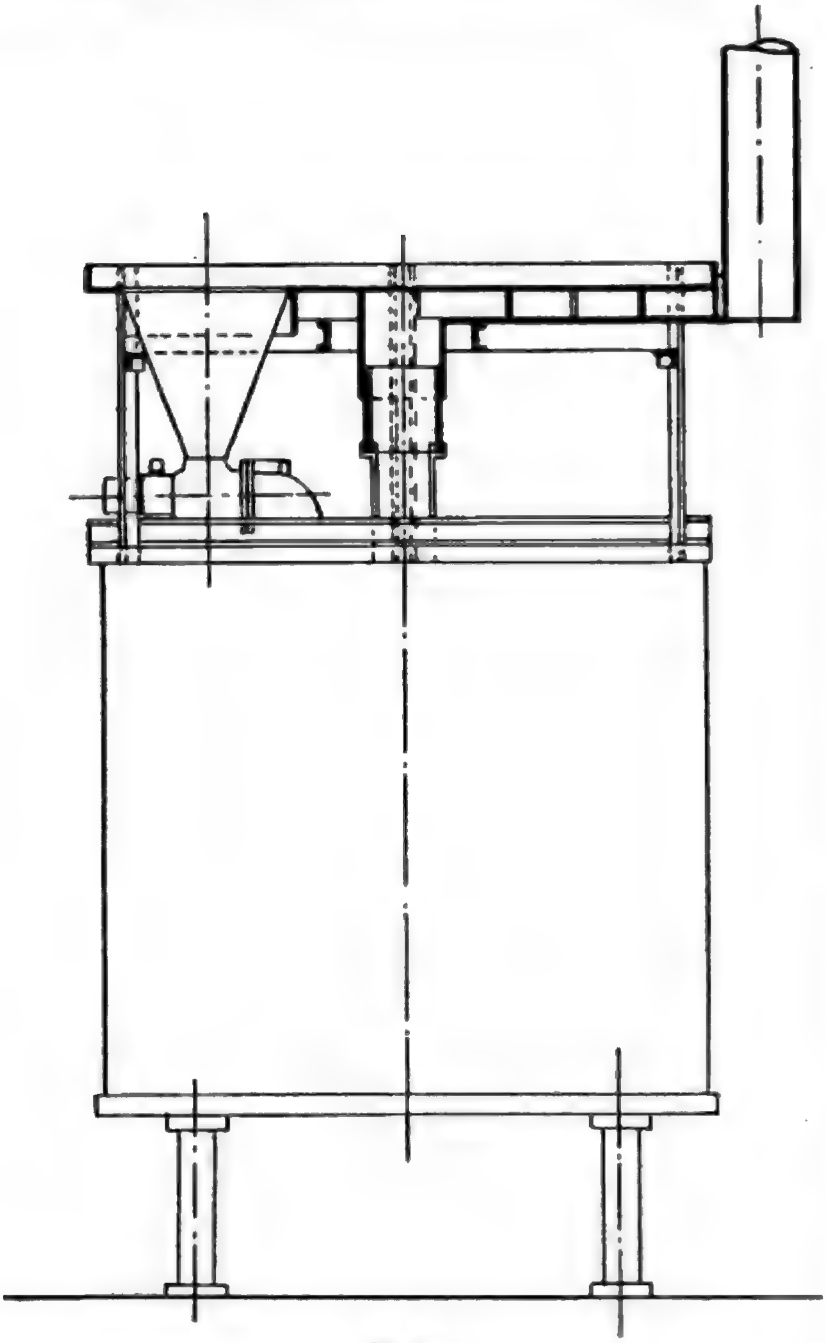


Fig. 16.

Die Anwendung eines Exhaustors hat bei sehr staubhaltigen Pyriten den Nachteil, daß das Aufwirbeln und das Mitreißen des feinen Staubes befördert wird, und es empfiehlt sich bei derartigen Pyriten, **ohne** diesen Apparat zu arbeiten oder ihn mit geringerer Tourenzahl gehen zu lassen.

Wir wenden bei unseren Anlagen im allgemeinen Exhaustoren an, und haben ferner den oben bei Besprechung der amerikanischen Anlage erwähnten Gilchristschen Gassammelkanal mit den Gußplatten und mit den Entleerungstrichtern im Boden beibehalten. Wir saugen die Gase von diesem Sammelkanal mittels des Exhaustors an und drücken sie einer Staubkammer zu, die wir in den verschiedensten Konstruktionen ausführen. Eine dieser Ausführungen geben die Fig. 14 und 15 wieder.

Die Staubkammer ist danach in zwei Etagen konstruiert, um den Röstgasen einerseits einen möglichst langen Weg vorzuschreiben, andererseits aber auch, um die Wärme genügend zusammenzuhalten.

Die Gase treten bei gewöhnlichem Betriebe, also beim Gange des Exhaustors, in den unteren Teil dieser Staubkammer ein, in welchem sie durch eingemauerte Zwischenwände mit Verbindungsöffnungen einen gebrochenen Weg zurücklegen müssen. Sie werden dann durch die Öffnung a (Fig. 15) in der Decke dieser unteren Etage nach der oberen abgeleitet, passieren hier zunächst den langen und schmalen Kanal b—b und treten dann in den erweiterten Kanal c—c, in dem den Gasen durch eingemauerte Zungen ebenfalls ein gebrochener Weg vorgeschrieben ist, um endlich vom Ende desselben in den Gloverturm zu gelangen. Unmittelbar vor diesem sehen wir dann einen turmartigen Aufbau mit Putzloch vor, damit man das Glovereintrittsrohr jederzeit schnell und leicht reinigen kann.

Wenn der Exhaustor aus irgend welchen Gründen gelegentlich außer Betrieb gesetzt werden muß,

Digitized by

so passieren die Gase während dieser Zeit nur den breiteren oberen Teil c—c der Staubkammer; es ist dann nur der Schieber s_1 zu öffnen und der Schieber s zu schließen, wodurch den Gasen dieser Weg vorgeschrieben ist.

Wir wiesen bereits oben darauf hin, daß die Wärme bei den mechanischen Öfen im allgemeinen eine geringere ist, als bei den Malétraöfen, und zwar, wie wir ebenfalls bereits bemerkten, einmal durch die Ausstrahlung der Öfen, dann durch die Hohlwelle und endlich durch den Umstand, daß die Hitze des Röstgutes der einzelnen Herde des Ofens infolge ihrer Entfernung untereinander nicht gegenseitig aufeinander einwirken kann.

Man muß darum bei der Konstruktion der Staubkammer darauf achten, daß dieser Übelstand, der den mechanischen Öfen zweifellos anhaftet, und der einen nachteiligen Einfluß auf die Leistung des Gloverturms ausüben kann, durch die Staubkammer nicht noch vergrößert wird. Dieses ist in der von uns vorstehend beschriebenen Konstruktion geschehen, indem durch die Anordnung der zwei Etagen die Staubkammer lokal möglichst zusammen gedrängt ist. Wir vermeiden ferner eine Ausstrahlung der Wärme durch die Umfassungsmauern, durch Hohlräume in den letzteren und ferner dadurch, daß wir die Abdeckung mit einer größeren Sandschicht auf den Platten vornehmen, die die Kammer nach oben abschließen. Die Sandschicht ermöglicht dabei in der jeweilig gewählten Stärke noch eine gewisse Regulierung der Temperaturen der Röstgase.

Die Beförderung des Pyrits auf Höhe der Öfen geschieht in den meisten Fällen mittels eines Becherwerkes, welches am Ende der gesamten Ofenbatterie aufgestellt ist. Das Becherwerk befördert den Kies zweckmäßig in einen kleinen, auf Schienen laufenden Wagen, der über den Öfen aufgestellt ist, und von dem derselbe dann auf die einzelnen Öfen verteilt wird.

Ein *Haupterfordernis* für das gute Arbeiten des mechanischen Ofens ist ein trockener Pyrit. Enthält derselbe größere Mengen Feuchtigkeit, so wirkt der oberste Herd nur als Trockenplatte, wodurch die Leistung des Apparates selbstverständlich nachteilig beeinflußt wird. Ferner versagen bei feuchtem Pyrit auch die automatischen Zuführungsvorrichtungen vollständig. *Gilchrist* berichtet uns, daß in den Vereinigten Staaten viele Öfen von Hand beschickt werden, was uns nicht zweckmäßig und nicht angebracht erscheint, zumal die Trocknung des Pyrits durch die abgehende Hitze der Hohlwelle keinerlei Kosten und keinerlei Schwierigkeit verursacht.

Die Fig. 16 zeigt die hierfür erforderliche sehr einfache Einrichtung.

Die aus der untersten Etage ablaufenden Abbrände werden entweder durch eine für eine Ofenbatterie gemeinsame Förderschnecke ebenfalls an das Gesamtende der Röstanlage befördert, oder aber — was wir für die Kontrolle der Abröstung des einzelnen Ofens für zweckmäßiger erachten — sie fallen für jeden einzelnen Ofen *getrennt* in einen gemauerten oder aus Eisenblech konstruierten, mit Türen versehenen Aschenfall, aus dem sie dann abgeführt werden, wozu dem Ofenarbeiter genügend Zeit bleibt. Selbstverständlich kann man auch einfach Schubkarren unterstellen, in die die Abbrände hinabfallen.

Man kann im allgemeinen annehmen, daß der mechanische Ofen bezüglich seiner Abröstung gut funktioniert, wenn das Röstgut auf der mittleren Hälfte des untersten Herdes noch eine schwache Rotglut zeigt, und wenn dasselbe in der anderen Hälfte dieses Herdes schwarz ist. Hält man dieses ein, so fallen die Abbrände gut abgeröstet aus. Mehr oder weniger Zuführung von Luft zu diesem Herde sichert die Erreichung dieses Zieles, und nach den vorliegenden Resultaten ist dann auch der Gehalt der Röstgase an Sauerstoff für den Bleikammerprozeß ein richtiger. Zeigt also das Röstgut hier noch stärkere Glut, so ist das einzige sehr einfache Mittel eine vermehrte Zufuhr von Luft, vorausgesetzt natürlich, daß die Gesamtcharge des Ofens keine zu große ist.

Wir möchten hier ferner über amerikanische Röstanlagen bemerken, daß für diese die geeig-

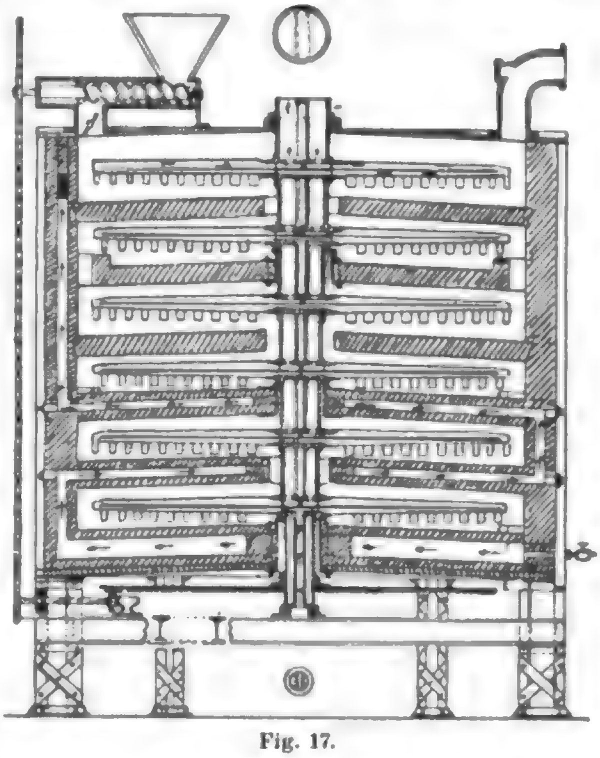


Fig. 17.

netsten Pyrite diejenigen von Virginia und Massachusetts sind, und zwar wegen ihrer kristallinischen Beschaffenheit und wegen ihres geringen Staubgehaltes. Von diesem ca. $44^{0}/_{0}$igen Pyrit werden drüben in einem Herreshoffofen ca. 8000 lbs oder ca. 3600 kg innerhalb 24 Stunden durchgesetzt. Von $50^{0}/_{0}$igem Kies röstet man ca. 6000 lbs oder ca. 2700 kg ab, was also unseren Verhältnissen entspricht. Man berichtet uns, daß man hierbei allerdings auch auf etwas mehr und auf 7200 lbs oder 3260 kg komme, jedoch nur bei kaltem Wetter. Die Öfen seien bei diesem Quantum schon überlastet, und die Rührarme wären einem ziemlich bedeutenden Verschleiß unterworfen. Bei diesen hochgrädigen Pyriten untersucht man drüben den zweiten Herd als den heißesten alle 6 Stunden, in vielen Fabriken sogar alle 3 Stunden, um etwaige Krusten sofort zu entfernen.

Der Verbrauch an Rührarmen ist ein geringer, und bei diesen Chargen hat sich ein Ersatz von zwei bis drei Stück per Jahr und für den ersteren Pyrit

Digitized by Google

ergeben, während bei den hochgrädigen Erzen ein solcher von ca. 12 Stück erforderlich ist.

Wie soeben erwähnt, ist der Pyrit auf dem zweiten Herde (von oben) der heißeste, und es kommt hier leicht ein gelegentliches Zusammenbacken und damit eine Krustenbildung vor; die Sohle dieses Herdes und eventuell auch noch des dritten ist daher von Zeit zu Zeit aufzukrücken, was durch die Arbeitstür in schneller und einfachster Weise geschieht. Zweckmäßig sieht man an diesem Herde ein Podest vor, um diese unbedingt erforderliche Arbeit leicht ausführen zu können.

Ferner ist der Verschleiß der Arme gerade dieses Herdes am größten. Gilchrist setzt bei ganz feinen Erzen 10—15% Abbrände zu, um die Hitze entsprechend zu reduzieren und damit diesen Verschleiß zu verringern. Auch hat er die Zähne oder Rechen der Arme dieses Herdes etwas länger und mit größerer Schräge konstruiert, damit die durch sie verursachten Furchen weiter werden, und der Pyrit schneller von dem Herde entfernt wird, und er berichtet uns, daß sich der letztere Weg gut bewährt habe.

Es sind nun von der American Coke & Gas Co. New-York, welche Gesellschaft die O'Brienöfen vertreibt, auch Versuche gemacht, die letzteren für die Abröstung von Zinkblende einzurichten, und zwar mit der Absicht, die Röstgase nachher für den Bleikammerprozeß auszunützen.

Einen derartigen O'Brienofen zeigt Fig. 17 im Schnitt.

Es sind hiernach die drei untersten Herde beheizt, während die übrige Konstruktion des Ofens die gleiche geblieben ist, wie sie für die Pyritabröstung in Anwendung ist.

Wir haben uns über diesen Ofen, welcher angeblich bei der Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, und bei der Neu-Jersey Zinc Co., Palmerton, Penna, in Betrieb sein soll, zu unterrichten gesucht, haben aber keine positiven Resultate erhalten können.

Gilchrist besichtigte auf unsere Veranlassung einen derartigen mechanischen Blenderöstofen, fand denselben aber nicht in Betrieb und wir glauben daher, daß die Schwierigkeiten für dieses Material in Verbindung mit unserem Zweck der Nutzbarmachung der schwefligen Säure für den Bleikammerprozeß noch nicht überwunden sind.

Oben genannte Firma schrieb uns im August 1905, daß sie in der Nähe von Neu-York einen Versuchsofen errichten werde, der aber nach neuerdings von dort erhaltenen Mitteilungen noch nicht in Betrieb ist. Wir beabsichtigen, den Ofen persönlich zu besichtigen, um uns nach jeder Richtung ein richtiges Urteil über dessen Brauchbarkeit bilden zu können.

Übrigens soll sich auch die Erzröstgesellschaft in Köln a. Rh. mit dieser Frage beschäftigen, um den Kauffmannofen entsprechend abzuändern. Ob ihr dieses gelungen ist, entzieht sich unserem Urteil: bis jetzt haben wir hierüber keine Bestätigung erhalten.

Wir wiesen bereits oben darauf hin, daß ein mechanischer Röstofen ohne innere mechanische Einrichtungen, also ohne solche, welche das Röstgut durch besondere Hilfsmittel, wie die Rührarme mit ihren Rechen bei den verschiedenen Mac Dougalltypen, bei gleichen oder geringeren Anlagekosten, bei gleicher Leistung, bei gleich guter Abröstung, und endlich bei gleichen Betriebskosten, den Vorzug vor den letzteren besitzen dürfte, und dieses scheint bei den Duccoofen der Fall zu sein.

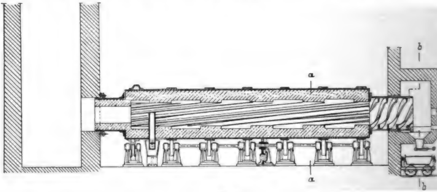


Fig. 18.

Die nachstehenden Fig. 18, 19 und 20 veranschaulichen das Prinzip dieses in allen Industrieländern zum Patent angemeldeten Ofens.

Der Duccoofen besteht aus einem schmiedeeisernen Zylinder von 1,10 m Durchmesser und von 8—10 m Länge, welcher innen und auf eine Stärke von 120 mm mit einem Wärmeschutzmantel und ferner mit einem zweiten Mantel von gleicher Stärke aus feuerfestem Material bekleidet ist.

Letztere Ausfütterung hat schraubenförmig verlaufende Rillen, welche eine Steigung von 50 bis 100 mm auf den laufenden Meter des Zylinders besitzen. Das Röstgut wird durch diese Rillen ständig umgewendet und gleichzeitig mit fortschreitender Abröstung dem einen Ende des Zylinders zugeführt.

Letzterer ist horizontal oder unter einer geringen Neigung auf Führungsschienen und Füh-

Digitized by Google

rungsrollen gelagert, welche ca. 1 m voneinander entfernt sind. Der Antrieb des Zylinders erfolgt durch eine Schraube ohne Ende mit Schneckenradübertragung. Um eine Verschiebung des Zylinders oder Ofens in der Längsrichtung zu vermeiden, ist ferner an dem einen Ende desselben ein Ring angeordnet, welcher in eine entsprechende Rolle mit Hohlkehle eingreift.

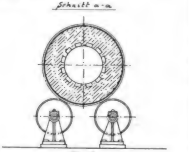


Fig. 19.

Das eine Ende des rotierenden Ofens mündet in die Staubkammer, das zweite entgegengesetzte, in eine zweite Kammer, welche zur regulierbaren Zufuhr der für den Röstprozeß erforderlichen Luft und zur Abfuhr der Abbrände dient. Beide Enden sind vollkommen offen. Gegen den Austritt der heißen Gase ist der Zylinder dann ferner mit einer automatisch wirkenden, regulierbaren Speisevorrichtung für das Röstgut ausgerüstet, welche derart konstruiert ist, daß sowohl ein Eintritt der äußeren Luft als auch ein Austreten von Gasen absolut ausgeschlossen ist.

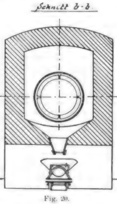


Fig. 20.

Wie bereits vorstehend erwähnt, bedingt das in dem feuerfesten Fütterungsmaterial des Ofens angeordnete Schraubengewinde zunächst, daß das Röstgut von dessen Einführung allmählich dem Austritt zugeführt wird; ferner wird dasselbe ständig umgewendet und teilweise gehoben, wodurch eine sehr vollkommene Berührung aller Teile desselben mit der am Abbrändekopf eintretenden Luft und damit eine tadellose Abröstung erzielt wird.

Der Duccoofen ist jetzt seit ca. 5 Monaten in einer italienischen Fabrik ohne wesentliche Unterbrechungen in Betrieb, und zwar wurden dort Pyrite von Boccheggiano abgeröstet, welche ca. 42—44% Schwefel und ca. 3,5% Kupfer enthalten.

Die erzielten Resultate waren innerhalb 24 Stunden:

Pyrit	Schwefel
2900—2800 kg bis auf	1,16% abgeröstet
2200—2100 „ „ „	2,37% „
1900—1800 „ „ „	2,39% „
1800—1700 „ „ „	2,28% „

Es erhellt hieraus, daß die Abröstung eine sehr gute ist, und daß sie sich bei größerer Charge nur vorteilhafter gestaltet. Auch bezüglich der Löslichkeit des Kupfers in den Abbränden wurden gute Resultate erzielt; bis dahin allerdings unter Verminderung der Leistung des Ofens.

Selbstverständlich liegt über diese neueste Konstruktion auf dem Gebiete von mechanischen Röstöfen noch kein abschließendes Urteil vor. Wir können aber schon heute konstatieren, daß sich bis dahin und bei der mehrmonatlichen Betriebsdauer keine nennenswerten Schwierigkeiten ergeben haben, und daß die obwaltenden wohl überwunden werden dürften.

Wir behalten uns vor, weiter darüber zu berichten.

Unterricht in Theorie und Praxis des Patentgesetzes für Chemiker und Ingenieure auf deutschen Hochschulen.

Von Patentanwalt Dr. H. Weil-Frankfurt a. M.

(Eingeg. d. 6./4. 1906.)

Unter Bezugnahme auf den Aufsatz von Prof. Dr. C. Bülow und die den gleichen Gegenstand betreffende Abhandlung von Rechtsanwalt und Privatdozent Dr. P. Alexander-Katz in der Zeitschrift für Industrierecht **1**, 25 bzw. 37, (1906) ergreift Herr L. M. Wohlgemuth-Essen in dieser Z. **19**, 569 (1906) gleichfalls das Wort zu dieser Frage.

Ich möchte mir hier nur gestatten, auf zwei Punkte der Ausführungen des Herrn Wohlgemuth einzugehen, und daran einige kurze Bemerkungen zu knüpfen.

Darüber, daß es wünschenswert wäre, daß die in der Praxis stehenden Chemiker und Ingenieure auf dem Gebiete des Patentrechts sich ein gewisses Maß von Kenntnissen aneignen sollten, sind die Verff. der drei genannten Abhandlungen sich einig; dagegen bedarf die Frage nach den zu der Ausbildung erforderlichen Lehrkräften scheinbar noch der Erörterung. Während Bülow Ingenieure und Chemiker selbst als zur Einführung der Fachgenossen in das Gebiet des Patentrechts für geeignet hält, ist Alexander-Katz der Meinung, daß niemand ohne enzyklopädische Rechtsbildung ein volles Verständnis für Patentrecht erlangen könne, und daß daher regelmäßig weder der Chemiker, noch

Digitized by Google

der Ingenieur imstande sei, eine solche Bildung sich anzueignen.

Hierzu meint nun Wohlgemuth, daß dieser Auffassung wohl die meisten Patentanwälte nicht zustimmen würden. Hierin muß ich Herrn Wohlgemuth widersprechen und mich der Ansicht von Alexander-Katz anschließen; doch darf man diese nicht ihrem buchstäblichen Wortlaut, sondern nur dem Sinne nach auslegen.

Selbstverständlich hat Alexander-Katz damit nicht etwa sagen wollen, daß der Chemiker und Ingenieur außer Stande sei, sich überhaupt in das Patentrecht einzuarbeiten. Er will nur sagen, daß ein Eindringen in solchem Maße in das fragliche Gebiet, daß der sich damit Befassende demnächst als Lehrer auftreten kann, zur Voraussetzung habe, daß der Wissenszweig auch tatsächlich voll und ganz von dem Lehrer beherrscht wird. Darin ist aber Alexander-Katz zuzustimmen; eine nicht nur oberflächliche oder gelegentliche Beschäftigung mit dem Patentrecht setzt tatsächlich eine enzyklopädische Rechtsbildung voraus, d. h. ein Studium, welches sich mit den wichtigsten Disziplinen der Jurisprudenz zu befassen hat. Da das Patentrecht ein Teil der Rechtslehre ist, so ist es eigentlich selbstverständlich, daß man es in seinem ganzen Wesen nur dann gründlich verstehen kann, wenn man sich mit der Rechtslehre überhaupt abgegeben hat.

Demzufolge kann auch heute niemand mehr den Beruf eines Patentanwaltes ergreifen, der nicht solche Rechtsstudien getrieben hat, denn das Reichsgesetz betreffend die Patentanwälte verlangt von demjenigen, der die Absicht hat, sich in die beim Kaiserlichen Patentamt geführte Liste der Patentanwälte eintragen zu lassen, die Ablegung einer Rechtsprüfung, die sich nicht nur auf das Gebiet des in- und ausländischen Patent-, Muster- und Markenrechts, sondern auch auf andere Rechtsdisziplinen, wie bürgerliches Recht, Zivil- und Strafprozeßrecht und dgl. erstreckt.

Aber auch davon abgesehen, treten in der Praxis an den Patentanwalt ständig Rechtsfragen heran.

In diesem Sinne halte ich sonach die von Alexander-Katz ausgesprochene Auffassung für richtig. Der Patentanwalt im Sinne des genannten Reichsgesetzes ist weder Ingenieur oder Chemiker allein, noch reiner Jurist, sondern er ist eben — Patentanwalt, d. h. juristischer Berater auf dem Gebiet der Technik und der Naturwissenschaft.

Alexander-Katz wollte also, wenn ich ihn richtig verstanden habe, nur sagen, daß der in der Praxis stehende Ingenieur und Chemiker als solcher nicht die nötige Grundlage hat, um in das Patentrecht so einzudringen, daß er auch als Lehrer desselben auftreten kann. Dazu bedarf es vielmehr juristischer Vorbildung, die aber weder der Ingenieur, noch der Chemiker in der Regel besitzt.

Dagegen wollte Alexander-Katz sicher nicht die Behauptung aufstellen, daß es dem Ingenieur und Chemiker unmöglich sei, sich solche juristische Bildung anzueignen, um alsdann auch das Patentrecht von Grund aus zu verstehen. Mit einer solchen Behauptung würden sich allerdings die Patentanwälte nicht einverstanden erklären können, da sie ja zum größten Teile aus den genannten Berufen hervorgegangen sind.

Was den zweiten Punkt des Aufsatzes von Wohlgemuth, auf den ich eingehen möchte, betrifft, so kann ich seinem Vorschlage, daß die Unterweisung der Ingenieure und Chemiker durch Patentanwälte als die hierfür berufenen Lehrer erfolgen solle, nur zustimmen.

Es sind auch bereits in dieser Richtung schon Versuche gemacht worden; so hat z. B. an der Technischen Hochschule in Darmstadt vor einigen Jahren einer der angesehensten Patentanwälte Vorlesungen über Patentrecht gehalten. Nach meinen Beobachtungen bringen jedoch die Studierenden dem Gegenstand nicht das Interesse entgegen, das er seiner Wichtigkeit halber verdient; doch mag auch hinzukommen, daß die Einteilung des Studienplanes und damit verbundene anderweitige starke Belastung durch die für das Diplomexamen nötigen Vorlesungen und Übungen Schuld daran tragen.

Was endlich den Vorschlag Wohlgemuths betrifft, im Patentamt Ausbildungskurse für Ingenieure und Chemiker einzurichten, so glaube ich, daß er sich praktisch kaum durchführen lassen dürfte. Einmal erscheint es mir fraglich, ob die für die Abhaltung der Kurse in Betracht kommenden Beamten des Patentamts, die an sich schon, wie der langsame Prüfungsgang der Anmeldungen zeigt, stark mit Arbeit überhäuft sind, wenig Zeit für derartige Dinge finden werden, andererseits stehen sie aber auch nicht in dem Maße wie die Patentanwälte in der Praxis selbst, so daß bei den Lehrkursen leicht einseitige Auffassung zur Geltung kommen könnte.

Es wird aus diesem Grunde wohl auch schwerlich einem Patentanwaltskandidaten einfallen, seine zweijährige Ausbildungszeit auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes (§ 3 P. A. G.) auf dem Patentamt zuzubringen, obwohl die Motive des Gesetzes die Möglichkeit hierfür ausdrücklich erwähnen.

Zur Geschichte der Strontianentzuckerung.

Von H. Ost.

(Eingeg. d. 15./5. 1906.)

In meinem Aufsatze: „Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren"[1]) erwähnte ich beiläufig auch die Entzuckerung der Melasse mit Strontian und nannte als Begründer dieser Industrie nur H. Reichardt. Dies muß wie folgt berichtigt werden.

Die Franzosen nehmen die Erfindung der Strontianentzuckerung für Dubrunfaut und Leplay in Anspruch, welche seit 1849 die Entzuckerung der Melasse mit Baryt in die Praxis einzuführen versuchten (was an der Schwierigkeit des Brennens des Baryumcarbonats scheiterte), und nebenbei sich auch die Entzuckerung mit Strontian in Frankreich patentieren ließen. Sie haben aber letzteres Verfahren weder wissenschaft-

[1]) Diese Z. **19**, 609 (1906).

Digitized by Google

lich durchgearbeitet, noch im Großen ausgeführt, so daß sie an der Begründung der Strontianentzuckerung kaum einen Anteil haben, sondern nur als Begründer der Saccharatverfahren überhaupt gelten können. In Deutschland zog Stammer die Fällbarkeit des Zuckers durch Strontian noch 1862 in Zweifel.

Der wirkliche Erfinder der Strontianentzuckerung ist der Ingenieur Max Fleischer (gestorben 1871) gewesen, welcher, durch ein in Schlesien 1867 aufgefundenes kleines Lager von Cölestin angeregt, zusammen mit seinem Sohne, dem Chemiker Dr. Emil Fleischer, das Bistrontiumsaccharat genau studierte, seine Bildung bei Siedhitze und seinen Zerfall bei Abkühlung in Kristalle von Strontianhydrat und eine strontianhaltige Zuckerlösung richtig erkannte. Er erprobte dessen Fällbarkeit aus Melasse in einer größeren Versuchsanlage in Dresden, regenerierte das Strontiumoxyd durch Brennen des Carbonats und trat dann 1870 mit Hermann Kücken (gestorben 1881), Direktor der Zuckerfabrik Hötensleben, und weiter mit Dr. Hermann Reichardt (gestorben 1897) und Eduard Krüger, ebenfalls Direktoren von Zuckerfabriken, in Verbindung zur Einführung des Verfahrens in die Praxis.

Zu diesem Zweck wurde 1871 die Dessauer Aktien-Zuckerraffinerie begründet und 1871/1872 die Fabrik in Dessau erbaut, deren Leitung H. Kücken als Direktor und H. Reichardt und E. Krüger als Subdirektoren übernahmen. In interessanter Weise lehrt hier Dessau wieder, wie ein im Kleinen tadellos verlaufendes Verfahren noch weit davon entfernt sein kann, den Anforderungen der Technik zu entsprechen. Das Brennen des Strontiumcarbonats gelang erst nach vielen Fehlversuchen im Mendheimschen Gaskammerofen, und nachdem besseres Schamottematerial beschafft war, als anfangs zur Verfügung stand; die Kühlräume arbeiteten erst befriedigend, als die Lindesche Kältemaschine konstruiert und aufgestellt war. Die größte Schwierigkeit machte aber die Beschaffung der erforderlichen Mengen Strontianit, von dem mehr verloren ging, als man geschätzt hatte; im Winter 1873/1874 mußte der Saccharatbetrieb sogar unterbrochen werden. Dessau richtete nun einen eigenen Bergbau auf Strontianit in Westfalen ein, wozu E. Venator sen., (Aachen) seine bewährte Kraft lieh, so daß der Strontianit für mehrere Jahre genügend gewonnen wurde; um aber der Gefahr eines Mangels dauernd vorzubeugen, entschloß sich Dessau einige Jahre später, den in England und auf Sicilien reichlich vorhandenen Cölestin, $SrSO_4$, in Carbonat umzusetzen, und dazu eine besondere Fabrik in Roßlau zu erbauen (1881).

Dessau konnte 1877 die erste Dividende verteilen und begründete 1878 eine zweite Fabrik in Waghäusel (Baden); weiter folgten 1879 Zytin (Rußland), 1882 Hildesheim, 1882 bis 1883 Paris bei Say u. a.

Dessau hatte sich entschlossen, sein Strontianverfahren geheim zu halten; 1871 gab es in Deutschland noch keinen genügenden Patentschutz, auch schien eine Patentierung zweifelhaft, weil das Prinzip des Verfahrens durch das französische Patent von Dubrunfaut und Leplay bekannt war. Der Hauptgrund der Geheimhaltung lag aber in dem Mangel an Strontian, dessen Preise bei größerer Nachfrage erheblich steigen und die Existenz Dessaus in Frage stellen konnten. Als 1877 das deutsche Patentgesetz geschaffen war, hätte die versäumte Patentierung nachgeholt werden sollen, zumal in diesem Jahre die erste Veröffentlichung darüber erschien in der lapidaren Form: „Nach Heimann ist in Dessau eine Fabrik von C. Fleischer errichtet, in welcher Melasse mittels Strontianit auf Zucker verarbeitet wird". (Dingl. Journ. **225**, 108 [1877]). Dessau unternahm aber nichts, und so kam es, daß Scheibler, Mitglied des kaiserl. Patentamtes, das Dessauer Saccharatverfahren nochmals erfinden und Patente darauf erhalten konnte (D. R. P. Nr. 15 385, 1880).

Scheibler ist trotzdem den Erfindern der Strontianentzuckerung nicht hinzuzuzählen, er hat jedoch das Verfahren allgemein bekannt und zugänglich gemacht und die Begründung weiterer Fabriken (Rositz, Spora) veranlaßt. Zwei Jahre später hat Scheibler dann ein anderes Strontianverfahren, das Monosaccharatverfahren selbstständig erfunden D. R. P. Nr. 22 000 (1882), welches er für erheblich besser hielt als das Dessauer; es hat aber die Prüfung im Fabrikbetriebe nicht bestanden und ist nirgends mehr in Anwendung, während das Dessauer Bisaccharatverfahren zu einer blühenden Großindustrie herangewachsen ist.

Literatur: Festnummer der Mitteilungen der Dessauer Zuckerraffinerie vom 19./9. 1896. — Bittmann, Die Entwicklung der deutschen Rübenzuckerindustrie 1884, S. 122. — Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation 1887, S. 1054 ff. — Venator, Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1882, 1, 13. — Scheibler, Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. **7**, 49 [1881], **8**, 2 [1882], **10**, 143 [1883 — v. Lippmann, Die Entwicklung der deutschen Zuckerindustrie von 1850—1900, S. 187 ff.
— Vor allem bin ich den Herren Kommerzienrat E. Venator, Kommerzienrat E. Krüger und Dr. E. Fleischer für private Mitteilungen zu Dank verpflichtet.

Über die Beurteilung der Branntweine.

Von Dr. H. Mastbaum-Lissabon.

(Eingeg. den 7. 7. 1906.)

In dem Bericht über den VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, diese Z. **19**, 922 (1906) findet sich eine Darstellung der Verhandlungen über die Beurteilung der Branntweine, die den Tatsachen nicht ganz entspricht.

In der gemeinsamen Sitzung der Abteilungen VI B. und VIII C. vom 2. Mai wurde meine These, daß es sich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse empfiehlt, weder eine untere, noch eine obere Grenze für die Nebenbestandteile natürlicher Branntweine festzusetzen, keineswegs abgelehnt, sie wurde vielmehr mit der auch von mir akzeptierten Verbesse-

Digitized by Google

rung des Herrn André-Brüssel „Für die Gesamtsumme der Nebenbestandteile" (l'ensemble des composés secondaires) angenommen.

Es wurde ferner auf Antrag von Herrn André ein Zusatz angenommen, wonach für einzelne Gruppen der Nebenbestandteile Grenzen festgesetzt werden können, sobald für die analytische Bestimmung der betreffenden Gruppen hinreichend genaue und zuverlässige Methoden bekannt sein werden. Ich habe gegen diesen Zusatz gestimmt. Er rechtfertigt sich nur vom Standpunkte von Herrn André aus, der als geistiger Vater des gegenwärtigen belgischen Gesetzes gegen die Verunreinigungen der Branntweine betrachtet werden kann; sachlich ist der Zusatz als unsicherer Wechsel auf eine mehr oder weniger ferne Zukunft ziemlich überflüssig. Wenn die genauen und zuverlässigen Methoden zur Bestimmung der Nebenbestandteile in Branntweinen erst bekannt sein werden, wird noch Zeit genug sein, die eventuelle Festsetzung von Grenzen zu erörtern.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

H. Fresenius. Über Schiedsanalysen. (Z. anal. Chem. **45**, 103—114. März 1906.)

In diesem am 28./7. 1905 zu Lüttich gehaltenen Vortrage wird betont, daß es im Interesse der Chemiker liegt, alle Fälle von Differenzen zwischen den Analysen verschiedener Schiedsanalytiker wenn irgend möglich vollständig aufzuklären. *Wr.*

H. Nissenson. Über die Wichtigkeit einheitlicher internationaler Bestimmungsmethoden. (Chem.-Ztg. **30**, 16—17. 10./1. 1906. Stolberg.)

Die Notwendigkeit, für den internationalen Verkehr einheitliche Bestimmungsmethoden festzulegen, weist der Verf. an Hand eines speziellen Falles nach. Es handelte sich um die Analyse von Reinzink. Im Anschluß daran bespricht der Verf. die von Günther, Eliot und Storer, Mylius und Fromm und Classen für diesen Zweck empfohlenen Methoden und teilt eingehend das von ihm selbst angewandte Verfahren mit. *V.*

Emil Petersen. Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maßanalyse. (Z. anal. Chem. **45**, 14—18. Febr. 1906. Kopenhagen.)

Verf. schlägt vor, die Benutzung der genauen Normallösungen bei der Titrierung und bei der Berechnung der Resultate fallen zu lassen und die alten Namen nur zu behalten als kurze Bezeichnung für die ungefähre Konzentration einer Lösung, also: ca. 1-n., ca. $^1/_{10}$-n. usw.

Statt dessen soll man nur mit empirischen Lösungen arbeiten, und als Bezeichnung der Stärke der Lösungen soll das titrimetrische Äquivalentvolumen dienen; hierunter versteht er die Anzahl Kubikzentimeter, in der das titrimetrische Äquivalentgewicht (HCl, $^1/_2$-n. H_2SO_4, $^1/_5$-n. $KMnO_4$ usw.) des gelösten Stoffes in Grammen enthalten ist.

Die Berechnung der Analysenresultate ist mindestens ebenso einfach, als wenn man bei Anwendung empirischer Lösungen den Titer als die Anzahl Gramme im ccm berechnet. *Wr.*

Edward Keller. Arbeitspareinrichtungen in Laboratorien. (J. Franklin Inst. **161**, 101 [1906].)

Zum gleichzeitigen Rühren, Fällen, Filtrieren, Lösen usw. in 10—20 Gefäßen hat Keller für das Laboratorium der Anaconda Kupferminengesellschaft in Baltimore verschiedene Apparate konstruiert deren Verwendungsart aus den Abbildungen des Originals zu ersehen ist. Durch diese Einrichtungen erspart er bis zur Hälfte der Zeit. *Rd.*

Percy H. Walker. Chemische Glaswaren. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 865—875. Juli [28./4.] 1905. Washington.)

Der Verf. hat eine große Anzahl von Glassorten hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu chemischen Operationen durch mechanische und chemische Prüfung untersucht. Die meisten mit Handelsmarke versehenen Gläser sind Zinkborosilikatgläser; von diesen erwies sich das Wiener Normalglas am wenigsten widerstandsfähig gegen chemische Agenzien, seine Eigenschaften nähern sich mehr den Alkalikalksilikatgläsern. Die übrigen mit Handelsmarke versehenen Gläser zeigen wenig Unterschiede, so daß eine Wahl unter diesen lediglich eine Preisfrage ist. Das Alkalikalkglas des amerikanischen Marktes ist im allgemeinen von schlechter Qualität. Es ist wünschenswert, daß alle Glasgeräte mit einer Handelsmarke versehen sind, damit der Käufer hinsichtlich der Brauchbarkeit der Glassorte keinen Täuschungen unterliegt. *V.*

Flache Meßgeräte. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 45. 15./10. 1905.)

Um die Unsicherheit im Erkennen des Meniskus in Pipetten, Büretten usw. zu beseitigen, erhalten dieselben nach Fritz Fischer u. Röwer in Stützerbach ovalen oder flach rechteckigen Querschnitt. Letzteres läßt zugleich bessere Anbringung der Skala auf ebener Fläche zu. *Fw.*

Dr. Heinrich Göckel. Bürette für fehlerfreie Titration in der Wärme und bei Siedetemperatur. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 99—100 [1906].)

Verf. schlägt zum Titrieren heißer resp. zum Sieden erhitzter Flüssigkeiten die von ihm modifizierte de Koninksche Bürette vor. Die Auslaufspitze ist seitlich etwas nach oben gebogen und darüber ein Schliffstück gezogen, das in das Titriergefäß ragt. Der Durchmesser dieses Rohres darf, um keinen großen Fehler zu verursachen, nur 1—2 mm betragen. Die Bürette hat den Vorteil, daß sie genügend weit von der erhitzten Analysenflüssigkeit entfernt und niedriger aufgestellt werden kann. *W.*

Wilhelm Plahl. Eine Vorrichtung zur Entfernung der Spitze an Flüggeschen Röhrchen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 335. 15./3. 1906. Prag.)

Digitized by Google

An Hand einer Abbildung wird eine Zange beschrieben, die ein leichtes Abbrechen der Spitze von Röhrchen oder Gläsern ermöglicht, die mit Wasserproben zur bakteriologischen Untersuchung gefüllt sind. *C. Mai.*

Dr. F. Lowe. Ein neuer Natriumbrenner. (Z. f. chem. App.-Kunde **1**, 291 [1906]. Aus der Opt. Werkstätte Carl Zeiß, Jena.)
Ein mit Kochsalzlösung getränktes Bimssteinstück ist, durch Feder und Schraube regulierbar, so an einem Bunsenbrenner mit breiter Flamme angebracht, daß nur der Saum der Flamme berührt wird. Ein vorgeschalteter Blendschirm mit rechteckigem Fenster schneidet den flackernden Flammenrand ab, so daß der Brenner eine rechteckige, scharf begrenzte, gleichmäßige, einfarbige Flamme gibt. Die Einrichtung läßt sich auf jedem Bunsenbrenner anbringen. *Rd.*

A. Given. Ein Thermostat für niedrige Temperaturen. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1519—1524. Dezember [12./10.] 1905.)
Der vom Verf. konstruierte Apparat besteht im wesentlichen aus einem doppelwandigen Kasten, in dem einerseits ein Eisbehälter, andererseits ein Thermoregulator bekannter Konstruktion angebaut ist. Mit Hilfe dieses Apparats kann die Temperatur von 15° dauernd eingehalten werden, wie es besonders bei Bestimmung spezifischer Gewichte erwünscht ist. — Die Konstruktion im einzelnen ist im Original durch verschiedene Zeichnungen erläutert. *V.*

Dr. Kurt Arndt. Über Thermostaten. (Z. f. chem. App.-Kunde **1**, 255 [1906].)
Wenn auch die Ansprüche an die Temperaturkonstanz nicht in jedem Temperaturintervall in gleichem Grad erfüllt werden, so kann doch das Problem der Thermostaten im wesentlichen als gelöst gelten. Leicht konstant zu halten sind folgende Temperaturen:

— 190°	mit verdampfender flüssiger Luft in versilberten Vakuumgefäßen.	
— 78°	mittels einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther oder Alkohol.	
— 31	$NaCl + NH_4NO_3$ $NH_4Cl + NaNO_3$	durch Abkühlen von den gesättigten Lösungen dieser Salze bis zum Eintritt der Kryohydratbildung.
— 25	$NaCl$ — KNO_3 $KCl + NaNO_3$	
— 22	$NaCl$	
— 17	$NaNO_3$ NH_4Cl	
— 11	KCl	
— 5	$MgSO_4 + 7H_2O$ $ZnSO_4 + 7H_2O$	
— 3	KNO_3	
0°	vermittels schmelzenden reinsten Eises oder Schnees.	
+ 32,6°	liefert der Zerfall von Glaubersalz.	
+ 100°	Wasser	bei Siedetemperatur.
+ 129	Amylalkohol	
+ 182	Anilin	
+ 236	Chinolin	
+ 302	Diphenylamin	
+ 357	Quecksilber	
+ 445	Schwefel	
+ 650	Bromzink	

Zum genauen Einhalten beliebiger Temperaturen dienen geheizte Bäder. Luftbäder sind sehr empfindlich, gestatten aber das Einhalten von Temperaturen unter 0 bis zu Weißglut. Wasserbäder schützt man durch Aufgießen von Paraffinöl vor dem Verdunsten. Als Metallbad ist eine Legierung von gleichen Teilen Zinn und Blei sehr zweckmäßig. Paraffinbäder aus hochschmelzendem Paraffin halten sich sehr lange. Die Heizung mit Gas ist durch Thermoregulatoren zu regulieren. Elektrische Heizung ist sehr sauber und gestattet genauestes Einhalten konstanter Temperatur; für geringe Wärmemengen eignet sich eine Glühlampe oder ein Drahtstück, für großen eine Heizspule aus Platiniridiumdraht, mittels desselben gelangt man im Heraeusschen Ofen bis 1600° während die Temperatur nur um 2—3° schwankt. *Rd.*

Neuere Laboratoriumsluftpumpen. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 43—44. 15./10. 1905.)
Sowohl die in kleinen Betrieben gebräuchlichen Wasserstrahlpumpen, wie auch die gemeinsamen Vakuumleitungen größerer Betriebe haben Mängel, welche durch Verwendung eigener kleiner Vakuumpumpen vermieden werden, wie sie von Gust. Christ & Co. - Berlin mit einem Hubvolumen von 80 ccm gebaut werden und zwar stehend und für Hand- oder Riemenantrieb, letzteres mittels Transmission oder eigenem, auf gemeinsamer Grundplatte mit der Pumpe montiertem Motor (Heißluft, Wasser oder elektrisch), auch direkt gekuppelt mit kleinem Dampfmaschinchen. Kraftbedarf ca. $^1/_8$ HP. Sie erzeugen 15—20 mm Quecksilber abs. Druck, während durch Hintereinanderschalten von 2 Pumpenzylindern 10 mm erreicht werden können. *Fw.*

Dr. Stritter. Neuer Fettextraktionsapparat. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 238 [1906].)
Zur Vermeidung von Kork- oder Gummidichtungen hat Jerwitz den Soxhletapparat abgeändert. D. R. M. S. Nr. 146 365. Das Gefäß zur Aufnahme der Substanz ist seitlich an den Kühler angeschmolzen und mit eingeschliffenem Stopfen versehen, die Teile sind an den Dichtungsstellen eingeschliffen. Der Apparat wird von der Firma A. Haak - Jena hergestellt. *Rd.*

Eintauchrefraktometer von Zeiß-Jena. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 207 [1906].)
Das Instrument von der Form eines Fernrohres dient zur Bestimmung des Brechungsindex von wässerigen, alkoholischen oder schwach ätherischen Lösungen mit den Beträgen von 1,325—1,366. Es besteht aus einem Glasprisma, aus dem unteren Teile des Apparates herausragend, einem Kompensatorprisma, einem Fernrohr mit Objektiv, Okular und Skala mit Mikrometer. Zum Gebrauch taucht man den unteren Teil in die zu prüfende Flüssigkeit, stellt mit dem Kompensator und Mikrometer die Grenzlinie der totalen Reflexion scharf ein und liest aus einer Tabelle den Brechungsindex ab. *Rd.*

Josef Hanus und **Karl Chocensky. Anwendung des Zeißschen Eintauchrefraktometers in der Nahrungsmittelanalyse.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 313—320. 15./3. 1906. Prag.)
Die Versuche beziehen sich auf die Bestimmung

Digitized by Google

von Koffein in wässeriger Lösung, die mit dem Eintauchrefraktometer leicht und schnell ausführbar ist nach: $x = \frac{y-15}{5}$ wobei y den abgelesenen Refraktionswert und x die prozentische Koffeïnmenge bedeuten. Durch Trocknen des Koffeïns im Trockenschrank können bedeutende Verluste durch Sublimation entstehen; man kann deshalb bei allen zur Koffeïnbestimmung empfohlenen Verfahren anstatt der Wägung oder der Stickstoffbestimmung mit Vorteil das Eintauchrefraktometer und die von den Verff. angegebene Tabelle benutzen. *C. Mai.*

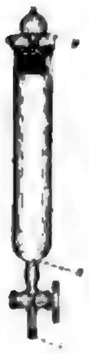


Fig. 1.

Frank R. Eldred. Ein Perkolator zur Untersuchung von Drogen. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 187—188. Februar 1906.)

Der nebenstehend in $^1/_8$ nat. Größe abgebildete Apparat dient sowohl zum Mazerisieren der Substanz, als auch zur eigentlichen Extraktion, so daß die lästige Überführung von einem Gefäß in ein anderes fortfällt (siehe Fig. 1). *Liesche.*

Allen Rogers. Extraktionsapparat. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 194—196. Februar 1906.)

Der Apparat (siehe Fig. 2) eignet sich besonders zur Herstellung wässeriger Extrakte von Kaffee, Tee, Tannin usw. Zum Verständnis beistehender Figur ist noch folgendes zu bemerken: Die beiden Flaschen a und b befinden sich auf einem Wasserbad. Die zu extrahierende Substanz wird in das Gefäß c gebracht, welches unten mit einem Bunsenventil versehen ist. Während der Quetschhahn d geöffnet ist, wird das Wasser durch den Trichter e eingegossen. Dann wird d geschlossen und das Wasser durch Saugen bei f in das Extraktionsgefäß c gehoben, aus dem es in die Flasche a abfließt. (Zeitdauer ca. 15 Min.) Durch Blasen bei f wird hierauf das Wasser bei geöffnetem d in die Flasche b zurückgetrieben und kann von neuem seinen Kreislauf beginnen. Schließlich wird es aus a bei geschlossenem d gleichfalls durch Blasen bei f durch das Rohr g abgelassen, und hierauf wird durch e eine neue Portion eingefüllt. *Liesche.*

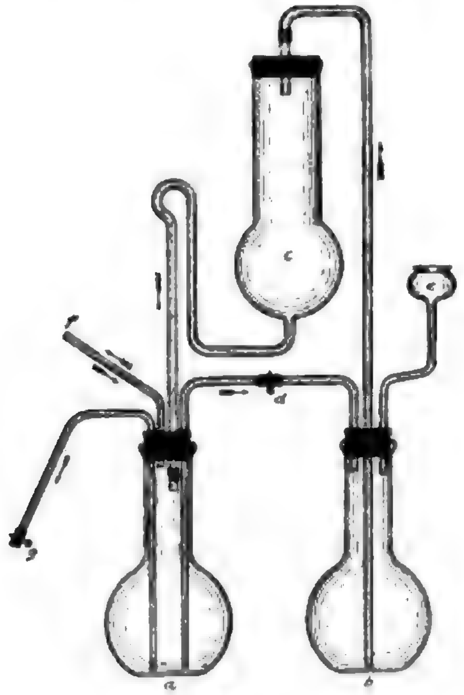


Fig. 2.

F. M. Williams. Eine Abänderung der Westphalschen Wage für feste Körper und Flüssigkeiten. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 185—187. Februar 1906.)

Die beschriebene Vorrichtung stellt eine Kombination der eigentlichen Westphalschen Wage mit der Jollyschen Wage dar. Für die Bestimmung fester Substanzen bietet sie den Vorteil, daß man mit ein und demselben Instrument den Gewichtsverlust in einer passenden Flüssigkeit, und unmittelbar anschließend das spez. Gewicht dieser Flüssigkeit in gewöhnlicher Weise mittels des Senkthermometers bestimmen kann. Die Wage hat sich besonders bei Untersuchungen von Portlandzement bewährt. Schließlich ist dieselbe auch als transportable analytische Wage für Gewichte bis zu 10 g mit einer Empfindlichkeit von 0,5 mg zu verwenden. *Liesche.*

O. Schreiner. Ein einfaches Kolorimeter für allgemeinen Gebrauch und Bemerkungen über kolorimetrische Methoden und Apparate. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1192—1203. September [22./6.] 1905. Washington.)

Der Verf. erörtert, unter welchen Umständen kolorimetrische Methoden zweckmäßig sind, bespricht die Genauigkeit und Zuverlässigkeit solcher Methoden und beschreibt einen einfachen Apparat für kolorimetrische Beobachtungen. *V.*

F. W. Küster und Fritz Abegg. Chlorwasserstoffentwicklungsapparat. (Z. f. chem. App. Kunde **1**, 89—93 [1906].)

Verff. beschreiben einen äußerst bequem, praktisch und billig arbeitenden Apparat zur Darstellung gasförmiger Salzsäure. Der Apparat besteht aus 3 Flaschen, dem Entwickler, Säure(HCl)gefäß und einer Sicherheitsflasche. Der Zulauf der Salzsäure ist so zu regeln, daß einerseits stets ein gleichmäßiger Gasstrom erzielt wird, andererseits die Gasentwicklung jederzeit abgestellt werden kann, ohne daß die bei den sonst gebräuchlichen Apparaten auftretenden unangenehmen Erscheinungen zutage treten. *W.*

Heinrich Biltz. Apparat zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff usw. (Z. anal. Chem. **45**, 99—103. März 1906.)

Der nach dem Wöhlerschen Prinzip konstruierte Apparat zur Erzeugung größerer Gasmengen im Laboratorium unterscheidet sich im wesentlichen von dem Winklerschen (Z. anal. Chem. **21**, 386 [1882]) dadurch, daß er nicht aus Blei, sondern aus hartgebranntem Ton gefertigt ist und daher die Anwendung von Salzsäure zur Gasentwicklung gestattet. Die Beschickung besteht in 20 l verd. roher Salzsäure (1 : 1) und 10 kg Schwefeleisen. Der Apparat wird von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, Charlottenburg angefertigt. *Wr.*

Th. Immenkotter. Über das Junkersche Kalorimeter. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 736—743, 761—766, 780—785 [1905].)

Verf. hat die Eigenschaften und Fehler des Jun-

Digitized by Google

kerschen Kalorimeters und deren Einfluß auf den ermittelten Heizwert einer eingehenden Untersuchung unterworfen und unter Benutzung dieser Ergebnisse eine Reihe von Heizwertbestimmungen des Wasserstoffs vorgenommen, um einen Vergleich mit den zuverlässigsten bisherigen Resultaten anstellen zu können. Aus den vom Verf. gewonnenen Versuchsdaten dürfte hervorgehen, daß das Junkerssche Kalorimeter sich auch für rein wissenschaftliche Heizwertbestimmungen sehr gut eignet. Als ein in praktischer Beziehung besonders wichtiges Ergebnis der Versuche dürfte der erbrachte Nachweis dafür anzusprechen sein, daß man selbst bei Vernachlässigung der in dem Kalorimeter begründet liegenden Fehlerquellen nur relativ geringe Fehler im Endresultat in Kauf zu nehmen habe. Durch eine besondere, ausführlich beschriebene Konstruktion der Verbrennungsvorrichtung ist die Heizwertbestimmung fast aller flüssigen Brennstoffe, selbst der am schwersten verbrennlichen, in dem Junkersschen Kalorimeter ermöglicht. *—g.*

Julius Thomsen. Über den relativen Wert der kalorimetrischen Methoden bei ihrer Anwendung auf die Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen. (Moniteur Scient. (4) **19**, 561—569. August 1905. [Januar 1905.] Kopenhagen.)

Zum Nachweis der Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution organischer Körper sind Bestimmungen der Verbrennungswärme von möglichst gleichmäßiger Genauigkeit erforderlich. Die vom Verf. ausgebildete Methode der normalen Verbrennung mittels Sauerstoff unter gewöhnlichem Luftdruck hat sich als besonders geeignet für solche Bestimmungen erwiesen, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt wird. An relativer Genauigkeit übertreffen die mitgeteilten Resultate die von Berthelot nach dessen Explosionsmethode in der kalorimetrischen Bombe erhaltenen durchweg. *Wr.*

Vallety. Schnelle Bestimmung der Schmelzbarkeit von Schlacken. (Ann. Chim. anal. appl. **10**, 456—457. 15./12. 1905.)

Man schmilzt 2 g Schlacke mit 8 g Kaliumnatriumcarbonat, löst die Schmelze in Wasser, raucht mit Schwefelsäure ab und bestimmt die Kieselsäure. Das Filtrat teilt man in zwei Teile und bestimmt in dem einen Teil Eisen durch Titration mit Permanganat, in dem anderen — nach Ausfällung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle — Eisen und Tonerde zusammen. Der Ausdruck

$$\frac{1}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

gibt einen Maßstab für die Schmelzbarkeit der Schlacke. *V.*

F. Haußding. Versuche mit dem elektrischen Tiegelofen von W. C. Heraeus-Hanau bei Phosphatanalysen. (Chem.-Ztg. **30**, 60—61. 24./1. 1906. Berlin.)

Der von Heraeus-Hanau konstruierte elektrische Tiegelofen erwies sich als sehr brauchbar beim Glühen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia zu Pyrophosphat. Die Glühdauer beträgt nur 2 Minuten; dann ist das Pyrophosphat rein weiß. *V.*

L. G. Kollock und E. F. Smith. Die Anwendung der rotierenden Anode und einer Quecksilberkathode bei der Elektroanalyse. I. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1255—1269. Oktober [28./8.] 1905.)

Bei Anwendung einer rotierenden Anode und einer Quecksilberkathode wurden quantitative Metallfällung erzielt bei Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom und Eisen. Der Apparat, der zu den Versuchen diente, und die Versuchsergebnisse sind eingehend erläutert. *V.*

Lily G. Kollock und E. F. Smith. Die Anwendung der rotierenden Anode und der Quecksilberkathode bei der Elektroanalyse II. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1527—1549. Dezember [13./10.] 1905.)

Das Verfahren der Elektroanalyse mit rotierender Anode und Quecksilberkathode haben die Verff. weiter ausgedehnt auf die Bestimmung von Kadmium, Silber, Quecksilber und Wismut, sowie auf die Trennung des Eisens von Uran, Aluminium, Thorium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Cer und Zirkon; die Methode ermöglicht es, die Analyse in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen, da man große Stromdichten und hohe Spannungen anwenden kann. Auch über die Elektroanalyse einiger Metallhalogenide, wie Kobaltchlorid, Zinnchlorid, Kadmiumbromid werden Mitteilungen gemacht; der schädliche Einfluß der freien Halogene wird durch Überschichten des Elektrolyten mit einem chlorierbaren bzw. bromierbaren Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, beseitigt. *V.*

E. Mason und J. Wilson. Anwendung von Glühstrümpfen zu Gasanalyse. (J. gaslight. **58**, 22 1906.)

Die Methode, von Lewes, Glühkörper in einem kalten Strom von Leuchtgas und Luft glühen zu lassen, ist ebenso anwendbar bei Ammoniak und Alkoholdampf im Gemisch mit Luft. Durch Glühkörper kann man als Vorlesungsversuch Formaldehyd aus Methylalkohol und SO_3 aus SO_2 und Luft darstellen. Erhitzte Glühkörperbruchstücke in einer schwerschmelzbaren Glas- oder besser Quarzröhre können an Stelle von Palladiumasbest zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Verbrennung dienen. Ebenso können Methan und Methanwasserstoffmischungen ermittelt werden, wenn man die Kontraktion und die entstandene Kohlensäure mißt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Befunden der Explosionsmethode überein. *Graefe.*

F. Pannertz. Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Gases. (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **48**, 901 [1905].)

Verf. hat den früher von ihm beschriebenen, gleichem Zwecke dienenden Apparat (J. Gasbel. u. Wasserversorg. **44**, 936 [1901]; diese Z. **15**, 287 [1902]), dadurch vereinfacht und zweckmäßiger gestaltet, daß er die zylindrischen Gefäße durch mittels Schlauch verbundene kugelige Glasgefäße (Hauptteile der Hempelschen Explosionspipette) ersetzte. Bezüglich der Details sei auf das Original sowie auf die oben zitierten früheren Mitteilungen verwiesen. *—g.*

J. A. Muller. Über die Herkunft des zuviel gefundenen Wassers bei gewissen Verbrennungen. (Bll. Soc. chim. Paris (3) **33**, 953—954. September 1905.)

Digitized by Google

Carbonylferrocyannatrium, Ferrocyankalium und andere Cyanide weisen bei der Verbrennung stets kleine Mengen Wasser auf, obgleich diese Körper vorher bei 120—130° getrocknet wurden und an sich keinen Wasserstoff enthalten. Auf Grund verschiedener Versuche findet Verf., daß dieses Wasser der Hauptmenge nach Hydratwasser ist, das beim Trocknen der Substanz nicht ausgetrieben worden ist. Außerdem kann Wasserdampf aus der Luft durch die Wandungen der Zuführungsschläuche für die Verbrennungsgase hindurchdiffundieren, wenn die Schläuche lang und dünn sind. *Wr.*

M. Dennstedt. Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse. (Z. anal. Chem. **45**, 26—31. Febr. 1906.)

Verf. kritisiert die hauptsächlich gegen seine „vereinfachte Elementaranalyse" gerichtete Veröffentlichung Hugo Hermanns (Z. anal. Chem. **44**, 686 [1905]) und weist nach, daß die von diesem aufgeführten Fehlerquellen bei der Ausarbeitung seiner Methode schon sämtlich berücksichtigt worden sind. *Wr.*

E. Ebler. Allgemeiner Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff. (Z. anorg. Chem. **48**, 61—85. 2./12. [18./10.] 1905. Heidelberg.)

Der übliche Gang der qualitativen Analyse bringt durch die Anwendung des Schwefelwasserstoffs manche Unbequemlichkeiten und Ungenauigkeiten mit sich. Die bisherigen Versuche, den Schwefelwasserstoff auszuschließen, haben wenig Erfolg gehabt, weil Stoffe verwendet wurden, die dem Schwefelwasserstoff nahe stehen, wie z. B. die Thioessigsäure, das Ammoniumdithiocarbonat und das Schwefelammonium. Der Verf. benutzt als Fällungsmittel die Salze des Hydroxylamins und Hydrazins und das Wasserstoffsuperoxyd, bald in saurer, bald in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung. Er benutzt ferner als Grundlage für die Trennung der Hauptgruppen, die verschiedene Fähigkeit der Metalle komplexe Ammoniakverbindungen zu bilden. Antimon, Zinn werden vor der Analyse durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernt, Arsensäure durch Destillation beseitigt oder durch Reduktion in arsenige Säure übergeführt. Der weitere Trennungsgang läßt sich in Form eines kurzen Referates nicht wohl übersichtlich wiedergeben, es sei hier auf die Tabelle und deren ausführliche Erläuterung im Original verwiesen. Die Methode erlaubt die qualitative Trennung der häufiger vorkommenden Elemente: Zinn, Antimon, Arsen, Silber, Quecksilber, Wismut, Blei, Eisen, Aluminium, Chrom, Kupfer, Zink, Mangan, Kadmium, Nickel, Kobalt, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium. Die Elemente der Gold- und Platingruppe wirken störend. *Sieverts.*

Werner Daitz. Zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe. (Z. anal. Chem. **45**, 92—95. März 1906.)

Verf. hat die von H. Boetticher (Z. anal. Chem. **43**, 99 [1904]) angegebene „Trennungsmethode der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, speziell bei Anwesenheit von Nickel und Kobalt", einer Prüfung unterzogen und gefunden, daß diese nicht mit genügender Schärfe arbeitet und nicht geeignet ist, die sonst üblichen Verfahren zu ersetzen. *Wr.*

Jean Robt. Moechel. Filtrieren von feinen Niederschlägen usw. (Chemical Engineer **3**, 166. Januar 1906.)

Zum Filtrieren von feinen Niederschlägen und Flüssigkeiten, die durch Zersetzung infolge von Mikroorganismen trübe geworden sind, (Urin, Albuminlösung, vegetabilische Extrakte usw.), empfiehlt Verf. die Verwendung von Tripel. Die besten Resultate hat er mit dem zweimal gemahlenen Pulver der Am. Tripoli Co. in Seneca, Misourie, erhalten. *D.*

Ed. Gräfe. Einige Anwendungen des Tetrachlorkohlenstoffs im Laboratorium. (Chem. Revue **13**, 30. Febr. 1906. Webau.)

Verf. verweist auf die Vorzüge, die der Tetrachlorkohlenstoff vor anderen Lösungsmitteln in der Laboratoriumspraxis der Paraffinindustrie hat. Sein Lösungsvermögen für Paraffin übertrifft das anderer Agenzien wesentlich, wie die folgende Zusammenstellung zeigt: bei 20° lösten sich nach Verfs. Versuchen von einem Paraffin mit dem F. 53,5° in 1 ccm

Essigäther	1,1	mg
Aceton	1,2	„
Alkohol 96%	1,9	„
Äther	83,4	„
Petroläther	200	„
Ligroin	244	„
Chloroform	246	„
Benzol	285	„
Tetrachlorkohlenstoff	317	„

Mit Erfolg benutzte Verf. den Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl nach Hübl, von der in der Paraffinindustrie zur Ermittlung des relativen Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen Gebrauch gemacht wird. Hier zeigte sich übrigens, daß das technische Präparat mit den in Chloroformlösung angestellten Parallelversuchen übereinstimmende Zahlen ergab, während der als schwefelfrei bezeichnete Tetrachlorkohlenstoff sich weniger eignete. Auch bei der fraktionierten Ausfällung des Paraffins mit Alkohol zur Ermittlung des F. der einzelnen Fraktionen benutzte Verf. den Tetrachlorkohlenstoff mit zufriedenstellendem Resultat. Der billige Preis und die Nichtentzündbarkeit sind weitere Vorzüge. *Ns.*

Ernst Erdmann. Bemerkungen zur Destillation im hohen Vakuum. (Berl. Berichte **39**, 192—194. 27./1. [5./1.] 1906. Halle a./S.)

Zu der Arbeit von Wohl und Losanetsch (Berl. Berichte **38**, 4149 [1905], Ref. diese Z. **19**, 763 [1906], bemerkt der Verf., daß im Labor. f. angewandte Chemie in Halle a./S. seit mehr als Jahresfrist ebenfalls ausgeglühte Kohle (Kokosnußschale) zur Erzeugung eines hohen Vakuums bei Destillationen benutzt werde. Es sei keineswegs schwierig, dichte Apparate und für das von Erdmann (Berl. Berichte **36**, 3456 [1903] und diese Z. **17**, 620 [1904]) angegebene Verfahren hinreichend reines Kohlendioxyd herzustellen. Auch Valentiner

Digitized by Google

und S c h m i d t hatten bei der Trennung von Neon, Krypton und Xenon geglühte Holzkohle bei einer Art von fraktionierter Destillation benutzt. Ann. d. Phys. [4] **18**, 187 [1905].) *Sieverts.*

A. Wohl. Erwiderung. (Berl. Berichte **39**, 513—514. 31./1. [10./2.] 1906.)

Auf E r d m a n n s „Bemerkungen zur Destillation im hohen Vakuum" (siehe vorstehendes Ref.) erwiedert der Verf., daß es ihm darauf angekommen sei, bei der Vakuumdestillation Q u e c k s i l b e r - u n d Ö l p u m p e n z u u m g e h e n. V a l e n t i n e r und S c h m i d t haben sich (l. c.) zur Herstellung des Vakuums einer Quecksilberluftpumpe bedient. Die vorher n i c h t p u b l i z i e r t e Anordnung von E r d m a n n ist nicht so einfach, wie die des Verf., der nachwies, daß die Destillation im hohen Vakuum sich unter alleiniger Zuhilfenahme von Wasserstrahlpumpe und Kohlerohr praktisch ausführen läßt. *Sieverts.*

R. O. Smith. Schnelle Bestimmung des Bleies auf elektrolytischem Wege. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 1287—1293. Oktober [28./8.] 1905.)

0,2438 g Blei als Nitrat in 25 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Salpetersäure (D. 1,4) angesäuert und zu ca. 115 ccm mit Wasser verdünnt wurden elektrolysiert; Spannung ca. 3,8—4 Volt, Stromstärke ca. 11 Amp., Tourenzahl der K a t h o d e: 450 in der Minute. Nach 15 Minuten ist alles Blei ausgefällt. 0,5 g Blei waren unter ähnlichen Bedingungen nach 25 Minuten vollständig gefällt. Der Bleisuperoxydniederschlag hält hartnäckig Feuchtigkeit fest, er muß durch Erhitzen auf 200—230° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. *V.*

Otto Mayer. Bestimmung des Bleies. (Pharm.-Ztg. **51**, 299. 31./3. 1906. Berlin.)

Verf. empfiehlt folgende Bleibestimmung als exakte Schnellmethode: Zu einer heißen, essigsauren Lösung der bleihaltigen Substanz fügt man eine bekannte Chromatlösung in geringem Überschuß. Bleichromat wird abfiltriert und mit heißer 1%iger Essigsäure völlig ausgewaschen. Zum Filtrate gibt man Jodkalium (ca. 0,5 g) und Schwefelsäure (25 ccm, 1 : 5), läßt 5 Minuten bedeckt stehen, verdünnt darauf das Ganze mit dem gleichen Raumteile Wasser und titriert mit Thiosulfat zurück. Erforderliche Lösungen: 1. 7,117 g reines, geschmolzenes $K_2Cr_2O_7$: 1 l H_2O; 1 ccm = 0,01 g Blei. 2. 36,006 g reines, kristallisiertes $Na_2S_2O_3$. $5H_2O$, 2 g kohlensaures Ammonium : 1 l Wasser. 10 ccm der Lösung 1. = 10 ccm der Lösung 2. Indikator: Stärkelösung frisch bereitet. *Fritzsche.*

Otto Sasse. Volumetrische Bestimmung des Bleies. (Pharm.-Ztg. **51**, 341. 14./4. 1906. Kirberg.)

Gegenüber der vorstehenden Veröffentlichung[1]) in dieser Angelegenheit erhebt Verf. den Anspruch der Priorität. Sein Verfahren beruht ebenfalls auf Fällung und Übertitrieren mit Kaliummonochromat und Bestimmung des überschüssigen K_2CrO_4 auf jodometrischem Wege. Verf. benutzt als Chromatlösung eine Lösung von 6,48 g K_2CrO_4 im Liter; 1 ccm dieser Lösung = 0,0069 g Pb; = 1 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$. — Diese Methode hat sich stets gut bewährt und ist auch zur Bleibestimmung im Stanniol verwendbar. Er löst 2 g in 15 g 25%iger Salpetersäure und verdünnt das Ganze auf 250 ccm mit Wasser. Nach klarem Absitzen der Metazinnsäure werden 25 ccm mit 3 g essigsaurem Natrium versetzt und, wie oben angedeutet, mit K_2CrO_4-Lösung — in der Siedehitze — behandelt. Genauigkeit: Angewandt 0,002 $Pb(NO_3)_2$ gefunden 0,0019197 g. *Fritzsche.*

1) Pharm.-Ztg. **51**, 299 (1906).

L. Moser. Die volumetrische Bestimmung des Bleies als Jodat. (Chem.-Ztg. **30**, 9. 6./1. 1906.)

Blei bildet ein sehr schwer lösliches Jodat, welches auch in Salpetersäure nur schwer löslich, leicht löslich dagegen in konz. Salzsäure ist. Die Bestimmung des Bleies als Jodat ist aber nur beschränkter Anwendung fähig, da auch die meisten Schwermetalle und Baryum schwerlösliche Jodate bilden. Die maßanalytische Bestimmung des Bleies als Jodat wird derart ausgeführt, daß man die essigsaure oder salpetersaure Lösung des Bleisalzes mit einem gemessenen Volumen Kaliumjodatlösung von bekanntem Gehalt versetzt, auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, umschüttelt und das entstandene Jodat sich absetzen läßt. In einem aliquoten Teil der überstehenden klaren Flüssigkeit titriert man den Jodatüberschuß nach Zusatz von Jodkalium und verd. Schwefelsäure mit Thiosulfat zurück. Die Resultate stimmen mit der gravimetrischen Bestimmung gut überein. Besonders für die Untersuchung von technischem Bleizucker dürfte die Methode geeignet sein. *V.*

E. Rupp. Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies als Jodat. (Chem.-Ztg. **30**, 37. 17./1. 1906.)

Unter diesem Titel hat M o s e r (vgl. vorherstehendes Referat) eine Titrationsmethode für Blei veröffentlicht. Eine gleiche Methode hat der Verf. schon unter dem Titel „Metalltitration mittels Jodsäure" (Ar. d. Pharmacie **241**, 435 [1903]) veröffentlicht, auch in der Dissertation von L. K r a u ß (Freiburg i. B. 1903) ist diese Methode mitgeteilt. *F.*

C. Hoitsema. Zur Bestimmung des Feinsilbers in großen Quantitäten silberner Münzstücke. (Z. anal. Chem. **45**, 1—14. Febr. 1906.)

Die angegebene neue Methode unterscheidet sich von der für Silbermünzen üblichen Silberprobe nach G a y - L u s s a c, verbessert durch M u l d e r und S t a s, dadurch, daß die zur Analyse benutzte Einwage möglichst nahe an 20 g Feinsilber enthält, also die 20 fache Menge der gewöhnlichen Probe. Für die Kontrollproben mit Feinsilber genügt eine Einwage von 5 g. Die durch diese Änderung erzielte große Genauigkeit wird noch erhöht durch die besondere Sorgfalt, mit der bei der Probenahme, beim Einwägen, bei der Auswahl der Meßgeräte und bei der Prüfung der benutzten Gewichte verfahren wird. Die Genauigkeit seiner Proben ist 1 : 10^5. *Wr.*

Charence L. Sample. Bestimmung von Silber im Blasenkupfer. (Eng. Min. Journ. **80**, 732. 21./10. 1905.)

5 g feinste Feilspäne werden in eine Ansiedescherbe gebracht und vorn in die Muffel eingesetzt. Bei ermöglichtem Luftzutritt wird das Kupfer oxydiert und durch wiederholtes Umrühren die Oxydation

Digitized by Google

möglichst vervollständigt. Die erkaltete Masse wird mit 10%iger H_2SO_4 erhitzt, wodurch das gebildete Kupferoxyd in Lösung geht. Man filtriert von dem unoxydiertes Kupfer, Silber und Gold enthaltenden Rückstand, wäscht mit Wasser, bringt auf dieselbe Ansiedescherbe und wiederholt bei noch hohem Kupfergehalt die Operation. Der schließlich erhaltene Rückstand wird dann mit 70 g Probierblei und 3 g Boraxglas versetzt, angesotten und abgetrieben. *Ditz.*

I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

Verfahren zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloidalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes. (Nr. 167 853. Kl. 53*i*. Vom 1./2. 1900 ab. Graf Botho Schwerin in Wildenhoff [Ostpr.])

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloidalen Körpern mit Hilfe des elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe der Einwirkung eines hochgespannten elektrischen Gleichstromes in möglichst schwer leitender Flüssigkeit ausgesetzt werden. —

Die elektrolytische Behandlung eiweißhaltiger Materialien ist zwar schon vorgeschlagen worden, doch werden dabei außer dem Eiweiß noch andere Körper nicht zersetzt, die das Eiweiß verunreinigen. Setzt man dagegen nach vorliegendem Verfahren die Behandlung nach Beendigung des elektrolytischen Vorganges fort, so werden auch elektrolytisch nicht dissoziierbare Verunreinigungen entfernt, indem sie nach der negativen Elektrode wandern. Man kann in dieser Weise z. B. Pflanzenmark, Fleisch, Fischbrei und dgl. verarbeiten und nach genügend langer Einwirkung ein geruch- und geschmackloses Produkt erhalten. *Karsten.*

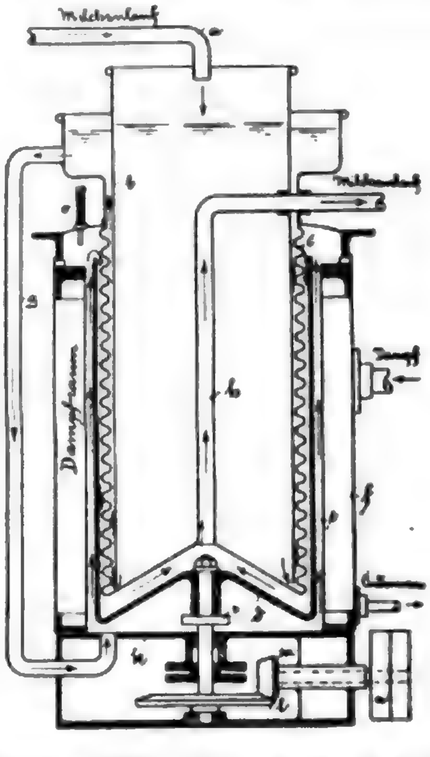
Verfahren zur Herstellung eines fettfreien Fischextraktes aus fettreichen Fischen. (Nr. 168 132. Kl. 53*i*. Vom 4./4. 1905 ab. Peter Hagen in Hannover.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines fettfreien Fischextraktes aus fettreichen Fischen, besonders Heringen, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrakt mit Hilfe eines Fettes von hohem Schmelzpunkt entfettet wird. —

Die Fische, besonders Heringe, werden nach der Entfernung der Eingeweide gereinigt und gewaschen und mit der etwa 100fachen Menge Wasser verkocht. Der wässerige Extrakt wird durch ein Sieb laufen gelassen und enthält 5—10% Fett, auf die Trockensubstanz berechnet. Hierzu wird nun Fett von hohem Schmelzpunkt, beispielsweise Hammeltalg oder Rindertalg, in solchem Verhältnis hinzugesetzt, daß für 1% Fischfett etwa 5% der anderen Fette kommt. Das Fischfett löst sich in dem zugesetzten Fett, und es entsteht ein Mischfett, dessen Schmelzpunkt erheblich höher als der des Fischfettes und über 0° liegt. Das gesamte Fett kann nunmehr durch Erstarrenlassen aus der Extraktlösung entfernt werden. *Wiegand.*

Vorrichtung zur Erhitzung von Milch und Rahm mit Wärmerückgewinnung. (Nr. 166 545. Kl. 53*e*. Vom 17./4. 1904 ab. J. Willmann in Rome [N. Y.].)

Patentanspruch: Vorrichtung zur Erhitzung von Milch und Rahm mit Wärmerückgewinnung, bei welcher der Raum innerhalb eines Dampfmantels durch eine rotierende Rührtrommel und feststehende Wände in konzentrische Teile getrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein nach unten offener, weiter Sammelzylinder (b) in einem oben erweiterten Behälter (c) angeordnet ist, um den das vom Dampfmantel umgebene Rührwerk rotiert, und welcher durch eine Außenleitung mit dem Raum zwischen Rührwerk und Dampfmantel in Verbindung steht, so daß die zu erhitzende Milch unter der Wirkung des eigenen Flüssigkeitsdruckes vom Sammelzylinder aus innerhalb des Behälters (c) aufsteigt, in dessen oberem Teile beliebig lange, je nach der Größe des oberen erweiterten Teiles, auf der Vorwärmetempe-

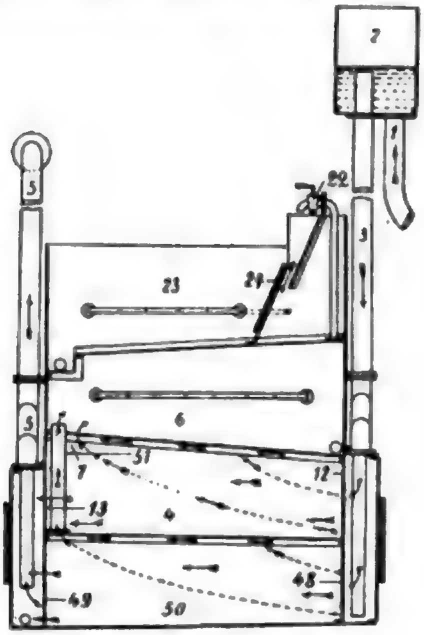


ratur erhalten bleibt, dann, durch eine die Vorwärmung und die eigentliche Erhitzung trennende Außenleitung in den Raum zwischen Dampfmantel und Rührwerk unten eintretend, nach oben steigend sich erhitzt, um dann, innerhalb der Rührtrommel nach unten fließend, ihre Wärme teilweise an den Inhalt des Behälters (c) und endlich, durch eine Rohrleitung im Innern des Sammelzylinders (b) aufsteigend, den Rest der Wärme möglichst an die kalte Rohmilch abzugeben. *Wiegand.*

Vorrichtung zur Trennung verschieden schwerer Flüssigkeiten, insbesondere von Öl und Wasser. (Nr. 168 083. Kl. 23*a*. Vom 16./7. 1904 ab. G. Battista Bibolini und Carlo Baulino in Taranto [Ital.].)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Trennung verschieden schwerer Flüssigkeiten, insbesondere von Öl und Wasser, mit mehreren übereinander liegenden, durch Öffnungen verbundenen und nach außen geschlossenen Kammern, dadurch gekennzeichnet, daß der unteren (4, 50) dieser Kammern das Flüssig-

keitsgemisch von einem äußeren, höher gelegenen Behälter (2) unter stets gleichem Flüssigkeitsdruck auf der einen Seite zugeführt wird, während auf der anderen Seite ein Steigrohr (5) das abgeschiedene Wasser bis zu einer Höhe emporführt, die etwas geringer ist, als die Höhe des Flüssigkeitsspiegels im äußeren Zuführungsbehälter (2), derart, daß der Unterschied zwischen beiden Höhen ein langsames

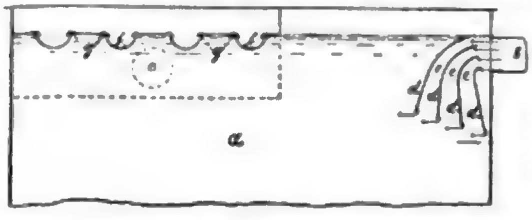


Fließen der in den unteren Kammern (4, 50) unter Druck stehenden Flüssigkeit in wagerechter oder annähernd wagerechter Richtung veranlaßt, und ein Absetzen des Öles in dem oberen Gefäße (6) erfolgt, von wo es von Zeit zu Zeit abgezogen wird. —

Anspruch 2 bezieht sich auf die Anordnung, daß sowohl die Zuleitung, als die Ableitung gegabelt sind und in Vorkammern des Gefäßes münden, die von letzterem durch gelochte Wände getrennt sind, um die Flüssigkeit gleichmäßig zu verteilen. In der dargestellten Ausführungsform sind mehrere Kästen (4 und 50) von beschränkter Lage und Breite und mit geringer Höhe angeordnet, um ohne Vermehrung der Strömungsgeschwindigkeit eine größere Leistungsfähigkeit zu erzielen. Man kann aber auch mit einem Kasten auskommen. *Karsten.*

Reinigungsbehälter für Abwässer. (Nr. 166 422. Kl. 85*c*. Vom 2./12. 1904 ab Bruno Schmidt in Dresden.)

Patentanspruch: Reinigungsbehälter für Abwässer, in welchem sich das Abwasser zwecks Absetzens

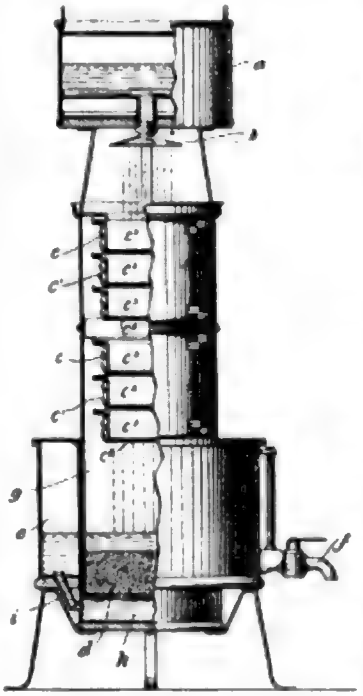


der auszuscheidenden Beimengungen wagrecht oder in geneigter Richtung gegen den Ablauf oder einen Ablaufvermittler hin bewegt, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Einlauf (b) mehrere über die ganze Breite des Behälters (a) sich erstreckende, nach abwärts gekrümmte, in verschiedener Tiefe in den Behälter hinabreichende Platten (d) angebracht sind, welche das zulaufende Abwasser mittels der zwischen ihnen gebildeten Fächer (c) in mehrere Teilströme zerlegen und diese dann in breiten, dünnen Bändern in verschiedene Tiefen in den Absetzraum des Behälters (a) einführen. —

Es soll durch die vorliegende Einrichtung eine Herabminderung der Geschwindigkeit des Abwassers und damit ein besseres Absetzen der Sinkstoffe ermöglicht werden. *Wiegand.*

Filter mit Lüftungseinrichtungen zur Enteisenung und Reinigung von Wasser. (Nr. 165 975. Kl. 85*a*. Vom 18./7. 1903 ab. „Phönix" Kunststeinfabrik und Brunnenbaugeschäft J. Meyer & Co. Briesen in Briesen, Westpr.)

Patentanspruch: Filter mit Lüftungseinrichtungen zur Enteisenung und Reinigung von Wasser, welches aus übereinander angeordneten, unabhängig voneinander auswechselbaren, mit durchbrochenen Wänden versehenen und das Filtermaterial enthaltenden Filterkästen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß jeder einzelne Kasten (c^3) von einem mit jalousieartigen Wänden (c) versehenen Behälter umschlossen ist, so daß beim Auswechseln jedes Filterkastens auch gleichzeitig die diesen umgebenden Jalousieteile ausgewechselt und gereinigt werden können. —



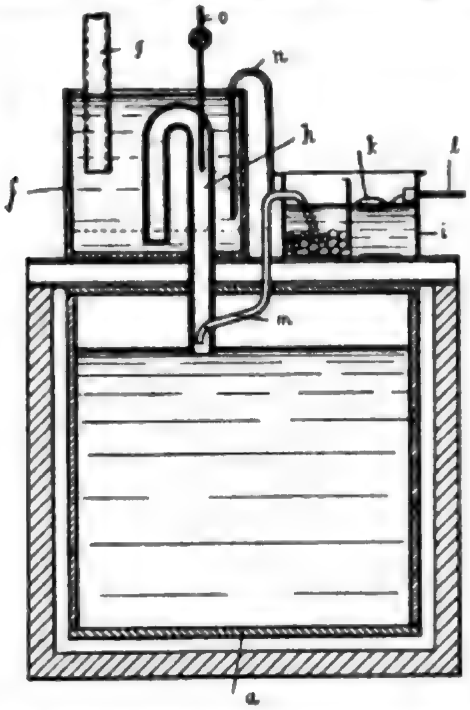
Bei vorliegendem Apparat werden die einzelnen, mit feinen Drahtsiebwänden versehenen Filterkästen sehr geschont, da sie auch nach ihrer Entfernung aus dem Apparat stets von dem widerstandsfähigen Jalousiemantel, der zweckmäßig einen perforierten Boden aufweist, umgeben sind. Ferner können die in dem äußeren Mantel vorgesehenen Türen während des Betriebes des Apparats geöffnet werden, ohne daß Wasser herausspritzt, da es durch die Jalousieteile stets nach innen abgeleitet wird, und schließlich kann bei Schadhaftwerden eines Siebkastens dieser mit größter Leichtigkeit ersetzt werden, wobei man einfach den zugehörigen Jalousiekasten entfernt und in diesen ein neues Metallsieb einsetzt. *Wiegand.*

Selbsttätig sich regelnde Zuflußvorrichtung für das Fällmittel bei Reinigungsanlagen für Gebrauchs- und Abwässer. (Nr. 166 743. Kl. 85*c*. Vom 1./3. 1904 ab. August Wolfsholz in Barmen.)

Patentanspruch: Selbsttätig sich regelnde Zuflußvorrichtung für das Fällmittel bei Reinigungsanlagen für Gebrauchs- und Abwässer, welche mittels Heberrohr aus dem Sammelbehälter in den Klärbehälter übergeführt werden und das Fällmittel durch dessen in das Heberrohr einmündendes Zu-

Digitized by Google

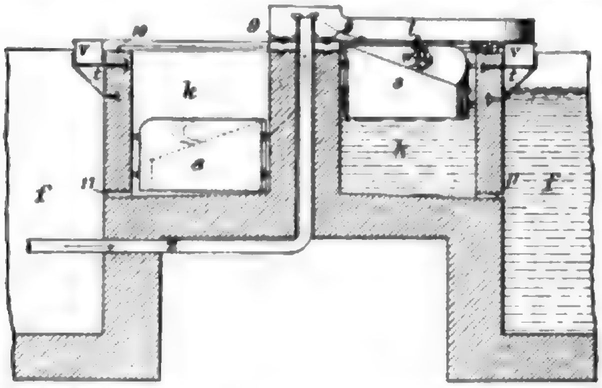
führungsrohr ansaugen, dadurch gekennzeichnet, daß das ebenfalls heberartig ausgebildete Zuführungsrohr (m) für das Fällmittel mit einem Luftrohr (n) verbunden ist, dessen freies Ende in den Sammelbehälter (f) ragt und beim Sinken des Wasser-



spiegels in diesem Behälter (f) unter eine bestimmte Höhe durch Luftzutritt die Heberwirkung in dem Fällmittelzuführungsrohr (m) und damit den weiteren Zufluß des Fällmittels unterbricht. *Wiegand.*

Selbsttätiger Wasserverteiler für Kläranlagen und dgl. (Nr. 166 744. Kl. 85c. Vom 8./2. 1905 ab. A d a m B e c k in Bielefeld.)

Patentanspruch: Selbsttätiger Wasserverteiler für Kläranlagen und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß der in bekannter Weise mit den einzelnen Kammern des Klärbehälters (f) in Verbindung stehende und eine jenen entsprechende Anzahl Abteilungen aufweisende Behälter in Schienen geführte Schwimmer (s) enthält, welche mit ihrer oberen abgeschrägten Fläche gegen stufenförmig angeordnete Laufrollen



(w) einer drehbaren Verteilungsrinne (l) stoßen und diese bei Füllung eines der Räume des Klärbehälters (f) bzw. einer der Abteilungen des Behälters mit Hilfe der Laufrollen (w) und der abgeschrägten Schwimmerfläche bis zur Einmündung in den folgenden Raum des Klärbehälters (f) drehen. *Wiegand.*

Verfahren zur Entwässerung und Verwertung von Klärschlamm. (Nr. 167 700. Kl. 16. Vom 26./5. 1904 ab. Dr. H. G r o ß e - B o h l e in Köln a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Entwässerung und Verwertung von Klärschlamm, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem ursprünglichen oder mit Wasser verdünnten Schlamme das Fett durch Erhitzen abgeschieden und entfernt wird, um die Trocknung wesentlich zu erleichtern und einen als Düngemittel geeigneten lockeren Trockenschlamm zu erhalten, sowie Fett (Fettsäuren, Seife, Fettgas) daneben gewinnen zu können. —

Der rohe Schlamm wird auf 40—50°, zweckmäßig noch höher erhitzt. Die empor gestiegene, stark fetthaltige Schlammschicht, deren Abscheidung durch Rühren befördert werden kann, enthält einen großen Teil des im Schlamm vorhandenen Fettes, die untere Schlammschicht besteht aus den fettärmeren Schlammteilen. Die Schlammschicht wird abgezogen und auf Fett (Fettsäuren, Seife) verarbeitet oder zur Fettgasgewinnung benutzt. Der Schlamm bildet getrocknet ein gutes Düngemittel. *Wiegand.*

Verfahren und Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden. (Nr. 168 717. Kl. 30*i*. Vom 3./3. 1904 ab. Dr. M a x B a m b e r g e r, Dr. F r i e d r i c h B ö c k und F r i e d r i c h W a n z in Wien.)

Aus den Patentansprüchen: 1. Verfahren zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden, dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgeatmete und wieder zu benutzende Luft durch eine poröse Schicht von Alkalisuperoxyd gehen und darauf in einen mit Sauerstoff gefüllten Raum treten läßt, wobei die in der ausgeatmeten Luft enthaltene Kohlensäure nebst Wasserdampf das Alkalisuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzen und der noch erforderliche Sauerstoffzuschuß in bekannter Weise dem in dem genannten Raume enthaltenen Sauerstoff entnommen wird. —

Die weiteren Ansprüche beziehen sich auf eine geeignete Vorrichtung, die auch in der Patentschrift dargestellt ist und es ermöglicht, daß Personen in mit giftigen oder schädlichen Gasen gefüllten Räumen unbehindert atmen. Der überschüssige Sauerstoff wird ebenfalls aus Alkalisuperoxyd entwickelt. Vorrichtung und Verfahren sind gegenüber solchen, bei denen Natriumsuperoxyd mittels eines Uhrwerkes portionsweise in Wasser eingetragen wurde, wesentlich einfacher. *Karsten.*

Verfahren zur Entfernung und Tötung von Ungeziefer. (Nr. 168 186. Kl. 45*l*. Vom 23./8. 1904 ab. E m i l A s k e n a s y auf Dominium Pansdorf bei Liegnitz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Entfernung und Tötung von Ungeziefer, gekennzeichnet durch die Verwendung von Acetylentetrachlorid. —

Das Acetylentetrachlorid kann nach D. R. P. 154 657 bequem erhalten werden, ist eine aromatisch riechende, indifferente, nicht brennbare Flüssigkeit, die bei 145° siedet und kann ohne jedes Bedenken hinsichtlich der Feuergefährlichkeit oder Giftigkeit überall zur Vertilgung von Ungeziefer angewendet werden. *Wiegand.*

Digitized by Google

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Die American Society of Civil Engineers hat nach dem Engineering Record vom 10./3. 1906 eine Frau als Mitglied aufgenommen, die nach Absolvierung der Ingenieurabteilung einer der großen amerikanischen Universitäten bei einer bedeutenden Brückenbaugesellschaft arbeitete und alle Bedingungen zur Aufnahme in die genannte Gesellschaft erfüllt hat. *Krull.*

Am 2./4. 1906 ist in den Vereinigten Staaten das **Hall-Patent für die Erzeugung von Aluminium** erloschen, und damit ist das Verfahren, welches es der Pittsburg Reduction Co. bisher ermöglichte, diesen Industriezweig zu monopolisieren, öffentliches Eigentum geworden. Wie erinnerlich, bezog sich das Hall am 2./4. 1889 erteilte Patent auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Bades, insbesondere auf die Lösung von Bauxit in geschmolzenem Kryolith. Das von der genannten Gesellschaft für die Elektrolyse selbst benutzte Verfahren ist durch das Bradleysche Patent noch bis zum 2./2. 1909 geschützt. Es wird dabei derselbe Strom benutzt, um das Bad flüssig zu erhalten und zu elektrolysieren.

Arnstadt i. Th. An der hiesigen **Gewerbeakademie** wird in der Zeit vom 15./8.—15./9. 1906 für Studierende der Universitäten und der technischen Hochschulen, für technische Beamte, Fabrikanten usw. ein Ferienkursus mit nachstehenden Vortragsfächern und Übungen abgehalten: Allgemeine beschreibende Maschinenlehre, Allgemeine Elektrotechnik, Einfache Messungen im elektrotechnischen Laboratorium, Anorganische Chemie, Organische Chemie, Analytische Chemie, Chemische Technologie, Arbeiten im chemischen Praktikum, Repetitorium der niederen Mathematik u. a.

Berlin. Aus Kreisen der Acetatindustrie schreibt man uns: „Einen neuen Beweis von der tiefen Schädigung unseres Wirtschaftslebens durch Auswüchse des Kartellwesens, liefert der Spiritusring in seiner neuen Abzweigung. Die demselben angeschlossenen Spritfabriken haben sich seit Anfang des Jahres zu einer sogenannten Fuselölverwertung zusammen geschlossen. Diese Verwertung bedeutet eine gewaltsame, plötzliche Steigerung der Fuselölpreise um das Doppelte. Die hierdurch schwer getroffene, verhältnismäßig noch junge Acetatindustrie, deren Hauptabsatz im Auslande liegt, wird infolgedessen den Wettbewerb auf die Dauer nicht ertragen können und diesem unterliegen, da das Kartell durch einen Einfuhrzoll von 20 M auf 100 kg bei Bezug der Auslandsware geschützt wird. Aber hiermit nicht genug, benutzt der Fuselölring seine Vereinigung noch dazu, den von ihm in Abhängigkeit geratenen chemischen Fabriken eine hohe Strafabgabe für alle Käufe von Fuselöl aufzuerlegen, die sie im freien Markte erwirken könnten.

Hat schon die Spirituszentrale den Destillateuren, dem Verbrauch und Handel unermeßlichen Schaden zugefügt, so tritt bei diesem, ihrem neuen Ableger, noch besonders hervor die unheilvolle Wirkung seiner rücksichtslosen Geschäftsweise gegen eine junge Industrie, die schwer gegen das billigere Ausland anzukämpfen hat.

Sollen die Acetatfabriken in diesem Wettbewerb nicht untergehen, so ist es unbedingt geboten, die Regierung zur Beseitigung des Eingangzolles zu veranlassen, falls nicht die Gesetzgebung Mittel findet, solchen Auswüchsen des Kartellwesens tatkräftig zu Leibe zu gehen."

Laut Bekanntmachung des Gouverneurs von Deutsch-Ostafrika vom 9./3. 1906 werden als **Einfuhrplätze für Feuerwaffen und Schießbedarf** erklärt:

An der Meeresküste: Tanga, Pangani, Bagamojo, Daressalam, Kilwa, Lini.

An der Binnengrenze: Moschi, Schirati, Muansa, Bukoba, Usumbara, Udjidji, Bismarckburg, Neu-Langenburg, Muaja, Wiedhafen.

An diesen vorgenannten Orten werden die öffentlichen Lagerräume für Feuerwaffen und Schießbedarf in den Zollämtern errichtet. Öffentliche Lagerräume werden ferner eingerichtet bei den Verwaltungsbehörden: Morogoro, Ssongea, Mpapua, Kilimatinde, Tabora, Mahenge, Iringa.

An Gebühren für Aufbewahrung, Stempelung usw. der Feuerwaffen und Schießbedarf in den Lagerräumen sowohl der Einfuhrplätze als auch der vorstehend bezeichneten Orte sind in den entsprechenden Fällen die in dem nachfolgenden Tarif festgesetzten Beträge zu erheben:

a) für Stempelung von Feuerwaffen usw.:

1 Rup.	50 H.	für Gewehre,
1 „	— „	für Pistolen und Revolver,
— „	50 „	für jeden selbständigen Ersatzteil (Lauf, Schaft, Schloß),
— „	25 „	für jede selbständige Packung von Schießbedarf;

b) für Aufbewahrung von Feuerwaffen usw.:

1. für jede Handfeuerwaffe (auch zerlegte) sowie für jeden selbständigen Ersatzteil (Lauf, Schloß oder Schaft) monatlich 25 Heller;
2. für jede selbständige Packung von Schießbedarf (Pulvern, Kugel, Schrot, Hülsen, Wachspfropfen, Zündhütchen und dgl.) monatlich $^1/_2$% vom Werte des Schießbedarfs.

Cl.

Grießheim a. M. Die chemische Fabrik Griesheim-Elektron feierte im Mai 1906 das **50jährige Jubiläum** ihres Bestehens. Die Fabrik, die wohl die älteste unserer modernen, organisch-chemischen Fabriken ist, hat von größeren Festlichkeiten abgesehen und dafür folgende Wohlfahrtseinrichtungen in Aussicht genommen:

1. Diejenigen Arbeiter und Aufseher, welche länger als 2 Jahre in den Werken der Fabrik beschäftigt sind, erhalten ein Recht auf einen jährlichen Urlaub, und zwar bei 2—5jähriger Dienstzeit einen Urlaub von 3 Tagen, bei 5—10jähriger Dienstzeit einen solchen von 6 Tagen und bei einer Dienstzeit von über 10 Jahren einen Urlaub von 10 Arbeitstagen, wobei der Lohn fortgezahlt und

Digitized by Google

außerdem für jeden Urlaubstag und Arbeiter 1 M vergütet wird.

Die Gesamtsumme der hierbei in Betracht kommenden Löhne und Vergütungen wird jährlich ungefähr 70 000 M betragen.

2. Für die Errichtung von Baulichkeiten zu Wohlfahrtszwecken wurde die Summe von 400 000 Mark bewilligt. Hierfür soll inmitten der bereits bestehenden Arbeiterwohnungen in Griesheim a. M. ein Gebäudekomplex errichtet werden, welcher sich mit verschiedenen Flügeln um mehrere Höfe und Plätze gruppiert. Diese Gebäude werden enthalten:

ein Wöchnerinnenasyl für 12 Betten,
eine Badeanstalt für Frauen und Kinder,
eine Haushaltungsschule für 20 Mädchen, welche je für ein Jahr angenommen werden, um Kochen Nähen, Waschen, Bügeln und alles, was sonst zum Arbeiterhaushalt gehört, zu erlernen;

ferner

eine Bibliothek für die Arbeiter mit Lesesaal,
einen großen Saal für Vorträge und Versammlungen,

(Die Unterhaltung dieser Einrichtungen wird einen jährlichen Aufwand von 30 000 M erfordern);

schließlich

ein Kaufhaus für die Arbeiter und Beamten, welches jedem Käufer von der jährlichen Kaufsumme 12% am Ende des Jahres zurückvergütet.

Stuttgart. Im Jahre 1905, ihrem 52. Geschäftsjahr, hat die Stuttgarter Lebensversicherungsbank a. G. (Alte Stuttgarter), mit welcher unser Verein deutscher Chemiker seit Jahren im Vertragsverhältnis steht, mit 7538 neu ausgestellten Policen über 53 165 580 M Versicherungssumme den höchsten Neuzugang, und mit 4642 Policen über 34 992 455 M den höchsten Nettozuwachs im Bestande der heute von ihr ausschließlich betriebenen eigentlichen Lebensversicherungen erzielt. Mit Einschluß des noch vorhandenen Bestands an Altersversicherungen belief sich der gesamte Versicherungsbestand Ende 1905 auf 121 628 Policen mit 746 814 714 M Versicherungssumme. — Die Prämieneinnahme ist von 27,3 Mill. M i. V. auf 28,9 Mill. M gestiegen; an Zinsen und Mieten wurden 9,7 Mill. M gegen 9,1 Mill. M i. V. vereinnahmt. Die Ausgaben für Sterbefälle, Abläufe und Rückkäufe beliefen sich auf 13,9 Mill. M, der Zuwachs der Prämienreserve auf 13,1 Mill. M. Der Verwaltungskostensatz ist trotz erhöhten Neugeschäfts auf 5,3% der Einnahmen gesunken. Dagegen ist der Sterblichkeitsgewinn um ca. 600 000 M höher ausgefallen als im Vorjahre; er beträgt 11,9% der Todesfallprämien; die Sterblichkeit blieb um 34,4% hinter der rechnungsmäßig erwarteten zurück. Der gesamte Jahresüberschuß betrug 9 300 810 M und ist der größte, den die Bank bisher erzielte. Auf die eigentliche Lebensversicherung entfällt davon ein Überschuß von 9 254 089 M = 32,9% der dividendenberechtigten Prämien. Vom Überschusse wurden 40 000 M dem Pensionsfonds der Beamten überwiesen; mit 595 983 M wurde die „Allgemeine Reserve" dotiert, die dadurch auf 6 Mill. M angewachsen ist, ein Garantiekapital, das nur von dem eingezahlten Aktienkapital einer einzigen Lebensversicherungs-A.-G. in Deutschland erreicht wird; zur späteren Dividendenverteilung an die Versicherten wurde der übrige Teil des Überschusses mit 8 664 827 M reserviert. — Das Gesamtvermögen der Bank betrug Ende 1905 260 080 137 M; darunter befinden sich an Extra- und Dividendenreserven 48 305 589 M = 18,6% des Gesamtvermögens.

Der Aufsichtsrat hat beschlossen, die Invaliditätsversicherung unter Fortsetzung bestimmter „Invaliditätsversicherungsbedingungen" vom 1./1. 1905 ab einzuführen. Die Bank gewährt gegen mäßige, nicht dividendenberechtigte Zusatzprämien dem Versicherten im Falle dauernder Erwerbsunfähigkeit infolge von Krankheit oder Unfall, Befreiung von der Zahlung der Lebensversicherungsprämie und eventuell noch eine Rente von 5 oder 10% der Versicherungssumme.

Wir erhalten folgende Zuschrift: In Heft 23 vom 8./6. 1906 der Z. f. angew. Chemie finden wir auf Seite 1057 unter „Kurt Wolff, Der Asphalt" eine Notiz, wonach die Asphaltlager bei San Valentino, Italien, seit ca. 20 Jahren von der Firma Claasen & Co. ausgebeutet werden. Demgegenüber gestatten wir uns, ergebenst darauf aufmerksam zu machen, daß sich die Asphaltgruben von San Valentino seit ca. 20 Jahren im Besitz unserer Gesellschaft befinden und lediglich von dieser betrieben und ausgebeutet werden.

Hochachtungsvoll

Berlin SW. 11. Reh & Co.,
Asphalt-Gesellschaft San Valentino
G. m. b. H.

Handelsnotizen.

Berlin. Eine Versammlung der maßgebenden Firmen der Emaillierindustrie setzte für das dritte Vierteljahr 1906 eine Preiserhöhung von $7^1/_2$% (gegen die bisherigen 5%) fest. Die die Kartellierung der Industrie bezweckenden Verhandlungen sind noch nicht abgeschlossen.

Die Internationale Sauerstoffgesellschaft ist mit einem Kapital von 800 000 M gegründet worden, von dem aber vorläufig nur 25% eingezahlt werden. Das Unternehmen erhält von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen alle Rechte auf Verwertung der Lindeschen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff. Ferner ist die Société des applications de l'Acétylene beteiligt, die dem neuen Unternehmen die Verfahren zur Herstellung hoher Temperaturen mit Acetylen und Sauerstoff („autogenes Schweißen") überläßt.

Die schon seit längerer Zeit schwebenden Verhandlungen zwischen der Deutsch-Russischen Naphtha-Importgesellschaft und der Petroleum-Produkte-A.-G. wegen eines Zusammengehens im Petroleumverkauf sind nunmehr soweit gediehen, daß die Bildung einer gemeinsamen Verkaufsgesellschaft seitens beider Gruppen in naher Aussicht steht. An ersterer Gesellschaft sind die hauptsächlichsten russischen Petroleumproduzenten, wie Nobel Frères, Roth-

Digitized by Google

schild, Gukassow, Mantacheff, beteiligt, während die zweite von der Deutschen Bank und den ihr nahestehenden Petroleumgesellschaften errichtet wurde. Verständigung wird voraussichtlich auch zu einem Zusammengehen der Produzenten für den Verkauf in anderen Ländern und zu einer Verschmelzung der betreffenden Verkaufsorganisationen führen.

Infolge der ungünstigen Geschäftslage der gesamten Branche, hervorgerufen durch eine noch nicht dagewesene Höhe der Rohmaterialpreise, hat die A.-G. für Pappenfabrikation in Charlottenburg seit Oktober vorigen Jahres mit Verlust gearbeitet. Mit Rücksicht auf den Schaden, der sich aus den am 1. April noch unerledigt gewesenen Lieferungsverpflichtungen ergeben dürfte, sollen 40 000 M in Reserve gestellt werden; die Abschreibungen betragen 17 295 M (i. V. 14 499 M), zu Extraabschreibungen sollen 119 805 M dienen, so daß sich nach Ausschüttung des Reservefonds eine Unterbilanz von 56 557 M ergibt.

Die Safata-Samoa-Gesellschaft beabsichtigt durch Herausgabe von neuen Anteilscheinen (zum Kurs von 105%) ihr Kapital von 800 000 auf 1 300 000 M zu erhöhen, um neben der bisher betriebenen Kakaokultur den Anbau von Kautschukpflanzen auf dafür sehr geeigneten Ländereien zu unternehmen.

Bochum. Das Rheinisch-Westfälische Zementsyndikat hat in Cleve eine eigene Niederlage seiner Zemente errichtet und tritt so zum erstenmal in direkten Verkehr mit den Konsumenten. Man gedenkt auch in anderen Städten solche Niederlagen zu schaffen.

Dresden. Die ersten sechs Monate des laufenden Geschäftsjahres der Vereinigten Strohstoff-Fabriken, A.-G. zeigen abermals eine wesentliche Absatzsteigerung. Die Nachfrage nach den Fabrikaten bleibt andauernd sehr rege. Wenn nichts Unvorhergesehenes eintritt, kann auch für das von 3 auf 4 Mill. M erhöhte Kapital eine befriedigende Dividende (i. V. 6%) erwartet werden.

Düsseldorf. Unter der Firma: Chemische Werke Reisholz A.-G. in Düsseldorf-Reisholz wurde eine neue chemische Fabrik gegründet. Das Kapital des neuen Unternehmens ist $1^1/_2$ Millionen. Die in Liquidation stehenden Lithopone-Farbwerke in Reisholz, an denen die Gründer des neuen Unternehmens beteiligt sind, soll mit den im Bau befindlichen eigenen Anlagen vereinigt werden.

Essen. Um den mehr und mehr sich steigernden Anforderungen genügen zu können, soll das Kohlensyndikat in noch größerem Umfange als bisher Ankäufe in England gemacht haben, um seinen Verpflichtungen nicht nur an der Küste, sondern auch in seinem eigentlichen Absatz nachkommen zu können.

Halle a. S. Der Verkaufsverein mitteldeutscher Zementwerke wird am 31./12. aller Wahrscheinlichkeit nach in Liquidation treten. Nach den Satzungen des Vereins hat das zu geschehen, wenn ein Werk die Beteiligung aufkündigt. Das ist jetzt durch das Zementwerk Glöthe bei Förderstedt erfolgt. Auch sonst bestehen Differenzen unter den beteiligten Werken.

Die Gewerkenversammlung der Hallischen Pfännerschaft beschloß, $2^1/_2$ Mill. M 4%ige Anleihe zum Ankauf des Grubenbesitzes der Handelsgesellschaft Schoeppenthau & Wolff in Senftenberg auszugeben. Der Kaufpreis beträgt 1 900 000 M. Der Ankauf wird begründet mit dem Rückgang der Kohlenschätze in der Halleschen Gegend.

Hamburg. Die Bürgerschaft hat das vom Senat beantragte Gesetz, betreffend die Gewinnung von Kalisalzen, genehmigt. Das Gesetz bestimmt, daß Steinalz und die mit diesem in denselben Lagerstätten vorkommenden sonstigen Salze von dem Verfügungsrechte des Grundeigentümers ausgeschlossen sind, und daß das Recht zur Gewinnung dieser Salze dem Staate vorbehalten bleibt. Die Veranlassung zu dem Gesetze haben die vertraglichen Abmachungen auf Gewinnung des Kalisalzes gegeben, welche die Bergwerksgesellschaften mit einer Anzahl von Grundeigentümern in dem Amte Ritzebüttel abgeschlossen hatten. Die abgeschlossenen Verträge und die geleisteten Zahlungen müssen nun auf Grund des Gesetzes rückgängig gemacht werden.

Hannover. Der Grubenvorstand der Gewerkschaft Deutschland teilt mit, daß mittels Horizontalbohrung von dem bei 350 m Teufe ausgeschlossenen Füllorte aus, 70 m entfernt, ein 10 m mächtiges normales Hartsalzlager aufgeschlossen wurde. Die Analysen ergaben einen Chlorkaliumgehalt bis 27,3%.

Köln. Der Hauptversammlung der Fortuna, A.-G. für Braunkohlenbergbau und Brikettfabrikation wurden seitens der Verwaltung Mitteilungen über die Beziehungen der Braunkohlenindustrie zum Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikat gemacht. Es ist zwar zu Streitigkeiten gekommen infolge des Vorgehens der Westfälischen Kohlenhandelsgesellschaft in Dortmund, die die Händler verpflichtete, nicht mehr Braunkohlenbriketts zu verkaufen, als ihr Durchschnittsabsatz der drei letzten Jahre ist. Ein Nachteil für den Braunkohlenbrikettabsatz hat sich daraus nicht ergeben, eher eine erfreuliche Wendung der Verhältnisse, insofern eine Trennung in reine Steinkohlenhändler und in Brikethändler eingetreten ist. Im übrigen nehmen die Braunkohlenwerke keinerlei Kampfstellung ein. Es haben zwar vor einiger Zeit Verhandlungen zwischen den beiden Interessengruppen zwecks einer Gemeinschaft geschwebt, aber die Braunkohlenindustrie konnte nicht anerkennen, daß eine volle Gemeinsamkeit der Interessen vorhanden sei. — Die Anfrage, ob Fusionsverhandlungen mit anderen Braunkohlenwerken beständen, wude verneint.

Krefeld. Eine Versammlung der Interessenten beschloß die Verlängerung der Salzkonvention bis 31./12. 1910.

Leipzig. Die hier abgehaltene außerordentliche Generalversammlung der Kalibohrgesellschaft Unterelbe hat beschlossen, unverzüglich an die Erschließung des Terrains zu gehen und so bald wie möglich Tiefbohrungen niederzubringen.

München. Dem Berichte der Chemi-

Digitized by Google

schen Fabrik Heufeld entnehmen wir folgendes: Durch die Auflösung des Knochensyndikats wurden die Preise für Knochen höher, während für Leim kein angemessener Preis zu erzielen war, so daß mit Verlust gearbeitet wurde. In Superphosphat wickelte sich das deutsche Geschäft glatt und zu guten Preisen ab. Dagegen machte in den Alpenländern die scharfe Konkurrenz wiederum Opfer erforderlich. Die Chemikalien wurden zu befriedigenden Preisen schlank abgesetzt. Für Torf waren die Gestehungskosten gegenüber den Verkaufspreisen zu hoch, als daß ein nennenswerter Gewinn hätte erübrigt werden können. Nach 81 611 M (i. V. 80 883 M) Abschreibungen wurde ein Reingewinn von 65 940 M (138 643 M) erzielt. 3297 M (6932 M) werden als ordentliche Reserve, 13 188 M (27 729 M) als außerordentliche zurückgelegt. Es können auf die Vorzugsaktien 6% (wie i. V.), auf die Stammaktien 0% (4%) Dividende zur Verteilung kommen.

Nordhausen. Nach dem Rechenschaftsbericht für 1905 war die A.-G. Deutsche Kaliwerke in Bernterode infolge der „Lex Gamp" gezwungen, die Schlagkreise der vorhandenen offenen Mutungen auszubohren. Die Beschaffung der hierfür erforderlichen Mittel erfolgte durch den Verkauf von vier Mutungen bei Bischofferode zum Preise von 1 150 000 M. Außer den Bohrungen, die die Deutsche Tiefbohr-A.-G. in Nordhausen noch unentgeltlich zu liefern hatte, wurden 1905 noch vier begonnen.

Siegen. Dem Geschäftsbericht der Gewerkschaft Altenberg in Neunkirchen ist zu entnehmen, daß „Heinrichssegen" einen Gewinn von 35 936 M, „Wildermann" einen solchen von 33 919 M ergab, während „Altenberg" eine Zubuße von 27 361 M, Silberart und die Schachtanlage Wildefrau eine solche von 17 360 M bedarf. Die Rothenbacher Metallhütte lieferte einen Überschuß von 8574 M. Da die Erze verteilhafter abgesetzt werden, wird der Betrieb dieser Hütte eingestellt.

Staßfurt. Nach Beschluß der Generalversammlung erhöhen die Kaliwerke Ludwigshall, A.-G. ihr Kapital um 1 Mill. M auf 6 Mill. M. Zweck der Kapitalserhöhung ist, Mittel für den Bau einer Chlorkaliumfabrik und einer elektrischen Zentrale, ferner zur Beteiligung an einem anderen Werk zu gewinnen. Beide Anlagen werden gemeinsam mit den Nordhäuser Kaliwerken erstellt, mit denen zu diesem Zwecke eine G. m. b. H. gebildet wird. Die Beteiligung an einem anderen Kaliwerk ist nötig zur Sicherung des Bedarfs an Hartsalz.

Zwischen dem Kalisyndikat und dem Kaliwerk Sollstedt sind neuerdings wieder Verhandlungen im Gange, bei denen es sich u. a. um die Erhöhung der Auslandspreise gehandelt haben soll. Die Verhandlungen haben noch zu keinem Abschluß geführt.

Der Geschäftsbericht des Kalisyndikats, aus dem wir schon früher einiges mitgeteilt haben, enthält eine Übersicht über den Konsum der einzelnen Bestimmungsländer. Daraus geht hervor, daß für eine Reihe von Erzeugnissen Nordamerika der größte Abnehmer des Syndikats ist, so z. B. in Chlorkalium zu 80%, in schwefelsaurem Kali und in calcinierter schwefelsaurer Kalimagnesia. In Kalidüngesalzen, im Verbrauch von Kieserit, Kainit, Sylvinit und Karnallit steht Deutschland weitaus an erster Stelle. Das Geschäft in Chlorkalium ist regelmäßig verlaufen. Die Schwankungen im Absatz waren nicht so groß wie im Vorjahre, da die Abladungen nach den Vereinigten Staaten über einen größeren Zeitraum verteilt werden konnten. In Kalidüngesalz war in dem Absatz nach den Vereinigten Staaten ein Rückgang um 110 344 dz zu verzeichnen, was nach dem Bericht seine Erklärung durch bedeutend größere Abladungen von Kainit findet. Die Witterungsverhältnisse waren der Geschäftsentwicklung günstig. Die überseeische Ausfuhr wurde dadurch gefördert, daß die Elbe eisfrei blieb. Der gesamte Versand des Syndikats stellt sich wie folgt: 2 547 107 dz Chlorkalium zu 80% und 157 267 dz Kalidünger zu 80% (i. V. zusammen 2 281 613 dz). 424 204 dz (391 464 dz) schwefelsaures Kali zu 90%, 305 891 dz (276 720 dz) calc. schwefelsaure Kalimagnesia zu 48%, 7178 dz (7749 dz) kristallisierte schwefelsaure Kalimagnesia zu 40%, 1 944 817 dz (1 821 691 dz) Kalidüngesalz, 6001 dz (4626 dz) Kieserit calciniert, 350 025 dz (264 713 dz) Kieserit in Blöcken, 30 355 dz Kieserit in Blöcken außerhalb der Beteiligung, 20 113 733 dz Kalirohsalze Gruppe IV und 784 730 dz Kalirohsalze Gruppe V (i. V. 16 728 023 dz Kalirohsalze Gruppe III und 870 850 dz Kalirohsalze Gruppe IV).

Dividenden:

	1906 %	1905 %
Kattowitzer A.-G. für Bergbau und Hüttenbetrieb	11	10
Zuckerfabrik Glauzig	8	2
J. D. Riedel, A.-G., Berlin Vorz.-Akt.	4½	—
Stamm-Akt.	8	—

Aus anderen Vereinen.

Naturforschende Gesellschaft in Basel.

Sitzung am 6. Juni 1906.

Prof. Fichter hält einen Vortrag: „*Über elektrolytische Reduktionen*".

Dem Vortragenden ist es gelungen, die bis jetzt so umständliche chemische Reduktion von Sulfochloriden zu Merkaptanen auf elektrolytischem Wege, und zwar unter Zusatz von kleinen Mengen $TiCl_3$ oder $CrCl_3$ durchzuführen.

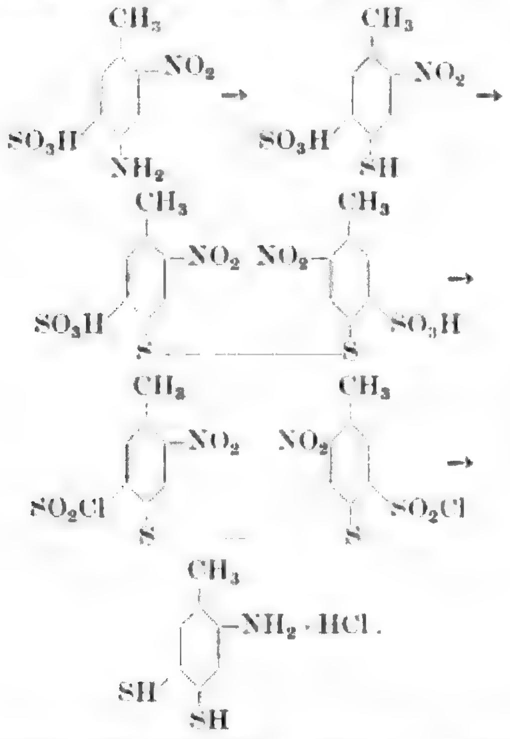
Aus den noch nicht abgeschlossenen Versuchen, welche zuerst orientierenderweise von Dr. Fröhlich, dann genauer von W. Bernoulli bei den einfachen Sulfochloriden durchgeführt worden sind, geht hervor, daß es sich um eine sehr gute Darstellungsmethode handelt.

Im weiteren hat Prof. Fichter noch eine interessante Mitteilung „*Über Schwefelfarbstoffe*" gemacht.

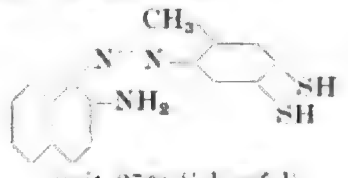
Von der Annahme ausgehend, daß die Schwefelfarbstoffe SH-Gruppen enthalten, welche dann durch Oxydation in Disulfide übergehen, hat er verschiedene Azofarbstoffe mit nur einer Merkaptangruppe dargestellt. Diese zeigten nur in geringem Grade die Schwefelalkalilöslichkeit.

Digitized by Google

Um damit einen Farbstoff mit mehreren SH-Gruppen in Vergleich ziehen zu können, stellte er gemeinsam mit Dr. Fröhlich das Orthodithiotoluidin nach bekannten Reaktionen aus Nitrotoluidinsulfonsäure durch Ersatz der Aminogruppe durch SH, nachherige Oxydation zum Disulfid, Chlorieren und Reduktion dar.



Durch Diazotieren dieser Dithiobase und Kuppeln mit β-Naphtylamin wurde ein Schwefelfarbstoff von der Konstitution



(mit 27% Schwefel),

resp. dessen Disulfid erhalten. Dieser Farbstoff löst sich in Schwefelalkali leicht auf und färbt die Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade mit lebhaft roter Nuance an. Leider ist die Färbung weder licht-, noch säureecht.

Aus den Versuchen geht hervor, daß zur Schwefelalkalilöslichkeit wenigstens zwei SH-Gruppen im Azofarbstoffmolekül vorhanden sein müssen.

Personalnotizen.

Prof. Dr. phil. Karl Kippenberger, Privatdozent für angewandte Chemie, besonders für Nahrungsmittelchemie, in Bonn ist zum Abteilungsvorsteher am dortigen chemischen Institut ernannt worden.

Geheimrat Prof. Dr. W. Ostwald wurde zum auswärtigen Mitglied der National Academy of Sciences of the United States of America ernannt.

Privatdozent Dr. Martin Jacoby, Assistent am Hygienischen Institut der Universität Heidelberg, wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

Neue Bücher.

Ehrenfeld, Rich., Priv.-Doz. Dr. Grundriß einer Entwicklungsgeschichte der chem. Atomistik zugleich Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie. (VIII, 314 S. m. 4 Bildn.) gr. 8°. Heidelberg, C. Winter, Verl. 1906. M 8.—

Landolt, H. Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichts chemisch sich umsetzender Körper. 2. Mitteilung. (33 S.) Lex. 8°. Berlin, G. Reimer 1906. M 2.—

Dammann, Kurt, Dr. Kurzes Repetitorium der organischen Chemie. Für Studierende bearb. (XIII, 256 S.) schmal 8°. Freiburg i. B., Herder 1906. M 4.—; geb. M 4.50

Jahrbuch der Exportakademie des k. k. österreich. Handelsmuseums. 7. Studienj. 1904/1905. (III, 244 S.) gr. 8°. Wien, Administration des österr. Handelsmuseums 1905. M 3.—

Knoll, Herm. Über langsame Ionen in atmosphärischer Luft. (12 S. m. 2 Fig.) gr. 8°. Wien, A. Hölder 1906. M —.45

Lemberg, Heinr. Die Steinkohlenzechen des niederrheinisch-westfälischen Industriebezirks. Nach zuverlässigen Quellen bearb. u. herausg. 12. Aufl. (IV, 112 S.) 8°. Dortmund. C. L. Krüger 1906. M 3.—

Lerch, F. v., Dr. Trennungen des Radiums C vom Radium B[1]. (12 S.) gr. 8°. Wien, A. Hölder 1906. M —.50

Meyer, Stef., und **Schweidler,** Egon, Ritter v., DD. Untersuchungen über radioaktive Substanzen. (VI. Mitt.) Über Radium F (Polonium). (26 S. m. 4 Fig.) gr. 8°. Wien, A. Hölder 1906. M —.95

Nowicki, R., Laborat.-Leiter, und **Mayer,** Hans, Ing. Flüssige Luft. Die Verflüssigungsmethoden der Gase und die neueren Experimente auf dem Gebiete der flüssigen Luft, gemeinverständlich dargestellt. 2. verb. u. erweit. Aufl. (60 S. mit 48 Abb.) gr. 8°. Mähr. Ostrau, R. Papauschek 1906. M 1.60

Raudnitz, R. W., Prof. Dr. Sammelreferat über die Arbeiten aus der Milchchemie im Jahre 1905. II. Semester. (31 S.) gr. 8°. Wien, F. Deuticke 1906. M 1.—

Schifferer, Ant., Dr. Betriebslaboratorium und Betriebskontrolle für Brauereien. Eine Zusammenstellung. Mit einem Vorwort von Prof. Dir. Dr. C. J. Lintner. (VIII, 84 S.) Lex. 8°. Berlin, P. Parey 1906. M 2.50

Schmidt, Ernst, Geh. Reg.-Rat, Prof. Dr. Anleitung zur qualitativen Analyse. 6. Aufl. (IV, 95 S.) gr. 8°. Halle, Tausch & Große 1906. Geb. M. 2.80

Urban, E., Red. Betriebsvorschriften für Drogen- und Gifthandlungen in Preußen. Zum Gebrauche für Gewerbetreibende und Behörden bearbeitet. (VIII, 118 S.) 8°. Berlin, J. Springer 1906. Kart. M 2.—

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der unorganischen Chemie. Von A. F. Holleman. Vierte Auflage. Verlag von Veit & Comp. in Leipzig. M 10.—

Das Hollemansche Lehrbuch gehört zu denen, die wir besonders gern in der Hand der Studierenden sehen; klare und moderne Darstellung, gute Sichtung des Materials bei handlichem Umfang zeichnen es aus. Diese Eigenschaften empfehlen das Werk natürlich für die in der Praxis stehenden Fach-

Digitized by Google

genossen, welche das Bestreben haben, sich in Kürze über die Fortschritte der unorganischen Chemie zu orientieren. Die Ausstattung ist vorzüglich. *R.*

Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. Von Dr. K. Heumann, weil. Prof. am eidgen. Polytechnikum in Zürich. Vierter Teil. Herausgegeben von Dr. Gustav Schultz, Prof. an der königl. techn. Hochschule in München. Zweite Hälfte. — Erste Abteilung, Zweite Abteilung (Schluß des Werkes). Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn 1906. Geh. M 50.—; geb. M 56.—

Wir haben dieses umfassende Nachschlagewerk bereits beim Erscheinen der ersten Hälfte des vierten Bandes eingehend gewürdigt. Die erste der beiden vorliegenden Abteilungen der zweiten Hälfte bringt das gewaltige Kapitel der Azofarbstoffe, dessen erste Hälfte schon 1040 Seiten ausmachte, auf 900 Seiten zum Abschluß. Einen beträchtlichen Raum nimmt dabei die Beschreibung der Azofarbstoffe, deren Konstitution nicht veröffentlicht ist, ein. Da diese Farbstoffe im „Friedländer" nicht zu finden sind, ist die Beschreibung ihrer Eigenschaften und ihre Klassifizierung für den Praktiker von großer Bedeutung. Die zweite Abteilung bringt Konstitutionstabellen der wichtigsten im Handel befindlichen Azofarbstoffe, ferner eine Zusammenstellung der seit dem Erscheinen des zweiten Bandes neu erteilten deutschen und ausländischen Patente für Azofarbstoffe, ihre Rohmaterialien und ihre Verwendung und schließlich ein Patentnummern- und -Inhaberverzeichnis, sowie ein ausführliches Sachregister für Band III und IV; alles Dinge, die die Brauchbarkeit des Werkes in hohem Maße erleichtern. Die Ausstattung des Werkes entspricht dem Rufe der Verlagsbuchhandlung. *R.*

Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften. Von Edmund O. von Lippmann, Direktor der „Zuckerraffinerie Halle" in Halle a. S., Prof. Dr. 590 S. 8°. Leipzig. Veit & Cie. 1906. M 9.—

Der Herr Verf. ist den Lesern dieser Zeitschrift zu gut bekannt, als daß die warme Empfehlung seiner nunmehr vorliegenden, seit etwa 1890 gesammelten geschichtlich-naturwissenschaftlichen Arbeiten nötig wäre. Daß die Sammlung erfolgt ist, haben wir den geäußerten Wünschen mehrerer Gelehrter sowie dem Leipziger Verlage Veit & Cie. zu verdanken, und diesen Dank wollen wir namentlich den Herren Verleger und Verf. hiermit herzlich bezeugen. Befindet sich jetzt doch der geschichtlich arbeitende Naturforscher, der häufig genug die Arbeiten von Lippmanns einzusehen genötigt ist, nicht mehr in der zeitraubenden Lage, sich die betreffende Arbeit mit mehr oder weniger Mühenaufwand besorgen zu müssen. Das Buch ist, wie alle fachgeschichtlichen Arbeiten des Herrn von L. für die heutigen, ihrer Fachgeschichte allermeist leider recht fern stehenden Chemiker geschrieben und will nicht — das wird im äußerst wertvollen Vorwort ausdrücklich betont — die Vertreter anderer Wissenschaften, die naturgemäß bei fachgeschichtlichen Gegenständen berührt werden, belehren. Sein Zweck ist die Anregung geschichtlichen Sinnes in weiteren Kreisen der Chemiker, und es ist im Interesse der Chemie selbst zu wünschen, daß dieser Zweck baldmöglichst erreicht werde!

Der textliche Abdruck ist mit Recht wie in den Originalen erfolgt, jedoch sind hier und da Zusätze und Verbesserungen gemacht worden, die auch für den, welcher sich mit den geschichtlichen Gegenständen des Verf. bereits früher näher beschäftigt hat, recht lehrreich sind, z. B. gibt Verf. auf S. 180 ff. seine Gegenansichten über die Oppertsche jüngste Beweisführung von der altindischen Heimat des Schießpulvers und seiner Verwendung, worüber sich zu äußern ihm wohl nochmals Gelegenheit gegeben werden wird. Die Anordnung der Beiträge ist unter den Gesichtspunkten der Zeitalter und der Wissenszweige erfolgt; Sach- und Namenverzeichnis ist erfreulicherweise beigefügt worden.

Bei dieser Gelegenheit ist zu betonen, daß der Geschichte der Chemie heute ganz besonders gerade mit derartigen Quellenuntersuchungen, wie sie uns Herr v. L. bietet, gedient ist, weit mehr, als häufig mit mehr oder weniger umfangreichen geschichtlich-chemischen Schriften, allgemeinen Inhalts und aus sekundären Quellen.

Ich kann zwar nicht verhehlen, daß zuweilen gewiegte philologische Hilfe den Wert der Abhandlungen bedeutend gesteigert hätte, indes ist der Fortschritt, den die Geschichte der Naturwissenschaften durch die Arbeiten des Herrn v. L. erhalten hat, immerhin ein bedeutender. Das Buch enthält für den Chemiker jeden Sondergebietes außerordentlich viel des Lehrreichen und Wissenswerten und bildet eine Zierde unserer geschichtlich-chemisch-naturwissenschaftlichen Literatur.

Wenn man bedenkt, welche Anforderungen die Leitung der großen Haller Zuckerraffinerie an den Verf. stellt, so reden seine geschichtlich-wissenschaftlichen Arbeiten eine um so deutlichere Sprache von seinem bewunderungswerten Fleiße, großen Können und ernsten Interesse. Möge es ihm noch lange vergönnt sein, auch weiterhin die staatlich leider vernachlässigte Geschichte der Chemie und verwandten Gebiete zu fördern! *Paul Diergart.*

Bibliothèque technologique. La Céramique industrielle. Chimie-Technologie par Albert Granger. Volume in 8 de X—644 pages, avec 179 figures. Librairie Gauthier-Villars, Paris 1905. cartonné: 17 Fcs.

Wir haben auf dem Gebiete der keramischen Industrie Mangel an modernen Büchern. Um so freudiger dürfen wir das Werk von Granger willkommen heißen. Der Verf. ist Professeur de Chimie et de Technologie céramique à l'École d'Application de la Manufacture Nationale de Sèvres, und so kann der Leser von vornherein annehmen, daß er sich bei der Lektüre einem erfahrenen und berufenen Führer anvertraut. Und in der Tat spricht aus jeder Seite des ganz vortrefflich geschriebenen Buches die reiche technische und wissenschaftliche Erfahrung des Verf. Mir scheint, daß gerade in dem richtig abgewogenen Verhältnis zwischen Wissenschaft und Technik ein besonderes Verdienst des Buches liegt. Bei aller Hochachtung für wissenschaftliche Forschungen und ihre Resultate verkennt der Verf. nicht, wie schwer sie sich oft in der Industrie fruchtbar machen lassen, weil die Bedingungen der Technik von denen das Laboratoriums

Digitized by Google

zu weit abweichen. Es ist für das Buch von großem Nutzen gewesen, daß der Verf. als Lehrer sich die enge Fühlung mit der Technik bewahrt hat; auch von nicht französischen Fabriken kennt er offenbar eine große Anzahl aus eigener Anschauung.

Das Buch gibt zunächst in 9 Kapiteln das allen Zweigen der keramischen Industrie Gemeinsame wieder. Es werden die Rohmaterialien, ihre Verarbeitung, die Darstellung der Massen, das Formen, Trocknen und Brennen, die Herstellung der Glasuren und das Glasieren beschrieben. Bei der Behandlung der chemischen Analyse (im 3. Kapitel) werden die üblichen analytischen Kenntnisse vorausgesetzt; der Verf. geht nur auf die besonderen Verhältnisse bei der Analyse keramischer Produkte und Rohstoffe ein[1]). In den Kapiteln 10—14 werden dann die einzelnen Zweige der keramischen Industrie behandelt: die Tonwaren („terres cuites": Ziegel, Fliesen, Tonröhren, Bauterrakotten, Terrakotten), die feuerfesten Produkte, die Fayence, das Steingut, das Steinzeug und das Porzellan. Es folgt ein Abschnitt über die Dekoration keramischer Produkte. Eine kurze Übersicht über die Produktion der einzelnen Länder beschließt das Buch. Sehr willkommen wird vielen Lesern ein kurzes Vokabularium sein, das die keramischen Fachausdrücke in drei Sprachen (deutsch-französisch-englisch) zusammenstellt und in den meisten Fällen aushilft, wo die gewöhnlichen Wörterbücher regelmäßig im Stiche lassen. Ganz vorzüglich ist auch die für die Einteilung des Buches maßgebende Klassifikation der keramischen Produkte in der Einleitung.

Bei der Besprechung der Zusammensetzung der Tone wird — meines Wissens zum ersten Male in einem Handbuch — mit Bestimmtheit darauf hingewiesen, daß der alkaliführende Bestandteil der Tone wahrscheinlich Glimmer[2]) und nicht Feldspat ist, für dessen Vorhandensein im Ton noch niemals ein Beweis geliefert ist. Auch in dem technischen Teil hat der Verf. das Neue berücksichtigt: so wird z. B. auf Seite 384 f. das im vorigen Jahre von Weber veröffentlichte Verfahren zum Gießen von Glashäfen besprochen[3]).

Die Fülle des Stoffes hat den Verf. nirgends verleitet, oberflächlich zu werden; das Wesentliche ist überall geschickt herausgehoben, und zu weiteren Spezialstudien findet der Leser in zahlreichen Literaturnachweisen Anregung. So schließt sich das Buch von Granger würdig an die stattliche Reihe wissenschaftlicher Arbeiten, die aus Sèvres hervorgegangen sind. Von der Manufacture Nationale sagt der Verf.: „Son souci de faire bien et son indépendance au point de vue commercial lui permettent de faire les sacrifices nécessaires à une bonne exécution". Das lesen wir fast mit einem Gefühl des Neides. *Sieverts.*

[1]) Bei der Prüfung des Siliciumdioxyds auf Reinheit durch Flußsäure (S. 76) ist der Zusatz von Schwefelsäure unerläßlich, wenn das Titan im Rückstand bleiben soll. — Die Fällung des Kaliumsulfats (S. 79) durch Platinchlorwasserstoffsäure führt bei Gegenwart von Natriumsulfat nicht zu genauen Resultaten (vgl. Claßen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie I, 842).

[2]) Vgl. z. B. M. G. Vogt, Bll. soc. d'encour. 1900, Avril.

[3]) Sprechsaal **38**, 123 (1905); ref. diese Z. **18**, 911 (1905).

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 18./6. 1906.

4d. M. 25 182. Zündvorrichtung für **Invertgasglühlichtbrenner.** Dr. O. Mannesmann, Remscheid-Bliedinghausen. 23./3. 1904.

4d. R. 21 571. **Gasanzünder** mit als Handgriff ausgebildetem Brennstoffbehälter. G. Rensch, Halle a. S. 28./8. 1905.

8a. St. 9998. Vorrichtung zum **Breitbleichen** von Stoffen in einem Arbeitsgange. R. Starek, Braunau, Böhmen. 10./1. 1906.

8n. R. 21 348. Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter **Küpenfarbstoffen** auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen. P. Ribbert, Hünenpforte bei Hohenlimburg. 5./7. 1905.

10a. H. 34 968. Verfahren zur **Abkühlung** der nach Patent 161 952 erzeugten **Gase.** Zus. z. Pat. 161 952. O. Hörenz, Dresden. 17./3. 1905.

12a. G. 22 767. Vorrichtung zum **Verdampfen** insbesondere von stark schäumenden Flüssigkeiten. D. Grove, Berlin. 17./3. 1906.

12o. C. 13 315. Verfahren zur Darstellung von **Weinstein** aus calciumtartrathaltigem Material. The California Products Company, Neu-York. 16./1. 1905.

12o. E. 10 755. Verfahren zur Gewinnung von **Fuselöl** und dessen Bestandteilen. Dr. F. Ehrlich, Berlin. 31./3. 1905.

12o. F. 20 413. Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem **Formaldehyd** aus polymerisiertem Formaldehyd. (By). 12./7. 1905.

12o. K. 30 152. Verfahren zur Darstellung von **Acetylsalicylamid** aus Salicylamid durch Acetylieren. (Kalle). 11./8. 1905.

12p. B. 40 953. Verfahren zur Darstellung von **Halogenindigweiß** und dessen Homologen. (B). 20./9. 1905.

12p. B. 41 310. Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen **Jodwismuteiweißpräparates.** Dr. A. Busch, Braunschweig. 31./10. 1905.

12p. R. 20 631. Verfahren zur Herstellung von in Pepsinsalzsäure unlöslichen Verbindungen der **Gallensäuren** mit **Eiweißkörpern.** J. D. Riedel, A.-G., Berlin. 13./1. 1905.

12q. K. 29 895. Verfahren zur Darstellung von **2-Naphtylamin-3, 6, 8-trisulfosäure.** (Kalle). 6./7. 1905.

22a. F. 20 799. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden **Diazofarbstoffen.** (By). 23./10. 1905.

22b. F. 19 833. Verfahren zur Darstellung eines violetten **Säurefarbstoffs** der **Anthracenreihe.** (By). 17./2. 1905.

22e. K. 29 947 u. 29 948. Verfahren zur Darstellung von roten **Farbstoffen.** Zus. z. Anm. K. 29 848. (Kalle). 15./7. 1905.

26d. R. 21 152. Verteilungsventil für **Gasreinigungsanlagen** mit einem festen Gehäuse, von dem im Kreise angeordnete Stutzen paarweise zu den einzelnen Reinigerkammern führen, und einem inneren, drehbaren, die Verbindung zwischen dem Gaszu- und dem Gasabzugsrohr und den Reinigerkammern vermittelnden, durch radiale Scheidewände unterteilten Ge-

Digitized by Google

Klasse:

häuse. Th. Redman, Bolton, Grafsch. York, Engl. 16./5. 1905.

31*a*. K. 29 819. **Schmelzofen** mit Ölfeuerung und zwei oder mehreren, abwechselnd als Schmelz- oder Vorwärmraum dienenden Kammern. A. Koch, Hannover-List. 27./6. 1905.

31*c*. K. 31 619. Modellplatte und Formkasten zum **Formen** und **Gießen** von Gußstücken mit teilweise harter Oberfläche. Kölner Eisenwerk u. Rheinische Apparate-Bau-Anstalt, G. m. b. H. Brühl, Bez. Köln. 19./3. 1906.

34*l*. H. 37 444. Selbsttätiger **Ausgußverschluß** für Kannen mit leicht entzündbarem Inhalt. Zusatz z. Anm. H. 36 154. C. Heintz, Oberursel i. T. 19./3. 1906.

39*a*. E. 10 253. Einrichtung zum **Beheizen** und Zusammenpressen mehrteiliger Formen, Pressen, Heiz- und ähnlicher Vorrichtungen, die mittels elektrischen Stromes beheizt werden. Electric Moulding and Heating Company, Neu-York. 26./8. 1904.

39*a*. J. 7923. Vorrichtung zur Herstellung von **Schläuchen** aus gummi- oder leimartigen Massen, bestehend aus einer großen Anzahl zwischen zwei Platten befindlicher Drähte, an die die Masse beim Eintauchen sich ansetzt, während zum Abziehen der so gebildeten Schläuche nach dem Erstarren der Masse eine Abstoßscheibe dient. B. Jirotka, Berlin. 15./6. 1904.

39*b*. St. 9539. Verfahren zur Herstellung eines **Fischbeinersatzes** aus Kautschuk. L. Stern, Eschwege. 10./7. 1905.

43*b*. S. 21 855. Selbstkassierende **Schankvorrichtung** für verschiedenartige, beliebig auszuwählende Getränke bzw. Getränkegemische. H. Santen, Köln-Ehrenfeld. 6./11. 1905.

53*c*. G. 20 094. Verfahren zur Herstellung **eihaltiger,** nicht ranzig werdender **Präparate.** Universal Milk Powder Company, Limited, London. 30./6. 1904.

78*c*. B. 37 025. Verfahren und Einrichtung zum Pressen von **Schießbaumwollblöcken.** G. W. Bell, Suffolk, Engl. 23./4. 1904.

78*e*. K. 30 301. Vorrichtung zum gefahrlosen Entzünden von **Zündschnuren.** K. Krause, Hermsdorf bei Breslau. 8./9. 1905.

81*e*. M. 27 755. Behälter für unter Gasdruck stehende, insbesondere **feuergefährliche Flüssigkeiten.** C. Martini und H. Hüneke, Hannover. 28./6. 1905.

85*a*. H. 34 136. Abdichtungsvorrichtung für die Gas- und Wasserzu- und Ableitungskanäle in Apparaten zur Herstelluug **kohlensäurehaltiger Wässer.** G. Higginson, London. 11./11. 1904.

89*e*. G. 21 162. Einführvorrichtung für **Koch-** und **Kristallisationsgefäße.** A. Gräntzdörffer, Magdeburg. 3./4. 1905.

Reichsanzeiger vom 21./6. 1906.

12*i*. C. 12 560. Verfahren zur Darstellung fester **Hydrosulfite.** (Heyden). 9./3. 1904.

12*i*. F. 21 445. Verfahren zur Herstellung reinen **Wasserstoffes** aus Wassergas. Zus. z. Anm. F. 20 955. Dr. A. Frank, Charlottenburg. 7./3. 1906.

12*m*. Sch. 23 018. Verfahren zur Herstellung von **Erdalkalihydroxyd.** H. Schulze, Bernburg. 5./12. 1904.

17*g*. P. 14 729. Vorrichtung zur **Verflüssigung** von **Gasen.** R. P. Pictet, Wilmersdorf bei Berlin. 12./12. 1902.

Klasse:

22*a*. F. 21 012. Verfahren zur Darstellung von **o-Oxymonoazofarbstoffen.** Zus. z. Anm. F. 20 399. (M). 9./12. 1905.

26*b*. M. 28 557. Einrichtung zur Verhütung der Bildung von Acetylenkupfer an **Acetylenentwicklern** aus Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen W. Melentjeff, Moskau. 5./1. 1905.

39*b*. N. 7453. Verfahren zum Regenerieren von **Gummiabfällen** aller Art. J. Neilson, Hannover-Linden. 6./9. 1904.

40*b*. S. 21 639. **Metallegierung** für Lager. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 22./9. 1905.

40*c*. D. 15 291. Verfahren zur Reduktion der schwefel-, arsen- oder antimonhaltigen **Metallerze** auf **elektrolytischem** Wege durch naszierenden Wasserstoff auf der durch Erz bedeckten Kathode. N. H. M. Dekker, Paris. 29./10. 1904.

57*d*. St. 9332. Verfahren zur Herstellung von **Druckformen** und **Bildern** in durch zersetztes Chromat härtbaren Schichten, durch Kontakt mit aus Metallen bestehenden, durch Belichtung entstandenen Bildern. Zus. z. Patent 161 386. Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Steglitz bei Berlin. 26./1. 1905.

80*a*. H. 33 427. Kollergang für **Mörtelmassen.** C. Haudry-Roufosse, Seraing, Belgien. 20./7. 1904.

Eingetragene Wortzeichen.

Albanit für mineralische Rohprodukte, Lacke und Firnisse. Gebrüder Meyer, Eßlingen a. N.

Anglo-Teuton für englische Weiß- und Schwarzbleche. Fa. Herm. Holm, Hamburg.

Avanti, Radium für Petroleum und Petroleumprodukte. „Favorit", Petroleumkannengeschäft, G. m. b. H., Hannover.

Antirusia für Mineralschmieröle. Ernst Schliemanns Ölwerke, G. m. b. H., Hamburg.

Carnovin für Blutstärkungsmittel. J. Lückert, Winzenheim, Oberelsaß.

Cultura für Margarine. Wahnschaffe & Co., G. m. b. H., Cleve.

Demetrin für Arzneimittel. Dr. A. Horowitz, Berlin.

Fract-op für chemisch-technische Präparate und Futtermittel. H. Musche, Magdeburg.

Ferkelin für Futtermittel. Hohenlohesche Nährmittelfabrik A.-G., Kassel.

Geck für chemisch-technische Präparate usw. Aug. Luhn & Co., G. m. b. H., Barmen.

Hollandia für chemisch-technische Präparate usw. Fa. Rud. Herrmann, Berlin.

Hansa für Präparate für Butter- und Käsefabrikation usw. H. Beerend & Co., G. m. b. H., Bremen.

Kardinalstahl für Stahl. Fa. Felix Bischoff, Duisburg a. Rh.

Kaumacit für Brennmaterial. Wesselner Koks- und Kaumacitwerke Dr. Auspitzer, Wesseln, Bez. Außig.

Kösters Selleriesalz für Selleriesalz. L. Köster, Leipzig.

Mentussil für pharmazeutische Präparate. Sicco med. chem. Institut, F. G. Sauer, G. m. b. H., Berlin.

Molkose für diätetische Nährpräparate usw. Dr. A. Beddies, Berlin.

Oliotine für flüssigen Trockner für Lacke und Farben. Ingham, Clark & Co., Ltd., London.

Digitized by Google

Rhusolin für Lacke, Firnisse und Lackpräparate. Traine & Hauff, Mainz.

Richelieu für chemisch-technische, pharmazeutische und kosmetische Präparate usw. Fa. Carl Erich Weltz, Hamburg.

Simplon für Chemikalien für photographische Zwecke. Dr. I. H. Smith & Co., Wollishofen-Zürich.

Spicolit für Ölpräparate, besonders für Industrie und Bodenbesprengung. Jul. Ripper & J. Ehrenfeld, Wien.

Teddy, Zapfenstreich für chemische und chemisch-technische Produkte usw. Amerikanisch-Chemische Fabrik, Dr. Nissel & Schajewitsch, G. m. b. H., Berlin.

Trilyt für chemische Präparate für galvanische Zwecke. (Schering).

W. Haldenwangers „Sanitäts" Porcelain. für Porzellanwaren aller Art. Fa. W. Haldenwanger, Charlottenburg.

Patentliste des Auslandes.

Apparat zur Beförderung der **Absorption** oder **Lösung** löslicher Substanzen durch Flüssigkeiten, namentlich für die Reinigung von Leucht- und anderen Gasen. Clark. Engl. 11 776/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Aceton.** Pagès, Canus & Cie., Paris. Belg. 191 133. (Ert. 17./4.)

Herstellung von **Alkalicarbonaten.** J. G. Behrens, Bremen. Belg. 191 176. (Ert. 17./4.)

Carburierter **Alkohol** als Ersatz von Petroleum. F. de Mare, Brüssel. Belg. 190 994. Zusatz zu 190 912. (Ert. 17./4.)

Abscheidung von **Aluminiumsulfat** und Kaliumsulfat aus Lösungen von der Einwirkung von sauren Alkalisulfaten oder Schwefelsäure auf Tonerdealkalisilikate. A. Pezzolato und M. de Félice. Frankr. 364 265. (Ert. 22.—29./5.)

Abscheidung von **Aluminiumsulfat** und Kaliumsulfat aus Tonerde und Kaliummineralien. Dieselben. Belg. 190 735. (Ert. 17./4.)

Herstellung von **Ammoniak.** H. C. Woltereck. Frankr. Zus. 6047/345 399. (Ert. 22.—29./5.)

Synthetisches Verfahren zur Herstellung von **Ammoniak,** Ammoniumsulfat, anderen Ammoniaksalzen und Alkalinitraten. A. Gorianioff, Brüssel. Belg. 191 060. (Ert. 17./4.)

Farbstoffe der **Anthracenreihe.** (By). Frankr. 364 219. (Ert. 22.—29./5.)

Apparat für **Auslaugverfahren.** Constans. Engl. 20 941/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Azofarbstoffen.** (Griesheim-Elektron). Engl. 6189/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Backpulver.** Sprason. Engl. 15 607/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Chemische Behandlung von **Baumwollgeweben** zur Erhöhung ihrer Festigkeit und dauerhaften Färbung. P. Beresin, St. Petersburg. Belg. 190 989. (Ert. 17./4.)

Bleichverfahren. E. Ringenbach, Remiremont (Frankreich). Belg. 191 272. (Ert. 17./4.)

Herstellung von **borsaurer Wolle.** Bottomley. Engl. 1296/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Destillationsapparat. M. Artaud. Frankr. 364 130. (Ert. 22.—29./5.)

Apparat zum **Destillieren** von **Wasser** nach dem Mehrfacheffektsystem. American Water Puryfying Co. Engl. 16 177/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Dialkylbarbitursäuren.** W. Traube, Berlin. Amer. 822 165. (Veröffentl. 29./5.)

Herstellung von **Düngemitteln.** V. D. Steyaert. Frankr. 364 272. (Ert. 22.—29./5.)

Neuerungen in der **elektrolytischen** Herstellung von **Salzen** der Halogensauerstoffsäuren. Deutsche Solvay-Werke, A.-G. Frankr. Zus. 6049/362 737. (Ert. 22.—29./5.)

Verfahren zur Vermehrung des **elektrischen Widerstandes** von Metallen, besonders zur Herstellung von Glühfäden. H. Kuzel, Baden bei Wien. Belg. 191 335. (Ert. 17./4.)

Elektrolytische Zelle. G. A. Gabriel, Neu-York. Amer. 822 109. Übertr. Bleach & Caustic Process Company. (Veröffentl. 29./5.)

Behandeln von **Erzen.** J. O. Handy, Pittsburg, Pa. Amer. 821 637. (Veröffentl. 29./5.)

Verfahren zur schnellen **Extraktion** von **Jod** aus Jodverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten. Société Française la Norgine. Frankr. 361 499. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung eines neuen **Farbstoffes** der Triphenylmethanreihe. (A). Engl. 22 021/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Behandlung **fetter** Öle zur Gewinnung einer gummiartigen Masse. Société Rocca, Tassy et de Roux. Frankr. 364 368. (Ert. 22.—29./5.)

Filtrationsapparat. H. Bolze. Frankr. 364 254. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung von **Formaldehyd,** Ameisensäure, Methylalkohol und ihren Derivaten. D. Lance und Frau E. G. Elworthy, Paris. Belg. 191 037. (Ert. 17./4.)

Gaserzeuger. Wilson. Engl. 12 563/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von glänzenden **Fäden,** Bändern und Streifen aus Viskose. Müller. Engl. 10 094/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung eines rauchschwachen **Geschützpulvers.** G. Robrecht, Berlin. Belg. 191 301. (Ert. 17./4.)

Herstellung von **Gas.** F. Dannert, Berlin. Amer. 821 928. Übertr. J. A. Hutmacher. (Veröffentl. 29./5.)

Pulverisieren von **Hochofenschlacke.** H. Colloseus, Berlin. Amer. 821 609. (Veröffentl. 29./5.)

Chemisches **Imprägnieren** von **Holz** und Textilfasern. Hasselmann. Engl. 11 294/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Jodfetten.** (Heyden). Engl. 3132/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Synthetische Herstellung von **Kampfer.** O. L. A. Dubosc, Rouen. Belg. 191 275. (Ert. 17./4.)

Apparat zur Gewinnung von **carburiertem Sauerstoff.** Frau E. Taix geb. Bohn, Paris. Belg. 190 985. (Ert. 17./4.)

Kaseinlösung und Verfahren zur Herstellung derselben. H. V. Dunham, Bellows Falls, Vt. Amer. 821 620. Übertr. Casein Company of America. (Veröffentl. 29./5.)

Reinigen von **Kautschuk.** F. C. Hood, Brookline, Mass. Amer. 821 717. (Veröffentl. 29./5.)

Verfahren und Apparat zur **Konzentration** von **Flüssigkeiten.** Kestner. Engl. 12 502/1906. (Veröffentl 21./6.)

Herstellung künstlicher, farbloser, metallfreier **Fäden** mit Hilfe von Kupferoxydzellulose. A. Droste, München. Belg. 191 200. (Ert. 17./4.)

Herstellung von künstlichem **Marmor.** G. B. Numann, Winschoten (Holland). Belg. 190 990. (Ert. 17./4.)

Digitized by Google

Herstellung von künstlichem **Marmor**. O. Bauwens, Gand. Belg. 190 985. (Ert. 17./4.)

Herstellung konzentrierter Lösungen für die Herstellung **künstlicher Seide**. J. Foltzer, Wilsele lez-Louvain. Belg. 189 918. (Ert. 17./4.)

Herstellung **künstlicher Seide**. G. Ragot, Creil. Belg. 191 206. Zus. zu 185 671. (Ert. 17./4.)

Herstellung echter **Lacke**. (A). Frankr. 361 506. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung von **Leim**. Sadikoff. Engl. 4570/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von lichtechtem **Lithopon**. W. Ostwald, Leipzig. Belg. 191 070. (Ert. 17./4.)

Herstellung von in Wasser, Fetten und Ölen **löslichen Produkten** aus den Salzen höherer Fettsäuren und Säuren der Ölsäurereihen mit organischen Farbstoffen. (M). Engl. 10 079/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Erzeugung marmorierter Effekte auf **Glas**, Porzellan und dgl. Bundy. Engl. 22 335/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Metallglühfäden** für elektrische Lampen. J. Lux, Wien. Belg. 191 136 und 191 137. (Ert. 17./4.)

Herstellung von **Metallhäutchen** oder **-flocken**. Th. A. Edison. Amer. 821 626—821 628. Übertr. Edison Storage Battery Company, West Orange, N. J. (Veröffentl. 29./5.)

Metallurgischer Ofen. I. L. Roberts, Neu-York. Amer. 821 830. Übertr. J. T. Morehead. (Veröffentl. 29./5.)

Herstellung einer **Milcheiweißemulsion**. J. P. Baertsch, Mainz. Belg. 191 295. (Ert. 17./4.)

Herstellung neuer **Nitroalphylacidylamidonaphtolsulfosäuren**, Nitroalphylamidoacidylamidonaphtolsulfosäuren, Amidoalphylacidylamidonaphtolsulfosäuren oder Amidoalphylamidoacidylamidonaphtolsulfosäure und neuer Azofarbstoffe aus denselben. Ges. für chem. Industrie, Basel. Engl. 12 421/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Verfahren zur Herstellung von schwer gefrierbaren **Nitroglycerinsprengstoffen**. C. Claessen, Berlin. Belg. 191 226. (Ert. 17./4.)

Herstellung von löslichem, trockenem und neutralem **Norgin**. Société Française la Norgine. Frankr. 361 498. (Ert. 22.—29./5.)

Ofen. Adams & Cannon. Engl. 8440A. 1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung neuer, **pharmazeutischer** Verbindungen. (By). Engl. 25 571/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Photographischer Druck. Manly. Engl. 17 007/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Radiumfläche. H. Lieber, Neu-York. Amer. 821 655. (Veröffentl. 29./5.)

Reinigen von **Füllmassen**. Sirup oder unreinen Lösungen. Weinrich. Engl. 11 838/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Reinigen von **Metallflächen**. Th. A. Edison Amer. 821 622. (Veröffentl. 29./5.)

Reinigen von **Zuckersäften** mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Société civile des Brevets du Docteur Schoonjans, Anderlecht. Belg. 191 097. Zusatz zu 185 359. (Ert. 17./4.)

Reproduktion eines **Musters** auf Holz, zur Nachahmung eingelegter Arbeit. Pecile frères. Frankr. 364 127. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung von **Roßhaar**. J. Vermeesch. Belgien 190 977. (Ert. 17./4.)

Füllapparat für **Sammlerbatterien**. Th. A. Edison. Amer. 821 623. Übertr. Edison Storage Battery Company, West Orange, N. J. (Veröffentl. 29./5.)

Sammlerbatterien. Stebbins. Engl. 26 876/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Sauerstoff** durch Zersetzung sauerstoffhaltiger Salze. C. F. Jaubert. Engl. 12 246/1906. (Veröffentl. 21./6.) und Frankr. Zus. 5735/350 377. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung von **Sauerstoffbriketts**. Derselbe. Engl. 12 262/1906. (Veröffentl. 21./6.)

Neuerungen bei der Herstellung von **Schwefelblumen**. J. Lagache. Frankr. 364 279. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung gelber **Schwefelfarbstoffe**. (A). Frankr. 361 502. (Ert. 22.—29./5.)

Konzentration von **Schwefelsäure**. Gaillard. Engl. 23 841/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Herstellung von **Superoxydverbindungen**. Kirchhoff & Neirath. Frankr. 364 249. (Ert. 22.—29./5.)

Herstellung von **Stahl**. J. W. Spencer, Neu-York. Amer. 822 082. (Veröffentl. 29./5.)

Behandlung von **Stahl**. Taylor & Mudford. Engl. 15 809/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Behandlung von **Tabak**. A. C. Bedortha und G. Q. Bedortha, Windsor, Conn. Amer. 821 919. (Veröffentl. 29./5.)

Terpentinretorte. D. M. Ross und F. T. Edwards, Fletscher, Ga. Amer. 821 887. (Veröffentl. 29./5.)

Vakuumverdampfapparat. Jürgens. Engl. 18 130/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Apparat zum teilweisen **Verkoken** von **Torf** und ähnlichem stark wasserhaltigen Brennmaterial. Oberbayerische Kokswerke und Fabrik chemischer Produkte, A.-G. Engl. 5503/1906. (Veröffentl. 14./6.)

Neuerungen im Verspinnen von **Viskose**. Société Française de la Viscose, Paris. Belg. 191 178. (Ert. 17./4.)

Apparat zur Herstellung von **Wasserstoffgas**. B. Geisenberger. Frankr. 361 492. (Ert. 16.—21./5.)

Verbessern der **Weine** vor der Gärung. E. A. Barbet. Frankr. 361 483. (Ert. 16.—21./5.)

Herstellung von **Zelluloselösungen** für die Fabrikation künstlicher, seideähnlicher Fäden. E. W. Friedrich. Frankr. 364 066. (Ert. 16.—21./5.)

Zentrifugalseparatoren. Aktiebolaget Separator. Engl. 10 874/1905. (Veröffentl. 21./6.)

Zersetzung von **Ölen** und ähnlichen organischen Körpern. E. T. B. Simpson, Walton (England). Belg. 191 068. (Ert. 17./4.)

Extraktion von **Zinkoxyd** als Malfarbe. E. Varlez, Ixelles. Belg. 191 246. Zus. zu 186 345. (Ert. 17./4.)

Herstellung von **Zündhölzern**. E. Pohl, Zanow. Belg. 191 134. (Ert. 17./4.)

Berichtigungen: Auf S. 1079 r. Sp., Z. 35 v. o. muß es statt Artanmischung Autanmischung heißen Auf S. 1164 l. Sp., Z. 6 v. o. muß es statt Jaenicke Jaenecke heißen.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Verantwortlicher Redakteur Prof. Dr. B. Rassow.
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google